

## Apparate.

**J. Hudig** und **M. J. van't Kruijs**, *Ein Apparat zum Abmessen bestimmter Flüssigkeitsmengen.* Der App. soll zum Transport ätzender Substanzen aus einer Vorratsflasche in kleinere Gefäße dienen. Zu diesem Zweck wird die Fl. aus der Vorratsflasche mittels einer Wasserstrahlpumpe in ein nahezu horizontal liegendes Glasrohr hineingesaugt; letzteres trägt mehrere durch Glashahn verschließbare Ansatzstücke von bestimmter Kapazität, aus denen die Fl. abgelassen wird. (Chemisch Weekblad 7. 879—82. 8/10. Groningen.)  
HENLE.

**Arthur Stähler**, *Elektrischer Rührapparat für präparative und elektroanalytische Zwecke.* Der App. wird nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Er ist billig im Betriebe und gestattet geräuschloses, gleichmäßiges Rühren bei beliebig einzustellender Umdrehungszahl des Rührers. Der App. ist nach Vfs. Angaben von der Firma Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N, Scharnhorststraße 22, hergestellt. (Chem.-Ztg. 34. 1081. 11/10.)  
RÜHLE.

**E. Rupp**, *Über eine pharmazeutisch-analytische Wage.* Vf. empfiehlt für pharmazeutisch-analytische Zwecke eine Wage, bei der der Nullpunkt der Reiterteilung sich über einer Endschneide befindet, und der Wagenbalken bis zur anderen Endschneide gleichmäßig bis 100 durchgeteilt ist. Die einzelnen Teilstriche liegen so weit auseinander, daß ein jeder zu einer keilförmigen Kerbe ausgeschnitten werden kann. Ein 0,1 g schwerer Reiter wiegt die Zenti- und Milligramme genau ab, so daß von Gewichten nur die handlichen Formen der Vollgramme und Dezigramme gebraucht werden. Die im Original abgebildete Wage aus Aluminium wird durch die Präzisionswerke der Gebr. BOSCH, Jungingen-Hohenzollern, angefertigt. (Apoth.-Ztg. 25. 795. 12/10. Königsberg.)  
ALEFELD.

**A. v. Lebedew**, *Über Ultrafiltration.* Angaben zur Benutzung des BECHHOLD'schen Filtrierapparates vgl. BURIAN (Zentralblatt f. Physiol. 23. 767; C. 1910. I. 981). (Zentralblatt f. Physiol. 24. 511—13. 3/9. [11/8.])  
GUGGENHEIM.

**Augustus Trowbridge**, *Vakuumspektrometer.* Der Vf. beschreibt eine neue Form eines Vakuumspektrometers, welches sich für Messungen im Ultrarot wie im Ultraviolett eignet. In ersterem Falle dient als Indicator das Bolometer oder die Thermosäule, im letzteren Falle eine photographische Platte. (Philos. Magazine [6] 20. 768—70. Oktober.)  
SACKUR.

**G. W. C. Kaye**, *Die Ausdehnung und thermische Nachwirkung von geschmolzenem Quarz.* Geschmolzener Quarz hat bekanntlich einen außerordentlich kleinen Ausdehnungskoeffizienten. Der Vf. stellt alle bisher gefundenen Werte für den Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen, auch extremen Temp. zusammen u. gibt die sicheren Werte durch eine Kurve wieder. Dabei ergibt sich, wie schon be-

kennt, die Existenz von 2 Umwandlungspunkten. Oberhalb 1000° tritt Entglasung und Tridymitbildung ein, bei -80° nimmt die D. mit abnehmender Temp. ab. Diese Erscheinung hat keine Analogie in der Ausdehnungskurve von kristallinischem Quarz. Bei 500° durchläuft der Ausdehnungskoeffizient ein wenig ausgeprägtes Maximum. Dasselbe kann nicht durch thermische Nachwirkungen erklärt werden. Denn sehr genaue Verss. über die thermische Nachwirkung, die zwischen 0 und 1000° ausgeführt wurden, ergaben, daß diese noch kleiner ist als bei dem besten Jenaer Thermometerglas. Daher eignet sich geschmolzener Quarz zur Anfertigung von Normalmaßstäben. (Philos. Magazine [6] 20. 718—28. Okt. National Physical Lab. Teddington.) SACKUR.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. E. Mills**, *Molekularanziehung*. Die Abhandlung von SUTHERLAND (vergl. Philos. Magazine [6] 17. 657; C. 1909. II. 86) gibt dem Vf. Veranlassung, seine eigenen früheren Ergebnisse noch einmal zusammenzufassen und zu erläutern.

Die von SUTHERLAND diskutierte Gleichung:  $\lambda = \mu'(\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D})$ ,  $\lambda$  = Verdampfungswärme,  $d$  = Dichte der Fl.,  $D$  = Dichte des Dampfes ist vom Vf. an sehr vielen Fll. bestätigt worden. Ihre Ableitung beruht auf folgenden Hypothesen: Die molekulare Anziehung zwischen zwei Molekeln ist umgekehrt proportional der Wurzel ihres Abstandes, sie ist unabhängig von der Temp. und besitzt einen ganz bestimmten Wert. Sowohl im flüssigen wie im gasförmigen Aggregatzustand sind die Molekeln gleichmäßig verteilt. Es wird eingehend gezeigt, daß diese Hypothesen gerechtfertigt sind. (Philos. Magazine [6] 20. 629—35. Oktober. [7/6.] Camden. S. C.) SACKUR.

**William Sutherland**, *Die mechanischen Schwingungen der Atome*. Die neueren Messungen langer Wellen im Ultrarot (z. B. von RUBENS u. HOLLNAGEL, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 26; C. 1910. I. 796) haben zu Schwingungszahlen geführt, welche vermutlich gleiche Größenordnung haben mit den Schwingungen, die Atome u. Molekeln bei mechanischer Erregung ausführen, u. die sich nach vom Vf. früher entwickelten Grundsätzen berechnen lassen. Der Vf. führt nach einer im Referat nicht wiederzugebenden Methode diese Rechnung für die Alkalimetalle und die Halogene aus und erhält durch Addition Wellenlängenwerte für einige Salze, die ziemlich genau 8-mal so groß sind, wie die von RUBENS und HOLLNAGEL beobachteten Werte, sich also um genau 3 Oktaven von diesen unterscheiden. Demnach ist zu erwarten, das die Eigenschwingungen der Stoffe im Ultrarot in gewöhnlichen harmonischen Beziehungen stehen. (Philos. Magazine [6] 20. 657—60. Okt. [Juni.] Melbourne.) SACKUR.

**R. D. Kleeman**, *Die Kontinuitätsgleichung des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes*. (Vgl. S. 1179.) Der Vf. setzt seine Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen den Molekularkräften u. dem Binnendruck, den kritischen Größen, der Verdampfungswärme etc. fort und leitet eine Reihe von Gleichungen ab, die für eine große Zahl von Fll. bestätigt werden können. Die Einzelheiten der Berechnung können im Ref. nicht wiedergegeben werden. (Philos. Magazine [6] 20. 665—88. Okt. [2/6.] Cambridge.) SACKUR.

**Jean Perrin**, *Brownsche Bewegung und molekulare Größen*. (Ion 2. 257—69. — C. 1910. I. 1. 1770; II. 534.) LÖB.

**P. von Weimarn**, *Über eine einfache Methode, die Affinität zwischen Lösungsmittel und dem gelösten Stoff zu bestimmen*. Ist ein fester Stoff X II. in dem Lösungsmittel Y, dagegen unl. in dem Lösungsmittel Z, so wird er durch Zusatz von Z zu der Lsg. in Y abgeschieden. Bestimmt man für eine Reihe gleichkonz. Lsgg. der Stoffe  $X_1, X_2, X_3 \dots$  in Y die Volumina  $N_1, N_2, N_3 \dots$  von Z, die eine vollständige Fällung von  $X_1, X_2, X_3 \dots$  verursachen —, so werden die Zahlen  $N_1 : N_2 : N_3 : \dots$  dem Verhältnis der Affinitäten von  $X_1, X_2, X_3 \dots$  zu Y proportional sein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 646—47. 13/8. Petersburg. Berg-Inst.)  
V. ZAWIDZKI.

**P. von Weimarn**, *Die Theorie der Herstellung und der Stabilität kolloider Lösungen, I.* (Vgl. S. 269.) Das wesentliche der vom Vf. entwickelten Theorie der Herst. kolloider Lsgg. besteht in der Auffassung der Dispersionsmethoden (einfacher Peptisationen) als stark gehemmter Lösungsprozesse disperser Niederschläge, und der Kondensationsmethoden als stark gehemmter Prozesse der Krystallisation der Suspensioide und der Verflüssigung der Emulsoide. Über die Grundlagen dieser allgemeinen Theorie der Dispersionsmethoden wurde bereits auf S. 269 referiert. Nachzutragen wäre noch jenes, was Vf. über die Analogie zwischen echten und kolloiden Lösungen sagt: Für Gase mittlerer Konzentration gilt bekanntlich die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung  $(p + K_1)(V + K_2) = RT$ . Der gel. Zustand unterscheidet sich wesentlich vom gasförmigen durch das Vorhandensein der Attraktion zwischen den gel. Molekeln und den Molekeln des Dispersionsmittels, was durch die Krümmung der molekularen Trajektorien und durch Erhöhung des osmotischen Druckes im Osmometer um eine gewisse Größe im Verhältnis zum Gas zum Ausdruck gelangt. Dementsprechend lautet auch die Zustandsgleichung für Lsgg.:

$$(P + K_1' + K_2')(V + K_3') = RT,$$

wobei  $K_1' > 0, K_2' < 0$  u.  $K_3' < 0$  ist. Dieselbe Gleichung gilt auch für kolloide Lsgg., nur daß für dieselben  $K_1' = 0$  angenommen werden kann. (Kolloidchem. Beihefte **1**. 396—422. 25/7. Petersburg. Berg-Inst.)  
V. ZAWIDZKI.

**P. von Weimarn**, *Übersättigung und Unterkühlung als grundlegende Ursachen des dispersen Zustandes der Materie*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. will den Nachweis der *Allgemeinheit des kolloiden Zustandes der Materie* bereits im Jahre 1906 (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 263), auf Grund eines eingehenden Studiums der Krystallisationsprozesse swl. Stoffe erbracht haben. Die Ergebnisse jener Unterss. formulierte er folgendermaßen: Bei Doppelumsetzungen zwischen Lsgg., deren Konzentrationen und Gehalt an Molekeln des festen Körpers, die sich in einer Zeiteinheit in der Volumeinheit bilden, allmählich anwachsen —, ist eine allmähliche Änderung des Aussehens und des Baues des Nd. zu beobachten; dieses äußert sich zuerst durch langsame Verkleinerung der Krystalldimensionen bis zum mikrokristallinen Zustande, alsdann wird der Nd. amorph, wobei die Korngröße mit der Erhöhung der Konzentration kleiner wird, und endlich erhält man den gegebenen Körper, nachdem er alle Stadien der Klümpchen- und Flockenarten durchgemacht hat, in vollständig durchsichtiger Gallertform. — Anfänglich hatte Vf. die TAMMANNschen Anschauungen über die *Struktur amorpher Zustände* vertreten. Schon aber 1906 (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 624) ist er zu der Überzeugung gekommen, daß der sog. amorphe Zustand eine unmittelbare Fortsetzung des krystallinen Zustandes bildet, und daß die Teilchen amorpher Ndd. unregelmäßig begrenzte krystallinische Individuen darstellen, deren Dimensionen von dem Übersättigungsgrade der Lsgg. abhängig sind. *Kolloide Gallerten* faßte

er damals als übersättigte Lsgg. auf, die sich in einzelne krystallinische Teilchen des festen Stoffes nicht differenziert hatten. Im Falle des Eintritts einer derartigen Differenzierung müssen die Gallerten ebenfalls als unmittelbare Fortsetzung des krystallinischen Zustandes betrachtet werden. Die *grobzelligen Gallerten* sollen nach Vf. Konglomerate feinsten nah aneinander geordneter Kryställchen darstellen, deren Dimensionen im Grenzfall sich denjenigen der Molekeln nähern. Das Bestreben dieser Molekeln, sich zu Krystallen zu vereinigen, wird in Gallerten durch den außerordentlichen Widerstand paralytisiert, den die Bewegung der molekularen Komplexe zu überwinden hat. Zuletzt definiert Vf. die *Gläser* als Konglomerate unregelmäßig zerstreuter und gegenseitig verketteter winziger Kryställchen, die sich im Zustande einer langsamen Oberflächenumkrystallisation befinden.

Obige Definitionen stellen das Ergebnis einer eingehenden Analyse des Krystallisationsprozesses dar. Vf. ist nämlich der Meinung, daß man in dem *Krystallisationsprozeß* einer rasch unter ihren E. abgekühlten Fl. zwei verschiedene Phasen unterscheiden muß: während der ersten Phase (*der eigentliche Krystallisationsprozeß*) werden aus den einzelnen Molekeln sehr schnell sehr kleine vektoriale Komplexe gebildet; in der zweiten Phase werden diese Komplexe (Aggregate) langsam zu größeren Aggregaten vereinigt (*der Aggregationsprozeß*). Außerdem ist noch die sog. *Berührungskrystallisation* zu unterscheiden; sie wird durch die an den Berührungsstellen kleiner Krystalle wirkenden, molekularen Kohäsionskräfte bedingt und führt zur Vergrößerung der Korngröße disperser Systeme.

Der Krystallisationsprozeß ist im allgemeinen von der anfänglichen Kondensationsgeschwindigkeit der Molekeln zu Krystallen abhängig. Bei kleinen Geschwindigkeiten bilden sich nur vereinzelte molekulare Komplexe (Zentren), die nachher anwachsen. Mit Anwachsen der Kondensationsgeschwindigkeit der Molekeln, wächst auch die Zahl jener Zentren, u. bei sehr großen Geschwindigkeiten wird deren Zahl so außerordentlich groß, daß sie einander hindern, weiter zu wachsen. Bei großen Kondensationsgeschwindigkeiten werden nämlich die vektoriale Komplexe weniger beweglich, u. deshalb auch nimmt deren Wachstumsgeschwindigkeit zu sichtbaren Krystallen schnell ab. — Mit dem Anwachsen der B. des Nd., oder mit dem Anwachsen der Anfangsübersättigung der Lsgg. werden die Krystalle des Nd. immer kleiner und kleiner, bis man schließlich *grobzellige Gallerten* bekommt. Betrachtet unter einem Mikroskop, erscheinen diese Gallerten als Konglomerate von Tröpfchen (Zellen), die von zähflüssigen bis vollkommen festen Wänden (sackartig) umgeben sind. Diese Zellwände bestehen aber ihrerseits aus unzähliger Menge vieler kleiner krystallinischer Teilchen. Nur bei maximalen Anfangskonzentrationen der reagierenden Lsgg. erscheinen diese Zellwände ultramikrohomen; sie stellen Konglomerate von Ultramikro- u. Überultramikrokryställchen dar, die in einem zähen Reaktionsmedium eng aneinander geordnet sind.

An solchen *Wänden grobzelliger Gallerten des Calciumcarbonats* gelang es Vf., bei ultramikro- und mikroskopischer Beobachtung den Aggregationsprozeß vektorialer Molekularkomplexe zu beobachten. Im ersten Augenblicke ihrer Entstehung erschienen die Zellwände dieser Gallerten vollkommen wasserdurchsichtig und ultramikrohomen. Später trübten sie sich, wobei aber die Trübung um so später eintrat, je konzentrierter die reagierenden Lsgg. waren. Mittels des Ultramikroskops konnte festgestellt werden, daß die durchsichtigen Zellwände aus kleinsten festen, krystallinischen Teilchen bestanden. Während des Trübungsprozesses orientierten sich diese kleinsten Teilchen zu regelmäßigen Aggregaten, ebenen Sphärolyten und ähnlichen Gebilden (BÜTSCHLIS Globulite).

Wird eine einheitliche Fl. oder eine Lsg. plötzlich auf eine sehr niedrige Temp. (unterhalb ihres E.) abgekühlt, dann werden die Geschwindigkeiten der Bewegungen ihrer Molekeln sehr schnell abnehmen, dagegen die molekularen Kohäsions-

kräfte zunehmen. Die Fl. wird zu einem *festen Glase* erstarren, das ein Konglomerat feinsten Kryställchen darstellt. Sind die Kohäsionskräfte nicht groß, dann erscheint das Glas zähflüssig. Gläser stellen also Konglomerate ultramikroskopischer Kryställchen dar. Sie sind keinesfalls molekulardisperse Fl. mit unbedeutender Zahl von Krystallisationszentren, wie dies TAMMANN haben will. — Besondere Neigung zur B. von Gläsern beobachtet man bei Fl. mit niedrigen EE., wie z. B. bei den Grenzalkoholen. Für die krystallinische Beschaffenheit solcher Gläser sprechen unter anderem Unterss. von ABEGG und SEITZ (Ztschr. f. physik. Ch. 29. 242; C. 99. II. 242), die ergeben haben, daß die DEE. glasartiger und krystallinischer Stoffe nicht merklich voneinander verschieden sind. — Die Tendenz zur B. von Gläsern wird durch Kompliziertheit des molekularen Baues betreffender Stoffe, sowie durch deren Fähigkeit, in polymorphen Formen zu erscheinen, besonders befördert. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß beim plötzlichen Abkühlen solcher Stoffe gleichzeitig Molekularkomplexe verschiedener polymorpher Formen gebildet werden, die einander hindern, sich zu größeren Aggregaten zu vereinigen.

Die Fähigkeit disperser krystallinischer Systeme, vektoriale Kohäsionen zu zeigen, ändert sich mit ihrem Dispersitätsgrade, u. sie kann unter Umständen nur zur B. radial orientierter Aggregate führen. Derartige radial orientierte Systeme können verschiedene Konsistenz, von halbfest bis fest, aufweisen. Je nachdem die wirkenden Kohäsionskräfte mehr chemischer oder mehr physikalischer Natur sind, unterscheidet Vf. den *molekularen fl.-krystallinischen* u. den *aggregativen fl.-krystallinischen Zustand*, wobei der erste dieser Zustände komplizierten (polymorphen) Stoffen eigen ist. Dementsprechend werden auch zwei glasartige Zustände: der *molekular-glasartige* und der *aggregativ-glasartige* unterschieden, von denen der erste durch seine leichte Umkehrbarkeit gekennzeichnet ist. — Dies führt weiter zur Unterscheidung zweier Arten umkehrbarer kolloider Zustände: des *molekular-umkehrbaren* und des *aggregativ-umkehrbaren kolloiden Zustandes*, von denen der erste für komplizierte (polymorphe) Stoffe und Gemische charakteristisch ist. Außerdem existiert aber noch der *nicht umkehrbare kolloide Zustand*, der sich gewöhnlich dann ausbildet, wenn die disperse Phase eine minimale Löslichkeit in dem Reaktionsmedium aufweist.

Vf. will auf Grund der Analyse des Krystallisationsprozesses und der Eigenschaften fester-krystallinischer Stoffe im Zustande außerordentlicher Dispersität die Allgemeinheit folgender Zustände festgestellt haben: 1. des *nicht umkehrbaren kolloiden*, 2. des *umkehrbaren aggregativen kolloiden*, 3. des *aggregativen glasartigen* und 4. des *aggregativen fl.-krystallinischen Zustandes*. Es gibt viele Experimentalmethoden, diese Zustände zu realisieren, u. zwar: um einen gut krystallisierenden Stoff im umkehrbar-kolloiden Zustande zu erhalten, wird man ihn durch geeignete Rkk. in solchen Lösungsmitteln darzustellen versuchen, die ihn praktisch nicht auflösen. Bei kleinen Konzentrationen der reagierenden Komponenten werden Sole, bei sehr großen grobzellige Gallerten resultieren (Zustand 1. und 4.). Umgekehrt, wenn der betreffende Stoff in den umkehrbaren aggregativ-kolloiden Zustand (2.) übergeführt werden soll, dann wählt man als Reaktionsmedium Fl., die ihn reichlich auflösen, und kühlt die erhaltenen gesättigten Lsgg. rasch und stark ab. Es entstehen dann Gallerten, die bei raschem Erwärmen ohne sichtbare Krystallauscheidung in die Urlösung verwandelt werden. Schließlich wird der aggregativ-glasartige Zustand (3.) sehr leicht dann erhalten, wenn man einen möglichst kleinen Krystall des fraglichen Stoffes schmilzt und den fl. Tropfen rasch und stark abkühlt.

Da die Fähigkeit zur vektorialen Kohäsion und zum Zusammenwachsen eine Eigenschaft disperser krystallinischer Stoffe ist, die um so intensiver auftritt, je

größer der Dispersitätsgrad ist, so folgt daraus die Unmöglichkeit, einen festen Körper bis zu einem beliebigen Grade zu zerkleinern. Bei einer genügenden Zerkleinerung des dispersen festen Körpers wird eine willkürliche umgekehrte Kondensation desselben eintreten, wie dies bei der elektrischen Zerstäubung der Metalle der Fall ist. (Kolloidchem. Beihefte 1. 331—74. 20/5. Petersburg. Berginst.)  
v. ZAWIDZKI.

**R. Zsigmondy und R. Heyer**, *Über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse*. Verhalten verschiedener Membranen. Vff. bespannten drei Dialysatoren gleicher Gestalt u. Größe mit verschiedenen Membranen (Pergamentmembran, 0,15 mm; Fischblase, 0,02 mm; Kolloidummembran, 0,05 mm dick) u. untersuchten die Reinigung von kolloider Kieselsäure (aus Wasserglas und HCl). Die letztere geschah bei der Fischblase am schnellsten (nahezu ebenso schnell wie die Dialyse einer reinen NaCl-Lsg.), bei Pergament am langsamsten (3-mal langsamer); der Unterschied ist nicht so groß als man nach dem vorhandenen Dickenunterschied erwarten sollte. Kolloidum ist für Kieselsäure durchlässiger als die beiden anderen Membranen. Die Dialyse bei kontinuierlichem Wasserwechsel bot bei den gewöhnlichen Dialysatoren (das frische W. ist von oben zuzufießen, das verbrauchte von unten ablaufen zu lassen) gegenüber einem 2-stündigen Wasserwechsel keinen Vorteil.

Eine kolloide Lsg. wird um so schneller durch Dialyse gereinigt, je größer die dialysierende Membranfläche, je dünner die Membran und je größer der Konzentrationsunterschied zwischen Außen- und Innenflüssigkeit ist. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen haben Vff. einen neuen Dialysator (wegen seiner Form *Sternodialysator* genannt) konstruiert, welcher im wesentlichen aus einem flachen Hartgummiteller (25 cm Durchmesser) besteht mit Zulauf der Waschflüssigkeit von der Mitte des Tellers, 4 mm hohem mit Einkerbungen versehenen Rand und 4 mm hohen, sternförmigen, nicht ganz bis an den Rand reichenden Scheidewänden, auf welche die über einen 40 mm hohen Hartgummiring (von dem gleichen Durchmesser wie der Teller) gespannte Membran dicht aufgelegt wird (um das Abfließen der Waschflüssigkeit gleichmäßiger zu gestalten, werden in die Einkerbungen Fließpapierstreifen, die als Heber dienen, eingelegt).

*Chlorbestimmung in der kolloiden Kieselsäure*. Freie HCl läßt sich leicht neben  $\text{SiO}_2$  mit  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH unter Zusatz von Methylorange ( $\text{SiO}_2$  verursacht keine Farbenänderung von Methylorange) oder nach Neutralisation mit NaOH unter Zusatz von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  nach MOHR mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  (mittels einer in  $\frac{1}{100}$  cem geteilten Capillarpipette; den Farbumschlag beurteilt man am besten durch Vergleich mit der gleichen Menge einer Standardlsg. von dem gleichen  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Gehalt in einem Gefäß von der gleichen Form) titrierten. Nach dem letztgenannten Verf. lassen sich leicht ca. 0,004 mg Cl in 1 cem Fl. neben  $\text{SiO}_2$  nachweisen. Noch geringere Mengen Cl lassen sich in der kolloiden  $\text{SiO}_2$  durch Dest. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Beschreibung und Abbildung des Destillationsapp. s. im Original) und nephelometrischer Best. mittels  $\text{AgNO}_3$  nach RICHARDS (Amer. Chem. Journ. 31. 235; C. 1904. I. 1103; die für den Vergleich dienenden Trübungen sind, vgl. WELLS, Amer. Chem. Journ. 35. 508; C. 1906. II. 361, auf gleichartige Weise hervorzurufen) nachweisen. Am empfindlichsten (0,002 Millimol. KCl in 100 cem) ist der direkte Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  nach vorheriger Zugabe von 1 Tropfen konz. reiner  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Vff. fanden, daß die Chloride aus der kolloiden  $\text{SiO}_2$  verhältnismäßig leicht zu entfernen sind, schwierig dagegen andere Verunreinigungen, wie  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vff. sind im Gegensatz zu JORDIS (Ztschr. f. anorg. Ch. 35. 16; C. 1903. I. 1292) der Ansicht, daß die Ggw. der Verunreinigungen nicht zur Stabilität der kolloiden  $\text{SiO}_2$  erforderlich ist. Dagegen setzen schon sehr geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  die Bestän-

digkeit der kolloiden Kieselsäurelösungen stark herab. Außerdem spielen Alterungserscheinungen (vgl. MYLIUS und GROSCHUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 116; C. **1906**. I. 639) eine große Rolle. Ferner beeinträchtigen auch aus den Membranen herrührende organische Stoffe oft die Haltbarkeit der  $\text{SiO}_2$ -Lsgg. (Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 169—87. 12/10. [2/8.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

**J. J. Thomson**, *Strahlen positiver Elektrizität*. (Vgl. Philos. Magazine [6] **19**. 424; C. **1910**. I. 1205.) Zur Unters. der positiven Strahlen empfiehlt es sich, in großen Entladungsgefäßen zu arbeiten, weil man dann geringere Drucke und geringere Spannungen anwenden kann. Die Versuchsergebnisse führen zu einer Einteilung der positiven Strahlen in drei Klassen, nämlich 1. unablenkbare Strahlen, deren Geschwindigkeit und spezifische Ladung nicht bestimmt werden kann, 2. sekundäre Strahlen, die durch Zusammenstoß der Strahlen erster Art mit Gasmolekeln erzeugt werden. Sie besitzen eine konstante Geschwindigkeit von  $2 \cdot 10^8$  cm/sec u. einen konstanten Wert  $e/m = 10^4 \cdot 3$ . Strahlen, die für jedes Gas charakteristisch sind; sie werden bei niedrigen Drucken beobachtet, da sie auf dem Fluoreszenzschirm helle Flecken erzeugen. Ihre Geschwindigkeit hängt von der Potentialdifferenz an den Elektroden ab, und ihr  $e/m$  ist umgekehrt proportional dem Atomgewicht des Gases, in dem sie entstehen. Ihre kinetische Energie ist gleich dem Potentialfall zwischen dem negativen Glimmlicht und der Kathode. Die Rückstrahlen, die von der Kathode ausgehen, gehören zu den Klassen 1 und 2. Von Klasse 2 und unter Umständen auch von Klasse 3 gibt es entsprechende negative Strahlen. (Philos. Magazine [6] **20**. 752—67. Okt.) SACKUR.

**A. Rassenfosse**, *Beiträge zum Studium der elektrolytischen Leitfähigkeit der fluoreszierenden Lösungen*. (Ion **2**. 269—77. — C. **1910**. I. 323.) LÖB.

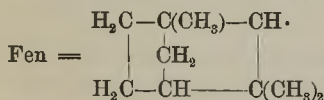
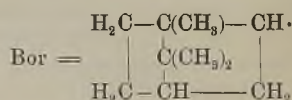
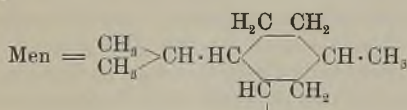
**A. Ssachanow**, *Elektrolytische Leitfähigkeit der Lösungen in Anilin, Methyl-anilin und Dimethylanilin*. Vf. bestimmte bei  $25^\circ$  die elektrolytische Leitfähigkeit der Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$  in Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin. Diese Messungen haben ergeben, daß die molekulare Leitfähigkeit der genannten Salze in obigen Lösungsmitteln mit steigender Verdünnung stetig abnimmt. Vf. deutet diese Tatsache im Sinne der Hypothese von STEELE, MCINTOSH und ARCHIBALD (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 179; C. **1906**. I. 1597), nach welcher die gel. Salze mit dem Lösungsmittel stromleitende Komplexe bilden sollen. Die Leitfähigkeitswerte der Lsgg. in Anilin waren durchweg größer als diejenigen gleichkonz. Lsgg. in Methylanilin, und dieser ihrerseits größer als in Dimethylanilin. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 683—90. 24/7. Moskau. Landwirtsch. Inst.) v. ZAWIDZKI.

**O. W. Richardson** und **E. R. Hulbirt**, *Die spezifische Ladung der von heißen Körpern abgegebenen Ionen*. Nach RICHARDSON besitzen die von glühendem Platin und Kohle abgegebenen positiven Ionen das gleiche  $e/m$ , das der M. eines Atoms vom Atomgewicht 26 entspricht. (Philos. Magazine [6] **16**. 740; C. **1908**. II. 1972.) Zur weiteren Unters. dieser Erscheinung werden die früheren Verss. auf die Ionenemission einer großen Zahl von Metallen und Legierungen ausgedehnt. Die erhaltenen Werte von  $e/m$  schwanken nur wenig um den Mittelwert, der einem Element vom Atomgewicht 25,3 entspricht. Die größte Abweichung zeigt Eisen (19). Da die einem stationären Zustande entsprechenden Werte von der Vorbehandlung des emittierenden Metalles unabhängig sind, so erscheint es ausgeschlossen, daß die Gleichartigkeit im Verhalten aller Metalle auf die Okklusion von Gasen ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) zurückgeführt werden kann. Eher könnte man annehmen, daß alle Metalle geringe

Spuren von Natrium enthalten, welche beim Erhitzen als Ionen abgeschleudert werden. Da der tatsächlich beobachtete Wert von  $e/m$  etwas kleiner ist, als dem Atomgewicht 23 entspricht, so sind vielleicht auch kleine Mengen von Kalium in allen Metallen vorhanden. (Philos. Magazine [6] 20. 545—59. Okt. Palmer. Phys. Lab. Princeton, N. J.) SACKUR.

**A. E. Garrett**, *Positive Elektrisierung durch Erhitzen von Aluminiumphosphat*. Es ist bekannt, daß stark erhitzte Salze Ionen u. Elektronen abgeben. Zur Unters. dieser Erscheinung eignet sich besonders Aluminiumphosphat, weil erstens der Effekt bei diesem Stoffe sehr stark ist, und zweitens bei seiner Erhitzung keine flüchtigen Stoffe abgegeben werden. Die Verss., die zwischen 900 und 1300° ausgeführt wurden, führen zu folgenden Ergebnissen: Bei längerem Erhitzen nimmt die Stromstärke mit der Zeit nach einer zusammengesetzten Exponentialfunktion ab. Die Natur des umgebenden Gases spielt nur während des ersten Teiles der Erhitzung eine bedeutende Rolle. Bei konstanter Temp. durchläuft die Stromstärke für einen bestimmten Druck ein Maximum. Dieser Druck ist um so niedriger, je höher die Temp. ist. Bei konstantem Druck steigt die Stromstärke mit der Temp. nach der Formel von RICHARDSON. Die kleinsten positiven Ionen, die bei niedrigstem Druck abgegeben werden, besitzen einen Wert von  $e/m$ , wie er etwa dem Wasserstoffatom entspricht. Wahrscheinlich werden neben den freien Ionen auch neutrale Dublets von dem erhitzten Salz ausgestrahlt. (Philos. Magazine [6] 20. 573—91. Oktober. [Mai] Cass Technical Institute. London E. C.) SACKUR.

**L. Tschugajew und A. Ogorodnikow**, *Über anomale Rotationsdispersion. II.* (I. vgl. TSCHUGAJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2244; C. 1909. II. 413.) Die Vff. haben eine Anzahl weiterer gefärbter aktiver Verbb. auf ihr optisches Verhalten geprüft, zunächst Xanthogensäurederivate der drei optisch-aktiven Terpenalkohole Menthol, Borneol und Fenchol. In der Tat konnten sie bei nachstehenden Verbb. einen anomalen Verlauf der Dispersionskurve feststellen: bei *l*-Menthylxanthogensäuremethylester, MenOCS·SCH<sub>3</sub>, *l*- und *d*-Bornylxanthogensäuremethyl-, -äthyl- und -*n*-propylester, BorOCS·SR, u. beim Thioanhydrid der *l*-Fenchylxanthogensäure, (FenOCS)<sub>2</sub>S; von substituierten Thiourethanen beim *l*-Menthyl-diphenylthiourethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CS·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>Men), u. bei den Diphenyldithiourethanen des *l*-Menthols, *l*- und *d*-Borneols und *l*-Fenchylalkohols, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CS·O Men,



bezw. Bor, bezw. Fen). Die Vff. verglichen den Verlauf der Rotationskurven mit dem der Lichtabsorption in Hinsicht auf einen Parallelismus der beiden. Die Absorption wurde vorläufig nur im sichtbaren Spektralgebiet mit Hilfe des KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometers untersucht, die zur Ermittlung der Wellenlängen angewendete Apparatur war die früher benutzte. Lösungsmittel war durchweg Toluol. Die erhaltenen Resultate sind in Kurven und Tabellen im Original niedergelegt.

Beim Methyl- und Äthylester der *l*-Bornylxanthogensäure tritt unverkennbar ein Parallelismus zwischen Absorptionskurven und entsprechenden Rotationskurven zutage. Die Rotationsmaxima der beiden Homologen fallen fast genau zusammen, und dementsprechend weichen auch die Absorptionskurven nur wenig voneinander ab. Das Absorptionsgebiet des *l*-Bornyldixanthogenids, BorO·CS·S·S·CS·OBor. er-



streckt sich viel weiter nach dem roten Ende des Spektrums, damit ist auch das Rotationsmaximum stark in der Richtung violett  $\rightarrow$  rot verschoben. — In diesen drei Fällen liegen die Rotationsmaxima in derjenigen (grünen) Spektralregion, in welcher die Absorption noch praktisch gleich Null ist. Die Wellenlänge, für welche der Drehungsrichtung stattfindet, scheint mit derjenigen zusammenzufallen, bei welcher die Absorption eben anfängt, merklich zu werden.

Bei den substituierten Thiourethanen weichen die Rotationskurven des Fenchyl- u. Bornyldithiourethans in bezug auf die Lage des Maximums nur wenig voneinander ab, dagegen ist das Maximum ebenso wie die ganze Kurve der Mentholverb. bedeutend nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben. Für die Mentholverb. der Monothioreihe konnte das Drehungsmaximum wegen starker Absorption nicht erreicht werden. Dennoch ist es aus der allgemeinen Gestalt der Dispersionskurve ersichtlich, daß es noch viel weiter als die Kurve des Menthyl-dithiourethans nach dem kurzwelligen Spektralgebiete liegen muß. Der Vergleich mit den entsprechenden Absorptionskurven ergibt wieder einen vollständigen Parallelismus. Die Absorptionsmaxima der Fenchyl- und Bornylverb. fallen fast genau zusammen, dann folgen nacheinander das Dithio- und das Monothioethan des Menthols. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 503—12. 9/9. [25/5.] St. Petersburg.)  
BLOCH.

**I. Ostromisslenski**, *Über die Natur der Triboluminescenz*. Die Triboluminescenz steht im Zusammenhang mit der Krystallform: 1. wenn ein Glied einer Gruppe chemischer Verbb., die untereinander feste Lsgg. geben, triboluminesciert, so triboluminescieren auch alle anderen Glieder dieser Gruppe; 2. permanent tribolumineszierende Krystalle geben keine festen Lsgg. mit nichttribolumineszierenden Stoffen, oder wenn die eine Komponente einer festen Lsg. in derselben Krystallform triboluminesciert, so triboluminesciert auch die feste Lsg.; 3. die Fähigkeit zu triboluminescieren ist ausnahmslos eine Folge des Krystallsystems und der Krystallform; 4. Racemate triboluminescieren nicht; 5. permanent tribolumineszierende Krystalle haben kein Symmetriezentrum. — Betreffs der Details muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 591—606. 10/6. [25/1.] Moskau. Kaiserl. Techn. Schule.)  
FRÖHLICH.

**I. Ostromisslenski**, *Untersuchungen aus dem Gebiete der optischen Isomerie*. 3. Mitt. 1. *Die Triboluminescenz ein Kriterium zur Unterscheidung von Racematen und Konglomeraten*. Wenn eine opt.-akt. Verb. triboluminesciert, so liegt ein Antipode oder ein Konglomerat vor, während das Racemat nicht triboluminesciert. — 2. *Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur mit Hilfe der Triboluminescenz*. Wenn beim Konglomerat Triboluminescenz vorhanden ist, so verschwindet dieselbe bei der Umwandlungstemp. in das Racemat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 606—9. 10/6. [25/1.] Moskau. Kaiserl. Techn. Schule.)  
FRÖHLICH.

## Anorganische Chemie.

**W. Herz**, *Die Umsetzung zwischen Strontiumsulfat und Natriumcarbonat*. Vf. stellte Strontiumsulfat aus  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dar und schüttelte dieses (sorgfältig ausgewaschen), sowie andere bei  $70^\circ$  getrocknete, bezw. auf Rotglut erhitzte Präparate 5 Tage bei  $25^\circ$ , ohne Unterschiede in der Gleichgewichtseinstellung finden zu können. Gleichgewichtskonstante  $\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{SO}_4]} = 0,0676$ . Da nach Betrachtungen von NERNST an den analogen Bariumgleichgewichten (vgl. NERNST, Theoretische Chemie) diese Gleichgewichtskonstante auch gleich dem Verhältnis der Quadrate

der Gesamtkonzentrationen der beiden an  $\text{SrCO}_3$ , bzw.  $\text{SrSO}_4$  gesättigten Lsgg. sein muß, hat man  $\frac{[\text{SrCO}_3]}{[\text{SrSO}_4]} = 0,26$ , welche Zahl mit den aus den Löslichkeiten der beiden Strontiumsalze berechneten (0,13) der Größenordnung nach übereinstimmt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 69—72. 25/8. [17/7.] Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

**Jos. Hoffmann**, *Beiträge zur Kenntnis der Goldschmidtschen Ferro- und Manganboride, sowie des Glührückstandes von Ferrobor im Schwefelwasserstoffstrom.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 361; C. **1910**. I. 2064.) 1. Heterogenität der GOLDSCHMIDTSchen Boride. Beim Lösen des Ferrobor in Königswasser geht ein Borid  $\text{Fe}_3\text{B}_4$  in Lsg. Durch indirekte Best. läßt sich ermitteln, daß die säurefesten Boride borreicher sind als die gelösten. Beim Auflösen von Manganbor geht ein Borid  $\text{MnB}$  in Lsg. Auf Grund der Synthese des GOLDSCHMIDTSchen Manganbors ist anzunehmen, daß widerstandsfähiges Mangan und Bor vorliegen. Die indirekte Best. führte zu einer empirischen Formel  $\text{MnB}_{25}$ ; der Vf. nimmt daher ein Gemenge von widerstandsfähigem Bor und ebensolchen Boriden an. Die Heterogenität der Boride zeigte sich auch bei der optischen Unters. u. in der Mannigfaltigkeit der Krystallformen. Beobachtet wurde ferner in vielen Fällen beim Schleifen oder Reiben, besonders beim Manganbor, das Auftreten eines dem Phosphorwasserstoff und dem Acetylen ähnelnden Geruches, der nur durch Bor bedingt sein kann.

2. Glührückstand des Ferrobor im Schwefelwasserstoffstrom, Anlagerung von Borsulfid an Thioeisenboride. Das Ferrobor ist als ein Prod. einer festen Lsg. von Eisen und Bor anzusehen. Die Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf das gesamte Borprod. ist bei seinem Charakter als schwache S. naturgemäß sehr gering. Bei der Sulfidierung wird die zurückbleibende M. trotz des Verlustes von  $10\%$  Bor, das sich als Sulfid verflüchtigt, schwerer. Der Rückstand ist l. in Mineralsäuren und besteht aus Thioeisenboriden neben säurefesten Boriden und addiertem Borsulfid. (Chem.-Ztg. **34**. 1045—46. 4/10. Wien.) BLOCH.

**E. Ebler**, *Über Versuche zur Darstellung des metallischen Radiums.* Die vom Vf. angewandte Methode beruht auf der langsamen Zers. des *Radiumazids*,  $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$ , durch Erwärmen, wobei glatter Zerfall in Metall und Stickstoff stattfindet. Wenn Bariumazid durch Radiumstrahlen zers. würde, hätte die Darst. des Radiumazids wenig Aussicht auf Gelingen. Es wurde daher zunächst festgestellt, daß dies nicht der Fall ist: ein Bariumazidkrystall, der sich im Vakuum  $\frac{1}{2}$  mm über einem Ra-Präparat befand, verlor nach 4-wöchentlicher Exposition weder an Gewicht, noch an Azidgehalt. Danach müßte die Darst. eines Radiumbariumazids mit mehreren % Ra-Azidgehalt möglich erscheinen. Zu diesem Zwecke wurde  $2,5\%$ ig. Ra-Ba-Bromid einige Male umkrystallisiert, wodurch 1 mg eines Bromids mit  $9\%$  Ra-Bromid erhalten wurde. Aus der wss. Lsg. wurde mit Ammoniumcarbonat in gelinder Wärme das Carbonat gefällt, der Nd. abfiltriert, ausgewaschen und noch feucht in der berechneten Menge verdünnter, reiner, wss. Stickstoffwasserstoffsäure gel. Beim tropfenweisen Eindunstenlassen der Lsg. im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kali bei Zimmertemp. hinterblieben 0,6 mg eines weißen, krystallisierten Azids, das innerhalb 8 Tagen weder Gewicht, noch Aktivität im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  änderte. Die Substanz wurde in einem Schmelzpunktsröhrchen in ein evakuierbares Glasrohr gebracht und in einem kleinen Sandbade einige Stunden lang allmählich auf  $180\text{--}250^\circ$  erhitzt. Dabei schied sich ein glänzender Metallspiegel ab, der abgeschmolzen wurde. Es zeigte sich aus den Messungen der Sättigungsstromstärken, daß der größte Teil des Radiums (etwa  $73\%$ ) mit dem Barium gemischt in den metallischen Zustand übergegangen war und auch in diesem seine radio-

aktiven Eigenschaften bewahrte. Das Röhrcchen wurde im Achatmörser zerdrückt, die Scherben vorsichtig mit wenig W. und etwas verd. HCl extrahiert, die Extrakte eingedunstet und die restierende Chloridmasse wieder im Kondensator gemessen; die Aktivitätswerte stimmten mit den bei der Messung der Aktivität des elementaren Ra erhaltenen überein. Die Zers. des Azids in der Wärme erfolgt nur dann unter Abscheidung eines Metallspiegels, wenn man langsam erwärmt und für völligen Ausschluß von Feuchtigkeit sorgt; anderenfalls bilden sich schwarze, Nitrid enthaltende Prodd. Die Nitridbildung scheint beim Ra ausgesprochener zu sein als beim Ba. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2613—18. 22/10. [1/10.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) BUGGE.

**Alexej Wasiljew**, *Zur Frage nach den Hydraten des Cadmiumnitrats*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 744; C. 1909. II. 1966.) Nach Beobachtungen von FUNK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 96; C. 99. I. 469; II. 10) soll Cadmiumnitrat drei Krystallhydrate:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bilden. Vf. gelang es nicht, das Dihydrat zu erhalten, und er bezweifelt dessen Existenzfähigkeit. Die Zus. des dargestellten Nonhydrats entsprach eher der eines Octohydrats  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Das wasserfreie Salz  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , F. ca.  $350^\circ$ , wurde sowohl durch Entwässerung des Tetrahydrats, wie auch durch Auflösen von Cadmiumcarbonat in konz. Salpetersäure (D. 1,4) erhalten. Das Eutektikum des Systems:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  lag bei  $44,8^\circ$  und hatte die Zus.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,65\text{H}_2\text{O}$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 562—67. 24/7. Kasan. Univ.-Lab.)

v. ZAWIDZKI.

**Alexej Wasiljew**, *Untersuchung der Uranylsalze. I. Hydrate des Uranyl nitrats*. In der Literatur werden drei Krystallhydrate:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  angeführt. Vf. hatte auf präparativem Wege das übliche Hexahydrat, F.  $60,2^\circ$ , erhalten, dann das Trihydrat, F.  $121,5^\circ$ , durch Umkrystallisieren des Hexahydrats aus stark angesäuerten Lsgg. Außerdem erhielt er noch durch Umkrystallisieren des Uranyl nitrats aus konz. Salpetersäure (D. 1,502) das Dihydrat,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F.  $179,3^\circ$ , das quadratische Tafeln des rhombischen Systems bildet u. starke Fluorescenz zeigt. Dagegen scheint das Hydrat  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  nicht existenzfähig zu sein.

II. Die Löslichkeit des Hexahydrats des Uranyl nitrats in W. gibt folgende Tabelle:

Gew.-% Hexahydrat	54,90	58,00	62,13	63,01	67,36	72,83	78,05	82,96	86,32
Temperatur . . .	-18,1°	-12,1	-2,2°	0°	+12,3°	25,6°	36,7°	45,2°	71,8°

Der kryohydratische Punkt liegt bei  $-18,1^\circ$  u. entspricht der Zus.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 28,93\text{H}_2\text{O}$ . Die EE. ungesättigter Lsgg. des Hexahydrats sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden:

Gew.-% Hexahydrat	13,80	15,59	21,90	29,96	33,38	41,44	47,45	54,90
Erstarrungstemp. .	-1,6°	-2,1°	-2,9°	-4,4°	-6,0°	-7,9°	-11,2°	-18,1°

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 570—81. 24/7. Kasan. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

**I. Ostromisslenski und A. Bergmann**, *Untersuchungen über Isomerie komplexer Verbindungen. 1. Mitteilung. Über asymmetrische Komplexverb. des Platins*. Vff. stellten sich zur Aufgabe, asymm. Komplexverb. des vierwertigen Platins herzustellen und dieselben auf eventuelle optische Aktivität zu untersuchen. — *Plato-semitoluylendiaminchlorid*,  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3)]$ , aus Kaliumchloroplatinat u. 1,3,4-Toluylendiamin; mikroskopische, grünlichgelbe, hygroskopische Krystalle, die sich beim Erwärmen zersetzen; wl. in gebräuchlichen Solvenzien. Bei längerer Be-

lichtung — im Vakuum über  $P_2O_5$  — wurden die Krystalle heller. —  $[Cl(SO_3H) \cdot Pt \cdot (C_7H_{10}N_2)]$  (?) oder  $[(SO_3H)_2 \cdot Pt(C_7H_{10}N_2)]$  (?) aus Platosemitoluyliendiaminchlorid und  $SO_2$ -Gas in wss. Suspension; hellgelbe, krystallinische Masse. — *Platosemi-pyridinaminchlorsulfosäure*,  $[Cl(HSO_3) \cdot Pt(C_5H_5N)(NH_3)]$ , aus Platopyridinaminchlorid,  $Cl_2 \cdot Pt \cdot (C_5H_5N)(NH_3)$ , aus  $SO_2$ -Gas in wss. Suspension; große, farblose Krystalle, ll. in A., W., F.  $173^\circ$  (?); gibt ein ll. Brucinsalz. — Als Nebenprod. wurde eine in Chlf. ll. Verbindung (?) (Isomeres?) erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 611—24. 10/6. [Februar.]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2768—74. 22/10. [10/10.] Moskau. Kais. Techn. Hochschule.)  
FRÖHLICH.

## Organische Chemie.

**R. Stollé**, *Hydrazidicarbonhydrazid*. *Hydrazidicarbonsäureester* gibt bei mehrtägigem Kochen mit Hydrazinhydrat in A. *Diharnstoffdiammonium* (vgl. CURTIUS u. HEIDENREICH, Journ. f. prakt. Ch. [2] **52**. 481; C. **96**. I. 204); aus der Mutterlauge läßt sich mit Benzaldehyd *Dibenzylidenhydrazidicarbonhydrazid*,  $C_{16}H_{16}O_2N_6 + H_2O = [C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot]_2$  isolieren, das Vf. mit **K. O. H. Leverkus** untersucht hat; Blättchen, aus h. A., F.  $229^\circ$ ; verliert das W. bei  $110^\circ$ ; wl. auch in h. A., unl. in W. u. Ä. — Salzsäure *Hydrazidicarbonhydrazid*,  $C_2H_8O_2N_6$ ,  $2HCl$  entsteht aus der Dibenzylidenverb. durch Spaltung mit h.  $HCl$ ; Prismen, aus W., zersetzt sich bei ca.  $203^\circ$ ; sl. in W. mit saurer Rk., swl. in h. A.; die wss. Lsg. reduziert ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. — *Amsaldehyd*-Kondensationsprod.,  $C_{15}H_{20}O_4N_5$ , F.  $218^\circ$ ; wl. in h. A., unl. in W. — *Salicylaldehyd*-Kondensationsprod.  $C_{16}H_{16}O_4N_5$ ; F.  $238^\circ$ , kaum l. in A., unl. in Ä. u. W.

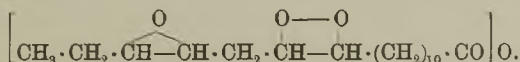
Freies Hydrazidicarbonhydrazid,  $C_2H_8O_2N_6 = [H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot]_2$  konnte **R. Krauch** aus 1 Mol. Hydrazidicarbonsäureester und 4 Mol. Hydrazinhydrat bei  $70^\circ$  erhalten; monokline Prismen, aus W., F.  $196^\circ$ ; enthält 1 Mol.  $H_2O$ ; ll. in h., schwerer in k. W., kaum in A.; reduziert ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in der Wärme.  $C_2H_8O_2N_6$ ,  $H_2SO_4 + H_2O$ : Prismen, aus h. W., F.  $210^\circ$  unter Gasentw.; zwl. in W.; außergewöhnlich stark lichtbrechend. — Das salzsaure Salz gibt mit  $NaNO_2$  *Hydrazidicarbonazid*, F.  $146^\circ$ : detoniert, schnell und höher erhitzt, außerordentlich lebhaft; explodiert, vielleicht infolge der B. sehr unbeständiger Zersetzungsprodd., bisweilen schon bei der geringsten Erschütterung. Mit A. gekocht, gibt es Hydrazidicarbonsäureester, mit Anilin und Ä. erwärmt *Hydrazidicarbonamid* und setzt sich ebenso mit Äthylamin u. Phenylhydrazin in Bzl. bei  $70^\circ$  um. — *Hydrazidicarbonäthylamid*,  $C_6H_{14}O_2N_4$ , Blättchen, aus h. W., F.  $255^\circ$ ; zwl. auch in h. W., wl. in A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. und FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen und wird mit verd. Chlorkalklsg. vorübergehend schwach gelb gefärbt. — *Hydrazidicarbonphenylhydrazid*,  $C_{14}H_{16}O_2N_6$ , F.  $213^\circ$  unter Gasentw.; zwl. auch in h. A., wl. in W.; die wss. Lsg. reduziert ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. in der Kälte und wird mit verd. Chlorkalklsg. unbeständig rot gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2468—70. 24/9. [15/8.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.)  
BUSCH.

**J. B. Senderens**, *Darstellung des Acroleins*. (Vgl. S. 881.) Durch Erhitzen von 125 g Glycerin mit 5 g wasserfreiem, bzw. 10 g wasserhaltigem Aluminiumsulfat auf  $105$ — $110^\circ$  erhält man in regelmäßiger Rk. 50 ccm eines Gemisches von Acrolein und W., worauf sich der Rückstand verdickt, aufbläht u. überläuft. Das Aluminiumsulfat kann, wie Vf. gefunden hat, sehr gut durch 5 g krystallisiertes  $KHSO_4$  ersetzt werden; in diesem Falle gewinnt man 70 ccm des obigen Gemisches von Acrolein und W. Diese katalytische Wrkg. des  $KHSO_4$  läßt sich mit einer

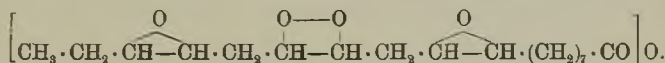
vorübergehenden B. eines Kaliumsulfoglycerats erklären. In Übereinstimmung mit dieser Hypothese eignet sich  $K_2SO_4$  für diese Katalyse nicht. Bei Anwendung von 250 g Glycerin und 10 g  $KHSO_4$  ist die Operation in 3 Stunden beendigt; Ausbeute 34—38 ccm Acrolein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 530—32. [5/9.\*])

DÜSTERBEHN.

**E. Orlow.** *Über die Zusammensetzung des Leinöls und die Verteilung des Sauerstoffs in ausgetrockneten Schichten des Leinöls.* 1. Mitteilung. In ausgetrockneten Schichten von Leinöl wurde folgendes bestimmt: 1. die Zunahme des Gewichtes infolge Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; 2. die Jodzahl — welche die Anwesenheit von doppelten Bindungen angibt. — Auch bei der größten Sauerstoffaufnahme war die Jodzahl noch = 14,15. Die ausgetrocknete Schicht besteht aus einer festen, wl. Verb., *Linnoxin* und einer in Ä. l. *Verbindung*. — Die Menge des gebildeten Linnoxins entspricht der Menge aufgenommenen Sauerstoffs; doppelte Bindungen im Linnoxin konnten immer nachgewiesen werden. Vf. gibt folgende Formel für das Linnoxin:



Es ist löslich in Laugen und reduziert  $2\text{KJ} \cdot \text{HgJ}_2$  in alkal. Lsg. zu Quecksilber, dessen ausgeschiedene Menge zur quantitativen Best. des aufgenommenen Sauerstoffs dienen kann; aus angesäuerter  $\text{KJ}$ -Lsg. wird Jod nicht frei gemacht. — Für die lösliche, flüssige Verb. neben dem Linnoxin gibt Vf. folgende Formel:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 658—76. 10/6. [3/4.] Kostroma. Gewerbeschule von Tschischow.)

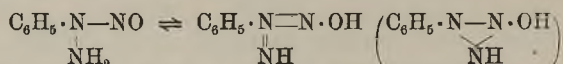
FRÖHLICH.

**A. Stutzer und F. Reis.** *Untersuchungen über Kalkstickstoff und einige seiner Umsetzungsprodukte.* (Journ. f. Landw. 58. 65—76. — C. 1910. II. 377.) MACH.

**Eng. Bamberger und H. Hauser.** *Zur Kenntnis des Nitrosophenylhydrazins.* Beim Arbeiten mit *Nitrosophenylhydrazin* treten Vergiftungserscheinungen (Kopfschmerz, Übelkeit etc.) auf. Gegen gewisse Schwermetallsalze verhält es sich wie eine Säure (vgl. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2806; C. 1908. II. 1259). Die wss. oder alkoh. Lsg. färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  infolge Salzbildung tiefviolett; andere Oxydationsmittel bringen diese Wrkg. nicht hervor. Die Färbung verschwindet bald unter Abscheidung von Azidobenzol (Diazobenzolimid). Mit Dampf ist es sehr wenig flüchtig, da es durch sd. W. größtenteils in Azidobenzol übergeführt wird. Mit  $\alpha$ -Naphtholat kuppelt die wss. Lsg. schwach nach dem Ansäuern. Quecksilber- und Silbersalze werden unter B. von Azidobenzol und Nitrosobenzol reduziert; mit FEHLINGScher Lsg. entsteht ein grauer, zersetzlicher Nd., mit Chlorkalklg. Azidobenzol, mit Eg. außerdem etwas Azobenzol.

*Nitrosophenylhydrazinkupfer*,  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3)_2$ , wird aus der konz. alkoh. Lsg. bei  $-15$  bis  $-12^\circ$  mit einer gesättigten, alkoh. Lsg. von Cupriacetat in Form hell kupferroter, bronzeglänzender, sehr zersetzlicher Blättchen erhalten. Es verpufft mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade, manchmal auch beim bloßen Stehen. In Pyridin ist es ll. mit tieferer, bald grünstichig braun werdender Farbe; größere Mengen verpuffen mit Pyridin. Aus der braunen Lsg. in Aceton, worin es zwl. ist, fällt  $\text{H}_2\text{S}$  sofort Kupfersulfid. Durch 2-n.  $\text{HCl}$  wird die Verb. rasch unter B. von Azidobenzol zers.; Chlf. wird unter B. eines farblosen Körpers zu Phosgen

oxydiert. Durch Einw. von Eg. erhält man das Kupfersalz des Nitrosophenylhydroxylamins, das auch mit  $\text{NH}_3$ , sowie aus Nitrosophenylhydrazin mit Kupferoxydammoniak entsteht. — Mit Alkalien zerfällt Nitrosophenylhydroxylamin in Azidobenzol und W. ohne B. von Nitrosophenylhydroxylamin; letzteres entsteht auch mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht. — Nitrosophenylhydrazin reagiert als Analogon des Nitrosophenylhydroxylamins tautomer im Sinne der Formeln:



(vgl. BAMBERGER, BAUDISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3572; C. 1909. II. 1848). Seine Kupferverb. ist als inneres Komplexsalz aufzufassen. (LIEBIGS Ann. 375. 316—33. 27/9. [18/7.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BLOCH.

**Johannes Thiele** und **Karl Sieglitz**, *Über die Konstitution des Nitrosophenylhydrazins*. Die Vf. haben in Übereinstimmung mit BAMBERGER u. HAUSER (s. vorst. Ref.) festgestellt, daß die asymmetrische Formulierung des *Nitrosophenylhydrazins*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH}_2$ , die richtige ist. Durch Benzoylierung geht es in *Benzoylnitrosophenylhydrazon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (hellgelbe Nadeln aus k. A. + W., F. 106°, leicht zersetzlich unter B. von Stieckoxyden), über, das sich durch Zinnchlorür u. HCl in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade leicht unter B. von *symmetr. Benzoylphenylhydrazin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (weiße Nadeln aus A., F. 168°), spalten läßt. Mit  $\text{NaNO}_2$  u. Essigsäure liefert dieses wieder das ursprüngliche Benzoylnitrosophenylhydrazin. (LIEBIGS Ann. 375. 334—35. 27/9. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

**M. Padoa** und **L. Santi**, *Über die Darstellung und Phototropie einiger Osazone*. (Vgl. PADOA u. GRAZIANI, S. 1213.) Irgendwelche Beziehungen zwischen der Konstitution der Osazone und ihrem phototropischen Verhalten ließen sich bisher nicht auffinden. Dargestellt wurden Osazone von Benzil und Piperil; letzteres wurde aus Piperonal durch Umwandlung in Piperoin nach SMITH (LIEBIGS Ann. 289. 324) u. Oxydation dieses letzteren mit FEHLINGScher Lsg. nach BILTZ u. WIENANDS (LIEBIGS Ann. 308. 11; C. 99. II. 585) gewonnen. Vf. bezeichnen das  $\beta$ -Benzilosazon von BILTZ (Ztschr. f. physik. Ch. 30. 527; C. 1900. I. 87) als  $\beta$ -Phenylsazon des Benzils; ( $\beta$ )-p-Tolylosazon des Benzils nennen sie die  $\beta$ -Form des Osazons, die man bei Einw. von p-Tolyldiazin auf Benzil gewinnt etc. Nach BILTZ handelt es sich um Stereoisomerie bei diesen Formen, doch sind diese Verhältnisse noch näher aufzuklären.

Experimenteller Teil. ( $\beta$ )-p-Tolylosazone von a) *Benzil*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . B. nach PICKEL (LIEBIGS Ann. 232. 230) aus 1 g Benzil, 2 g p-Tolyldiazinchlorhydrat und 40 ccm A. bei 5-stdg. Kochen. Gelbe Kristalle (aus A.), F. 152°; phototrop, wird in 2 Min. stark orange, wird im Dunkeln in 20 Min., beim Erhitzen bei 100—105° entfärbt. b) *Piperil*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{C}(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3) : \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . B. aus 1 g Piperil, 2 g p-Tolyldiazinchlorhydrat und 50 ccm A. Gelbe Nadelchen (aus Bzl. u. A.), F. 215°; phototrop; färbt sich an der Sonne in 1 Min. orange. — ( $\beta$ )- $\beta$ -Naphthylsazone von a) *Benzil*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHN} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{NNHC}_{10}\text{H}_7$ . B. aus 1 g Benzil, 2 g  $\beta$ -Naphthylhydrazinchlorhydrat und 50 ccm A. Gelbe Nadelchen (aus Bzl. und A.), F. 211,5°, phototrop; eine (vielleicht noch verunreinigte?) Probe wies besonders starke Phototropie auf; wahrscheinlich zeigen polymorphe phototrope Verb. verschiedene Lichtempfindlichkeit. b) *Piperil*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHN} : \text{C}(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2 : \text{NNHC}_{10}\text{H}_7(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ . B. bei 5-stdg. Kochen von 1 g Piperil, 2,4 g  $\beta$ -Naphthylhydrazinchlorhydrat und

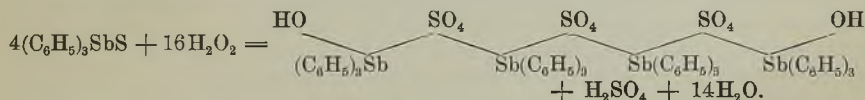
50 cem A. Hellgelbe Krystalle (aus Chlf. durch A.), F. 207°, phototrop; in 1—2 Sek. an der Sonne rot, bei 95° entfärbt. — ( $\beta$ )-*o*-Tolylosazone von a) Benzil,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . B. aus 1 g Benzil, 2,3 g *o*-Tolyldiazin u. 5 cem Eg. nach der Methode von PURGOTTI (Gazz. chim. ital. 22. II. 611). Gelbes Krystallpulver (aus Bzl. und A.), F. 170°; phototrop; wird am Sonnenlicht in 2—3 Min. orange, bei 90° etwa entfärbt. b) Piperil,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2)_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2)_2 : \text{NNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . B. aus 1 g Piperil, 1,7 g *o*-Tolyldiazin und 5 cem Eg. Gelbes Krystallpulver (aus Bzl. und A.), F. 206,5°, sehr empfindliche, phototrope Verb.; wird am Sonnenlicht sofort stark rot, sehr schnell entfärbt, auch beim Erhitzen auf 100°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 302—7. 18/9. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Ludwig Kaufmann, *Über chemische und physiologische Eigenschaften des Triphenylstibinsulfids*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2762; C. 1908. II. 1260.) Da das Triphenylstibinsulfid so außerordentlich leicht Schwefel abscheidet, so lag es nahe, seine therapeutische Verwendbarkeit als Schwefelpräparat zu prüfen, da sich hier Schwefel in nascenter und besonders wirksamer Form abscheiden muß. Nach UNNA ist die therapeutische Einw. des Schwefels als Reduktionswrkg. aufzufassen. Nach der von ihm aufgestellten Theorie der Verhornung vollzieht sich auf der Epidermis ein Oxydationsprozeß, der die B. von Horn und hornartigen Stoffen aus den tieferliegenden Hautschichten bedingt. Chemisch ist die Hornbildung durch das Auftreten von Keratin charakterisiert, für welches der Gehalt an Tyrosin das hervortretende Merkmal ist. Nach BRISSON (Ann. de Dermat. et Syphilit.; Dermatol. Zentralblatt 13. 1104) zerfällt dann das Keratin selbst weiter, indem es unter Abgabe von Schwefel, welcher zu Schwefelsäure oxydiert wird, in einen einfacher konstituierten Eiweißkörper übergeht; die gebildete Schwefelsäure wird in den Kreis der Körpersäfte gezogen u. dort zur Fixierung von Stoffen von phenolartigem Charakter u. zur B. von Salzen mit Alkaloidbasen verwendet.

Gestützt auf diese Theorien, besonders die BRISSONsche, prüfte der Vf. die Reduktionswrkg. des Triphenylstibinsulfids, d. h. seine Oxydation, und zwar in Ggw. von Wasserstoffperoxyd (7—8%ig., neutral reagierendem, aus Perhydrol bereitetem) qualitativ und quantitativ. Es zeigte sich, daß das Sulfid befähigt ist, äußerst leicht O-entziehend auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  (u. wohl auch auf peroxydartige Substanzen) zu wirken. Die Rk. vollzieht sich in der Weise, daß Schwefel abgespalten wird, der sich zu Schwefelsäure oxydiert, während sich der Stibinrest durch gleichzeitige Oxydation in Stibinoxyd (bezw. -hydroxyd) verwandelt, welches durch die gebildete Schwefelsäure in Sulfat übergeführt wird.

Bei Anwesenheit eines großen Überschusses von W. bildet sich ein basisches Hydroxysulfat (Formel vgl. unten), und  $\frac{1}{4}$  der Schwefelsäure wird wiederum frei. Es ist anzunehmen, daß bei Ausschluß von W. oder Anwesenheit von nur geringen Mengen desselben freie Schwefelsäure nicht vorhanden ist, und daher das normale neutrale Sulfat gebildet wird, das keine Reizerscheinungen auf der Haut hervorruft.

Für den Reaktionsvorgang gibt der Vf. die summarische Gleichung:



Die Rk. verläuft bei einer Temp. von 36—37° quantitativ. — Verglichen mit der auf analoge Weise geprüften O-entziehenden Fähigkeit des gewöhnlichen präcipitierten Schwefels zeigt sich das Triphenylstibinsulfid 100-mal wirksamer.

Beim Trocknen des oben formulierten basischen Sulfats geht es in das be-

ständigere *Triphenylstibinoxysulfat* ( $C_6H_5)_3Sb(OH)SO_4Sb(C_6H_5)_3OH$  von MORGAN, MICKLETHWAIT u. WHITBEY (Journ. Chem. Soc. London 97. 34; C. 1910. I. 915) über. Dementsprechend verläuft die Rk. bei 70–80° unter Abspaltung einer größeren Menge  $H_2SO_4$  nach:



(Biochem. Ztschr. 28. 67–85. 10/9. [5/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Ludwig Kaufmann, *Verhalten von Triphenylstibinsulfid im Tierkörper*. Das im vorstehenden Referat beschriebene Triphenylstibinsulfid zeigte sich bei subcutaner Injektion in Olivenölsgg. (es lassen sich damit bis zu 20% ig. Lsgg. herstellen) an Kaninchen und Hunden stark toxisch. Die Magenschleimbaut war stark macerisiert. Wahrscheinlich sind Antimonvergiftungen die Todesursache. Irgendwelche Reizerscheinungen an den Injektionsstellen wurden nicht beobachtet. (Biochem. Ztschr. 28. 86–90. 10/9. [5/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

J. Pollak und R. Tucaković, *Über symmetrische Trithiophenole*. Die Vff. beschreiben die Darst. des Trithiomethylphloroglucins,  $C_6H_2CH_3(SH)_3$ , sein Verhalten, sowie dasjenige des Trithiophloroglucins,  $C_6H_3(SH)_3$  (POLLAK, CARNIOL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3252; C. 1909. II. 1428) ausführlicher. Zunächst wurde festzustellen versucht, ob die symmetrischen Trithioderivate den Phloroglucinen analog auch in der tautomeren Form reagieren können. Bei der Alkylierung mit Jodmethylat und Kali entstehen glatt die gleichen Trimethylverb., welche sich auch bei der Einw. von Diazomethan bilden, so daß diese Äther wohl normal konstituiert sein müssen. Da weiter die symmetrischen Trithiophenole im Gegensatz zu den Phloroglucinen sich mit A. u. HCl nicht alkylieren lassen, so kommen denselben die Eigenschaften von nicht tautomerisierbaren normalen Phenolen zu. Die symmetrischen Trithiophenole kondensieren sich mit drei Resten der Monochloressigsäure und oxydieren sich leicht zu höher schmelzenden, mehr oder minder stark gefärbten Prodd., welche wahrscheinlich den Disulfiden der Mercaptane analog sind. Mit konz.  $HNO_3$  (D. 1,4) führt die Rk. in der Kälte ziemlich glatt zur B. von Mononitroderivaten, mit rauch.  $HNO_3$  (D. 1,52) oder in der Wärme bildet sich beim Trithiomethylphloroglucin auch ein Mononitromonosulfoxyd, in welchem die Stellung der Sulfoxidgruppe jedoch noch nicht bestimmt ist. Es liegen Anzeigen vor, daß bei der Einw. von  $HNO_3$  sowohl beim Trithiophloroglucin als auch beim Trithiomethylphloroglucin noch andere Prodd. entstehen.

*Trithiomethylphloroglucin*; aus Toluoltrisulfochlorid mit Sn und konz. HCl; weiße Nadeln (aus A.); F. 49–53°; wird an der Luft allmählich gelb bis gelbrot, auch beim Aufbewahren der alkal. Lsgg., offenbar infolge B. von Oxydationsprodd. (Polysulfiden), wobei der F. allmählich steigt (Zersetzungspunkt z. B. 260–270°); ll. in Alkalien und Bzl., zll. in A.,  $CS_2$  und Chlf., wl. in Ä.; gibt mit Bleiacetat einen gelben, bald in Rot übergehenden Nd.; gibt in Eg. mit Cl Toluoltrisulfochlorid,  $C_6H_2CH_3(SO_2Cl)_3$ . — *Triacetylverb.*,  $C_6H_2CH_3(S \cdot CO \cdot CH_3)_3$ ; entsteht sowohl bei der reduzierenden Acetylierung als auch bei bloßem Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat; weiße Nadeln (aus A.); F. 93–95°; ll. in Chlf., Eg., Bzl. u. Ä. — *Kondensationsprod. des Trithiomethylphloroglucins mit Monochloressigsäure*,  $C_{13}H_{14}O_6S_3 = C_6H_2CH_3(S \cdot CH_2CO_2H)_3$ ; weiße Krystalle; F. 197–200°; ll. in A., Eg. u. Ä., wl. in k. W. — *Äthylester des Kondensationsprod.*,  $C_{16}H_{26}O_6S_3$ ; F. 30–35°. — *Trimethyläther des Trithiomethylphloroglucins*,  $C_6H_2CH_3(S \cdot CH_3)_3$ ; feine, weiße Nadeln (aus A.); F. 61–63°; ll. in Ä., Eg., Chlf. und Bzl.; gibt bei der Nitrierung in Eg. mit konz.  $HNO_3$  bei gewöhnlicher Temp. überwiegend *Mononitrotrithiomethylphloro-*

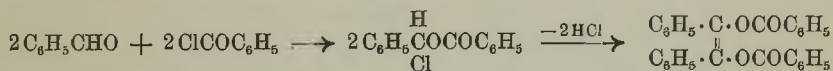


*glucintrimethyläther*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{SCH}_3)_3$ ; gelbe, prismatische Kryställchen (aus A.); F. 84–87°; ll. in A., Ä., PAe. und Chlf.; wird von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer Farbe aufgenommen. Mit konz.  $\text{HNO}_3$  in der Wärme oder mit rauch.  $\text{HNO}_3$  bildet sich neben wenig von diesem Mononitroprod. überwiegend *Mononitrotrithiomethylphloroglucintrimethyläthermonosulfoxyd*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{SCH}_3)_2(\text{SO}\cdot\text{CH}_3)$ ; feine, gelbe Nadelchen (aus A.); F. 178,5–179,5°; ll. in Eg., Chlf. und Bzl., wl. in Ä. u. PAe.; wird von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe aufgenommen. Mit rauchender  $\text{HNO}_3$  in der Wärme bildet sich neben geringen Mengen des Sulfoxyds hauptsächlich eine Verb. vom F. 235–237°, welche ll. ist in Eg., Chlf., Ä. und verd. A. u. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim gelinden Erwärmen eine gelbe Färbung gibt.

*Triithiophloroglucin*; weiße Nadeln (aus A.); F. 57–60°; gibt mit Cl Benzotrisulfosäurechlorid. — *Triacetylverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{S}\cdot\text{COCH}_3)_3$ ; entsteht auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. — *Kondensationsprod. mit Monochloresigsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_3 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$ ; weiße, seidengänzende Nadeln; F. 179 bis 180°, ll. in k. W., A., Ä. und Eg., der Äthylester desselben schm. bei Zimmertemp. — *Nitrotrithiophloroglucintrimethyläther*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{SCH}_3)_3$ ; entsteht aus dem Trimethyläther des Triithiophloroglucins in Eg. mit konz.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4); dunkelgelbe Nadeln (aus A.); F. 148–150° nach Rotfärbung; ll. in A., Chlf., Eg. u. Bzl., wl. in Ä. u. PAe.; färbt sich beim Betupfen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuerst grünlich, dann blau. (Monatshefte f. Chemie 31. 695–708. 7/9. [12/5.\*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.)

BLOCH.

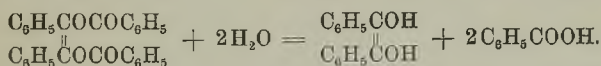
**L. Mascarelli**, *Einwirkung des Lichtes auf Benzaldehyd in Gegenwart von Jod*. Hierbei entsteht außer den früher (MASCARELLI und BOSINELLI, S. 211, und MASCARELLI und RUSSI, S. 1465) beschriebenen Verb. noch *Isobenzil*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , weiße Krystalle, F. 157°, die beim Kochen mit KOH in alkoh. Lsg. Benzoesäure und Benzoin liefern. Die B. des Isobenzils ist entweder nach KLINGER und SCHMITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1276) so zu erklären, daß sich als Zwischenprod. eine Additionsverb. zwischen Benzaldehyd und Benzoylchlorid bildet, die unter HCl-Abspaltung Isobenzil ergibt, nach dem Schema:



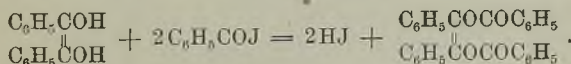
Oder aber Benzaldehyd liefert Benzoin, das im Gleichgewicht mit seiner tautomeren Form besteht:



Diese letztere stellt nun das Glykol dar, das bei der Verseifung des Isobenzils entstehen würde:



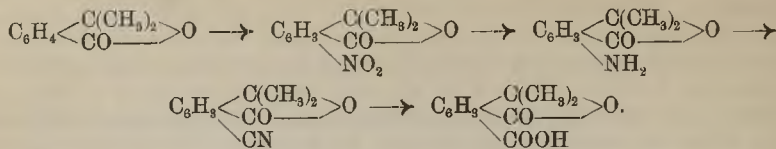
Dieses Glykol liefert in Ggw. von Benzoyljodid unter Veresterung Isobenzil:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 300–2. 18/9. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**G. Bargellini** und **G. Forli-Forti**, *Über eine neue Synthese der Dimethylphthalidcarbonsäure*. (Vgl. BARGELLINI, S. 1468.) *Dimethylphthalid* wurde nitriert,

die  $\text{NO}_2$ -Gruppe in  $\text{NH}_2$  übergeführt, dieses durch  $\text{CN}$  substituiert und dann verseift nach dem Schema:



Die so erhaltene *Dimethylphthalidcarbonsäure*, die  $\text{COOH}$  in derselben Stellung enthält wie das Nitrodimehylphthalid die Nitrogruppe, wird die früher (l. c.) bereits erwiesene Formel aufweisen. Dafür spricht, daß das Cyandimethylphthalid sehr leicht verseifbar ist, daß ganz analog das Methylphthalid ein Nitromethylphthalid entsprechender Konstitution (vgl. GIEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2542; C. 96. II. 1103) u. das Diäthylphthalid ein ebensolches Nitrodiäthylphthalid (vgl. BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 735; 41. 504; C. 1904. I. 1078; 1908. I. 1183) ergibt.

Experimenteller Teil. *Dimethylphthalid*. B. nach BAUER (l. c.) auf Zusatz von 12 g Phthalanhydrid zu einer Lsg. von 4 g Mg in 23 g  $\text{CH}_3\text{J}$  und 50 cem wasserfreiem Ä. unter Kühlung (Ausbeute 70–80% des Rohprod., 50% des Reinprod.). Weiße Krystalle, F. 67–68°. — *Nitrodimehylphthalid*. B. aus 1 Tl. Dimethylphthalid in 4–5 Tln. rauchender  $\text{HNO}_3$ , D. 1,5 (theoretische Ausbeute). Weiße Nadeln (aus 40%ig. Essigsäure), F. 131–133°, wl. in sd. W., l. in sd. A., unl. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_3$ , l. in w.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und sd.  $\text{HCl}$ , l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l. in  $\text{Chlf.}$ , Ä., Essigester und Aceton. Die Reduktion mit Aluminiumamalgam ergab eine bisher nicht näher erforschte *Verb.*, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 225–230°, dagegen wurde bei Zusatz von 10 g der Nitroverb. zu einer Lsg. von 40 g  $\text{SnCl}_2$  in 40 cem  $\text{HCl}$  das *Aminodimehylphthalid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (Ausbeute 50–70%) erhalten, weiße Krystalle (aus sd. W.), F. 117°, ll. in Ä., A., w. Bzl., Essigsäure u. Nitroblz., ll. in sd., wl. in k. W., unl. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ll. in w.  $\text{NaOH}$  und verd.  $\text{HCl}$ . — *Pikrat*, gelbe Nadelchen, bei 192° erweichend und bei 198–200° schm. — *Acetylprodukt*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (Mol.-Gew., gef. kryoskop. in Nitrobenzol, 220 u. 221, ber. 219). B. bei 2-stdg. Kochen der Aminoverb. (2 g) mit 4 g geschm. Natriumacetat u. 20 g Acetanhydrid. Weiße Nadelchen (aus sd. W.), F. 172–175°, ll. in sd., wl. in k. W., l. in A., Ä., Essigester,  $\text{Chlf.}$ , Aceton, wl. in Bzl., unl. in PAe. — *Oxydimehylphthalid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . B. 5,6 g der Aminoverb. in 200 cem W., 10 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltend, werden unter Kühlung mit 2,5 g  $\text{NaNO}_2$  in 5 cem W. behandelt. Weiße Nadeln (aus sd. W.), F. 151–153°, l. in k., leichter l. in sd. W., ll. in Ä., A., Bzl., unl. in PAe. Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine gelbe Färbung. — *Acetylprod.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Weiße Nadeln, F. 76–78°, ll. in Ä., Aceton,  $\text{Chlf.}$ , Essigsäure, unl. in Lg. — *Methylester*, aus 2 g Phthalid in 20%ig.  $\text{NaOH}$  durch 5–6 cem Dimethylsulfat. Weiße Nadelchen (aus w. W.), bei 92–93° erweichend und bei 98–99° schm. Beim Erhitzen des Phthalids im Einschmelzrohr auf 180–200° entsteht eine von den bisher bekannten Isopropoxybenzoesäuren verschiedene *Verb.*, weiße Krystalle (aus sd. Bzl.), F. gegen 200°.

*Cyandimehylphthalid*. Zu einer Lsg. von 5 g  $\text{CuSO}_4$  in 55 cem W., die mit 8,5 g gepulvertem  $\text{KCN}$  versetzt ist, fügt man bei 90° die aus 4,75 g Aminodimehylphthalid in 50 cem W. + 3 cem  $\text{HCl}$  mittels 2 g  $\text{NaNO}_2$  in 20 cem  $\text{H}_2\text{O}$  bereitete Diazolsg. Dabei wurde ein *Additionsprod.* der Cyanverb. mit einem Salze ( $\text{KCN}$ ?), hellgelbe Nadelchen (aus sd. A.), F. 211–212°, erhalten, das, bei 200–210° unter Überleiten von  $\text{CO}_2$  erhitzt, neben Cuminaldehyd(?) die reine *Cyanverb.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , Schuppen (aus wss. Aceton), bei 154° erweichend und bei 159–160° schm., lieferte; unl. in W., wl. in Ä. und Lg., l. in A., w. Bzl., Aceton,  $\text{Chlf.}$ ,

Essigester und Essigsäure, unl. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , l. in w. NaOH. Beim Erhitzen von 3 g der Cyanverb. in 100 cem alkoh. 20%ig. NaOH wurde die *Dimethylphthalid-carbonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , F. 204—205°, mit den früher beschriebenen Eigenschaften erhalten, die mit HJ und rotem P im Einschmelzrohr bei 180—190° die bereits beschriebene *Isopropylisophthalsäure*, F. 236°, und in alkoh. Lsg. mit HCl-Gas den ebenfalls schon bekannten *Äthylester*, F. 105—106°, lieferte. (Gazz. chim. ital. **40**. II. 74—89. 9/9. 1910. [14/12. 1909.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. von Fersen, *Über die Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Allylbromid und Pulegon*. (Synthese von Methyl-7-allyl-3-isopropen-4-cyclohexenol-3) (vgl. JAWORSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 785; C. 1908. II. 1412). Das *Allyl-3-pulegol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ , wurde erhalten aus 4 g Mg, 20 g Allylbromid und 25,1 g Pulegon. Kp.<sub>27</sub> 135—135,5°, zähe, farblose Fl., nach Pfefferminze riechend.  $D_{20}^{21,95}$  0,9264,  $n_{20}^{21,95}$  = 1,49039. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 681—83. 10/6. [April.] Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

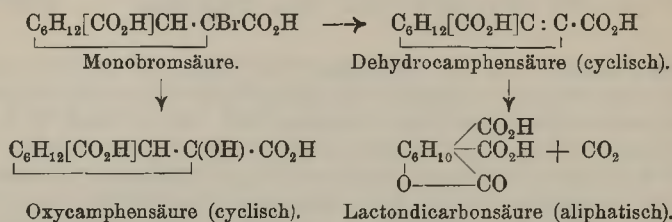
Ossian Aschan, *Über die Camphensäure (Camphencamphersäure)*. Erste Abhandlung über die Konstitution des Camphens. Für die Camphensäure, früher Camphencamphersäure genannt, lassen sich folgende 7 Sätze aufstellen, die für die Diskussion über ihre Konstitution wichtig sind: 1. Die Camphensäure ist eine gesättigte, monocyclische Dicarbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . — 2. Da die Camphensäure kein Anhydrid bildet, so liegt in ihr keine ringsubstituierte Bernsteinsäure, bezw. Glutarsäure vor. Die fehlende Anhydridbildung wurde schon von MAJEWSKI (Inaug.-Diss. Leipzig 1898, S. 28) festgestellt, und Vf. konnte sie sowohl bei der cis- wie bei der trans-Form bestätigen. Bei der trocknen Dest. des camphensauren Ca im  $\text{CO}_2$ -Strom konnte vom Vf., eben so wenig wie von MOYCHO u. ZIENKOWSKI (LIEBIGS Ann. **340**. 48; C. 1905. II. 550) die B. eines bicyclischen Ketons,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ , beobachtet werden.

3. Wie die Camphersäure, läßt sich die Camphensäure durch Erhitzen mit SS. sterisch umlagern. Die umgelagerte S., wohl die trans-Form, konnte allerdings noch nicht in reinem Zustand dargestellt werden (die Trennung der beiden inaktiven Stereoisomeren ist WALLACH gelungen). Da ein derartiger Eingriff nur in der nächsten Nachbarschaft des Carboxyls am Ringkohlenstoff eintritt, so läßt sich daraus folgern, daß wenigstens das eine Carboxyl dem Ring angefügt ist.

4. Die gewöhnliche Camphensäure, F. 135,5—136,5°, ist inaktiv, und zwar racemisch. Als die eine, die fast reine l-Komponente, stellte sich eine von WALLACH u. GUTMANN (LIEBIGS Ann. **357**. 79; C. 1907. II. 1979) aus stark linksdrehendem, natürlichem Camphen mittels alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. erhaltene S. heraus, F. 142°, welche schon von ihnen als ein Isomeres der gewöhnlichen Camphensäure angesprochen wurde. Die d-Antipode, welche vom Vf. aus stark drehendem d-Terecamphen dargestellt worden ist, gibt, mit der l-Säure zu gleichen Teilen gemischt, das *Racemat*, F. 135,5—136,5°. Die reinen aktiven SS., F. 143—144°, sind nur schwach drehend,  $[\alpha]_D = \text{ca. } \pm 1,8^\circ$ . — 5. Unter Anwendung bestimmter Vorsichtsmaßregeln gelingt es, die Camphensäure in die *Monobromcamphensäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , zu verwandeln. Ein zweites Br-Atom läßt sich nicht einführen, was gegen das Vorhandensein eines  $\alpha$ -H-Atoms in der Nähe des zweiten Carboxyls spricht.

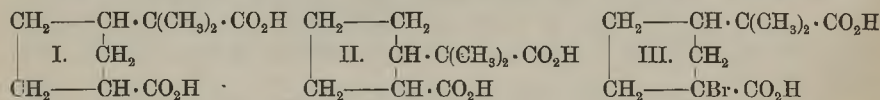
6. Bei kurzem Erwärmen in ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) alkal. Lsg. entsteht unter Abspaltung von HBr teils eine ungesättigte *Dehydrocamphensäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , F. 155°, teils unter Eintritt von Hydroxyl eine *Oxycamphensäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$ , F. 152°. Die Oxygruppe liegt nicht in  $\gamma$ -Stellung zum zweiten Carboxyl. Die Dehydrocamphensäure wird von mäßig konz.  $\text{HNO}_3$  zu einem Lacton einer *Oxytricarbonsäure*,

$C_6H_{10}(CO_2H)_2 \cdot CO$ , oxydiert, F. 254°. Daraus geht hervor, daß das  $\alpha$ -Br-Atom am C-Ring und folglich auch die Doppelbindung zwischen zwei Ringatomen gelegen ist. Ferner wird bestätigt, daß wenigstens das eine Carboxyl dem Ring direkt angefügt ist. Die Umwandlungen lassen sich schematisch wie folgt abbilden:

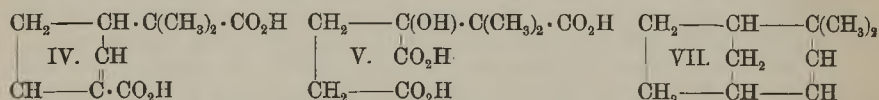


7. Die Lactondicarbonensäure gibt beim Schmelzen mit Kalium ein Gemisch von *Isobuttersäure* und *Bernsteinsäure*. Außerdem tritt Oxalsäure auf, u. *Ameisensäure* wurde nachgewiesen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Bernsteinsäure mit Kalium geschmolzen zum Teil in Oxalsäure übergeht, treten die Mengen der Bernsteinsäure und Isobuttersäure ungefähr äquimolekular auf, wenn man die Oxalsäuremenge der Bernsteinsäure zurechnet.

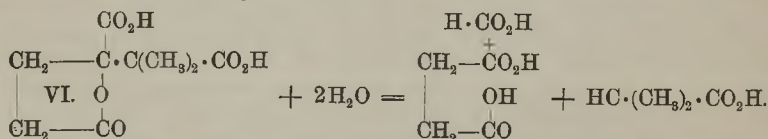
Auf Grund dieser Tatsachen kämen für die *Camphensäure* die Formeln I. und II. in Betracht, die Vf. indessen nur unter dem ausdrücklichen Hinweis diskutiert, daß die Frage dadurch nicht definitiv entschieden ist. Aus einer Säure der Formel I. würden sich für die  $\alpha$ -Bromcamphensäure die Formel III. und die entsprechende



Formel für  $\alpha$ -Oxycamphensäure ergeben. Für die aus der  $\alpha$ -Bromcamphensäure bei der Sodabehandlung entstehende *Dehydrocamphensäure* und die daraus durch Oxydation entstehende *Oxytricarbonensäure* ergeben sich die Formeln IV. u. V. Die



Schließung des Lactonringes zu der *Lactondicarbonensäure*,  $C_9H_{12}O_6$  (VI.), und die Spaltung der Lactondicarbonensäure in Bernsteinsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure verläuft dann wie folgt:



Hieraus ergibt sich für *Camphen* die Formel VII. Vf. führt noch einige Formeln an, die MAJEWSKI (Inaug.-Diss. Leipzig 1898, S. 51) für Camphensäure und Camphensäure aufgestellt hat, da Vf. sie in der Literatur sonst nicht aufgefunden hat.

Experimenteller Teil. Zur Darst. der Camphensäure (vgl. MAJEWSKI, Inaug.-Diss. Leipzig 1898, S. 15, und MOYCHO u. ZIENKOWSKI, LIEBIGS Ann. 340.

21; C. 1905. II. 550) wurden je 25 g Camphen in 5 g Bzl. mit 7,5 g KOH in  $\frac{1}{2}$  l W. versetzt u. in ca. 12 Stdn. allmählich mit 3,2 l einer 2 $\frac{0}{10}$ ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. unter Schütteln oxydiert. Aus der Lsg. wird dann durch Krystallsoda die ganze Menge der Camphenylsäure in Form ihres in nadelförmigen Krystallen auftretenden Na-Salzes (A) abgetrennt. Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Einengen ein zweites Na-Salz (B) in großen, glänzenden, viereckigen Tafeln aus, welches einer in Nadeln krystallisierenden S., F. ca. 138 $^{\circ}$ , angehört. Nach erneutem Absaugen wird im Filtrat mit konz. HCl die Camphensäure als farbloses Öl gefällt, das bald in eine bröckelige Krystallmasse übergeht. Noch vor dem völligen Erstarren wird abgesaugt und aus 6 $\frac{0}{10}$ ig. Essigsäure die *Camphensäure* umkrystallisiert. Schnee-weiße körnige Krystalle, F. 135,5—136,5 $^{\circ}$ . Die Mutterlange enthält ölige SS. in geringer Menge, die mit Ä. entfernt werden. Aus 1000 g Camphen werden außer 120 g zurückgewonnenem Camphen folgende Oxydationsprodd. erhalten: Camphenilol 12 g; Camphenylglykol u. a. wenig flüchtige Neutralprodd. 80 g; Rohes camphenylsaurer Na ca. 120 g; Na-Salz (B) 14 g; Camphensäure 640 g; ölige, ll. SS. der Mutterlange 50 g. — *Salze und Äthylester der Camphensäure*. Ca-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{aq.}$ , krystallinisches, hygroskopisches Pulver, in h. W. weniger l. als in k. W. Ba-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{aq.}$  Cu-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{aq.}$  Blaues, in W. unl. Pulver. — *Äthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Farbloses Öl von Estergeruch.  $K_p$ , 141—142 $^{\circ}$ ;  $\alpha_D = +0,09^{\circ}$  (50 mm-Rohr);  $D_{20}^4$  1,0221;  $n = 1,453$  68. Mol.-Refr. = 67,84, berechnet 68,18.

Die *optische Aktivität der Camphensäure*, F. 135,5—136,5 $^{\circ}$ ,  $\alpha_D = -0,05^{\circ}$  (100 mm-Rohr) beruht auf Beimengung aktiver S., die bei der Oxydation nicht ganz inaktiven Camphens entsteht. Aus einem stark linksdrehenden Camphen,  $[\alpha]_D = -90,3^{\circ}$ , welches aus dem l-Borneol ( $[\alpha]_D = -34,3^{\circ}$ ) vom sibirischen Fichtennadelöl über das mit  $\text{PCl}_5$  erhaltene l-Bornylchlorid durch Dest. mit Anilin erhalten war, wurde als Hauptprod. eine l-Camphensäure in großen, glänzenden Blättchen isoliert, F. 143,5—144 $^{\circ}$  (aus 20 $\frac{0}{10}$ ig. A., worin die S. etwas schwerer l. ist als die inaktive S.),  $[\alpha]_D = -1,88^{\circ}$ . — *Diamid*, flache Prismen, F. 199—201 $^{\circ}$ . — Aus einem stark rechtsdrehenden Camphen, das aus griechischem Terpentinöl über das d-Pinenchlorhydrat durch Entchlorung mit Basen zu erhalten war,  $[\alpha]_D = +59,27^{\circ}$ , wurde eine d-Camphensäure gewonnen. Große, glänzende Blätter, F. 143,5—144 $^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = +1,87^{\circ}$ . Löslichkeit der SS. bei 21 $^{\circ}$  berechnet auf 100 g Lsg.:

Für inaktive gewöhnliche Camphensäure. . . . .	0,2168 g
Für d-Camphensäure . . . . .	0,2411 g
Für l-Camphensäure . . . . .	0,2411 g
Für (gleiche Teile d- u. l-Säure) d-l-Camphensäure . . . . .	0,2234 g.

Bei der Darst. der Camphensäure entsteht als Nebenprod. eine S., deren Na-Salz (A) in Soda unl. ist. Aus dem Salz wurde durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die *Camphenylsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , gewonnen. Feine Nadeln oder Blättchen, F. 184—185 $^{\circ}$ , aus verd. Methylalkohol.  $[\alpha]_D = -1,74^{\circ}$ . Diese S. wurde von WAGNER als Zwischenstufe bei der B. von Camphensäure aus Camphen betrachtet. Diese Annahme ist nicht zutreffend, da es Vf. nicht gelang, die Camphenylsäure mit 1 $\frac{0}{10}$ ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zu Camphensäure zu oxydieren.

Bei der Bromierung der Camphensäure gelang es, nicht mehr als 1 At. Br in 1 Mol. S. glatt zu substituieren. 1 Mol. Camphensäure wurde mit 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  in das Chlorid übergeführt. Dann wird 1 Mol. Br zugegeben das auf dem Wasserbad in 6 Stdn. verbraucht wird. Das gelbe flüssige Rk.-Prod. wird auf Eis gegossen, u. das getrocknete, bromierte Camphensäurechlorid mit 95 $\frac{0}{10}$ ig. Ameisensäure bei Zimmertemperatur zersetzt. Es scheidet sich die  $\alpha$ -Bromcamphensäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ , ab; F. 190 $^{\circ}$  (aus 95 $\frac{0}{10}$ ig. Ameisensäure in Blättern). In der Mutter-

lange ist eine leichter l. bromierte Säure enthalten, F. 172—180°, welche beim Verdunsten der Ameisensäure zurückbleibt. Auch bei Einw. von 2 At. Br wurde nur Monobromcamphensäure erhalten, F. 177,5—180,5°.

Zur Darst. der *Dehydrocamphensäure*,  $C_{10}H_{14}O_4$ , wurde die  $\alpha$ -Bromcamphensäure mit Soda erwärmt und durch Zusatz von konz. HCl die Dehydrocamphensäure als gelbes, sofort erstarrendes Öl ausgefällt. Farblose, rhomboedrische Blätter oder vierseitige Prismen, F. 155°, aus W., wl. in k. W. und Lg., leichter l. in h. W., l. in h. Bzl., ll. in Ä. und A. Auffallend ist die Löslichkeit vieler Salze, die in h. W. wl. sind, aber in k. W. l. waren. Bei mehrstündiger Behandlung mit 50%ig.  $H_2SO_4$  wird die Dehydrocamphensäure verändert. Beim Versetzen mit W. krystallisieren zwei SS. aus, eine ll., welche in glänzenden, langgezogenen Blättchen, und eine schwerer l., die in feinen Nadeln krystallisiert.

Bei der Behandlung der  $\alpha$ -Bromcamphensäure mit Soda geht der größere Teil in ein Gemenge von anderen SS. über, woraus die  $\alpha$ -Oxysäure,  $C_8H_{13}(OH)(CO_2H)_2$ , in reiner Form aus der Mutterlauge von der Dehydrocamphensäure abgeschieden werden konnte. Krystallkrusten, Nadeln, F. 152°; l. in h. W., ll. in Ä. und A., unl. in Bzl. u. PAe. (aus der Mutterlauge läßt sich noch ein asbestähnlicher Brei gewinnen, F. 80—95°, dessen Zus. noch nicht ermittelt wurde).

Bei der *Oxydation der Dehydrocamphensäure* mit  $HNO_3$  auf dem Wasserbad löst sich die S. unter Gas- u. Wärmeentw. Nach dem Abdunsten der  $HNO_3$  hinterbleibt eine weiße, klebrige M., die grötenteils in Soda l. war. Das in Soda unl. Nebenprod. war neutral. Aus 20%ig. sd. A. Dicke Platten, F. 124—125°, enthielt N. Es löst sich in h. verd. KOH zu einer schwach gelbgrünen Lsg. In der Mutterlauge des Nebenprod. fand sich ein zweiter Körper, F. 134,5—135,5°. Das in Soda l. *Hauptprod.* wurde mit HCl gefällt u. erwies sich als das *Lacton einer Oxytricarbonsäure*,  $C_8H_{12}O_6$  (*Lacton der  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyadipin- $\beta$ -carbonsäure*), wasserklare, dicke Prismen oder Rhomboeder aus W., F. 256°; unl. in Bzl., PAe., wl. in k. W., k. A. und Ä., l. in w. A., ll. in h. W. Die S. löst sich leicht in Soda und wird daraus oft in sechsseitigen Platten mit HCl abgeschieden. Ähnlich verhält sich auffallenderweise auch die  $NH_3$ -Lsg. Daß  $NH_3$  die Lactonbindung nicht zu spalten vermag, beweist auch die normale Zus. des aus dem Ammoniumsalz dargestellten *Ag-Salzes*,  $C_8H_{10}O_6Ag_2$ , l. in viel k. W. Dagegen bleibt die Lsg. der S. in konz. NaOH nach Zusatz von HCl zunächst klar [in W. l. Oxysäure,  $C_8H_{10}(OH)(CO_2H)_3$ ], und erst beim Erwärmen wird die Lactonsäure abgeschieden. Die Titration ergab, daß die S. auf Zusatz von mehr als 2 Mol. KOH noch eine gewisse Menge zu binden vermag.

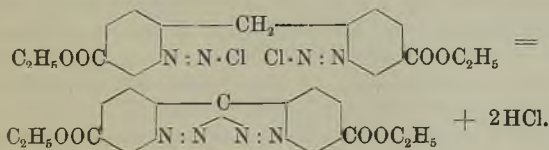
Die *Spaltung der Lactondicarbonensäure*,  $C_8H_{12}O_6$ . Da die S. selbst durch rauchende  $HNO_3$  nicht verändert wurde, so wurde sie mit KOH geschmolzen. Es entweicht unter Schäumen u. Beim Nachlassen des Schäumens wurde die Erhitzung abgebrochen, da bei stärkerem Erhitzen unter Entw. von H Verkohlung eintritt. Die Aufarbeitung der Schmelze lieferte die im theoretischen Teil angeführten SS. (LIEBIGS Ann. 375. 336—78. 27/9. [27/7.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)

ALEFELD.

**Heinrich Haensel**, *Ätherische Öle. Cubebenöl*. Blankes K oder Na verliert in altem Cubebenöl seinen Glanz und überzieht sich, wohl infolge der Ggw. von Cubebencampher, mit einem Belag; frisch dest. Öl zeigt diese Veränderung nicht. — *Kamillenöl*. Ausbeute aus deutschen Kamillen 0,2—0,36%. Die Reinigung des bei 53—54° schm. Paraffins ist schwierig, da es hartnäckig blauen Farbstoff zurückhält. Das Destillationswasser von Kamillenöl reagiert stark sauer. — *Katzenpfötchenöl*. Aus den Blüten von *Gnaphalium arenarium* mit gespanntem Wasserdampf gewonnen. Ausbeute 0,04%. Schmutzig grün gefärbtes, betäubend, stark

aromatisch, beim Verdunsten schließlich deutlich nach Sellerie riechendes Öl; D.<sup>20</sup> 0,921. Das bereits bei 20° einen festen Körper abscheidende Öl wird beim Kochen in äth. Lsg. mit Tierkohle etwas heller, es erstarrt nach Entfernung des Lösungsmittels dann bereits bei 7° vollständig und hat SZ. 14,45, VZ. 9. Beim Lösen des Öles in 95% ig. A. scheidet sich ein nur schwer von Farbstoff ganz zu befreiendes Stearopten ab, das in möglichst reinem Zustande bei 48—50° schmilzt. Das Öl enthält außerdem geringe Mengen einer bei 34—36° schm. S., die im Geruch an Capronsäure erinnert, sowie sehr geringe Mengen eines Phenols, vermutlich p-Kresol; aldehydartige Bestandteile lassen sich jedoch nicht in ihm nachweisen. Nach dem Verseifen riecht das Öl angenehm fruchtartig; der in ihm enthaltene Alkohol, ein hellgelbes Öl, konnte noch nicht näher charakterisiert werden. — *Sonnengoldblumenöl*. Aus der aus Dalmatien stammenden, blühenden Sonnengoldblume (ital. Elicriso) durch Dest. mit Wasserdampf erhalten; Ausbeute 0,235%. Gelbes Öl mit einem Stich ins Grünliche, süßlich aromatisch, angenehm riechend. D.<sup>18,5</sup> 0,9100;  $\alpha_D = -5,10^\circ$ . SZ. 8,9, VZ. 87,66. Das Öl soll weiter untersucht werden. — *Stechapfelblätteröl*. Aus den Blättern von Datura Stramonium L. durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf gewonnen; Ausbeute 0,045%. Dunkelbraunes, stark u. aufdringlich nach Tabak riechendes, bei 20° festes, sauer reagierendes Öl; D.<sup>20</sup> 0,9440. Nach dem Entfärben in äth. Lsg. mit Tierkohle und Entfernung des Lösungsmittels hat es SZ. 52,4, VZ. 9,57; nach der Verseifung geht beim Destillieren mit Wasserdampf ein ungewöhnlich stark nach Tabak riechender Alkohol über, dessen Eigenschaften und Konstitution noch nicht bestimmt werden konnten. (Geschäftsbericht April-Sept. 1910. Pirna a/Elbe.) HELLE.

**H. Duval**, *Untersuchungen über die sich vom Diphenylmethan ableitenden Endobisazokörper*. (Vgl. S. 569.) Gewisse o,o-Diaminoderivate des Diphenylmethans bilden beim Diazotieren in stark saurer, genügend gekühlter Lsg. zunächst unter Gelbfärbung der Fl. die entsprechende Tetrazoverb., die sich aber mit der Zeit, rascher beim Erwärmen unter B. eines gelben, krystallinischen Endobisazokörpers zers. Die Umwandlung der Tetrazoverb. in die neue Endobisazoverb. vollzieht sich in folgendem Sinne:



Auch dann, wenn die Diazotierung in der Hitze, selbst in stark schwefelsaurer Lsg. ausgeführt wird, erhält man stets die Endobisazoverb. und nicht ein Fluoren oder

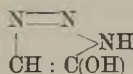
Xanthen. Bei dem Vers., die Rk. zu verallgemeinern, beobachtete Vf., daß die B. eines Endobisazokörpers um so leichter erfolgt, je stärker elektronegativer die Kernsubstituenten sind, derart, daß die B. an Endobisazokörper in der Reihe: o,o-Diaminodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäure, o,o-Diaminodiphenylmethan-p,p-dinitril, o,o-Diamino-p,p-diacetyldiphenylmethan, o,o-Diamino-p,p-diacetyldiaminodiphenylmethan ständig abnimmt u. beim o,o-Diamino-p,p-tetramethyldiaminodiphenylmethan völlig aufhört. Auch das o,o-Diaminodiphenylmethan selbst scheint unter den gleichen Bedingungen einen Endobisazokörper zu bilden, der sich bei 210° zersetzt. Die Endobisazokörper sind beständige, swl. Verbb., die unter Zers. bei höherer Temp. schm. und durch Reduktionsmittel in Endobishydrazokörper verwandelt werden, welche in neutraler oder saurer Lsg. beständig, in alkal. Lsg. durch HgO wieder zu den Endobisazokörpern oxydiert werden.

*Endobisazodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (s. o.), gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 280° unter Zers., l. in Phenol und sd. Nitrobenzol, wl. in

Pyridin, unl. in W., A., Ä., Bzl., Eg. — *Endobisazodiphenylmethan-p,p-dicarbon-säure*,  $C_{15}H_8O_4N_4$ , gelbe Nadeln, zersetzt sich oberhalb  $300^\circ$ , wl. in Pyridin; aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert das in W. l. Pyridinsalz, welches sich bei  $100^\circ$  in die freie S. zers. — *Endobisdiaacetylhydrazodiphenylmethan-p,p-dicarbon-säure*,  $C_{23}H_{20}O_8N_4$ , durch Reduktion der Endobisazodiphenylmethan-p,p-dicarbon-säure in Pyridinlg. mittels Zinkstaub u. verd. HCl u. Erhitzen der resultierenden, schlecht krystallisierenden Hydrasoverb. mit Essigsäureanhydrid, gelblichweiße Nadeln aus Eg. + A., l. in Eg., swl. in Bzl., unl. in A. — *Endobisazodiphenylmethan-p,p-di-nitril*,  $C_{15}H_8N_6$ , gelbe Krystalle aus Pyridin, zers. sich oberhalb  $350^\circ$  kaum l. in Pyridin, wl. in Nitrobenzol. — *o,o-Dinitrodiphenylmethan-p,p-dinitril*,  $C_{15}H_8O_4N_4$ , durch Diazotieren des o,o-Dinitro-p,p-diaminodiphenylmethans und Behandeln der Diazolsg. mit Kupfercyanür, gelbe Krystalle aus A., F.  $195^\circ$ , l. in Aceton, Bzl., Eg., wl. in A., kaum l. in Ä. — *o,o-Diaminodiphenylmethan-p,p-dinitril*,  $C_{15}H_{12}N_4$ , durch Reduktion der vorhergehenden Dinitroverb. mittels  $SnCl_2$  u. HCl, hellgelbe Krystalle aus A., F.  $236^\circ$ , l. in A., unl. in Ä. und Bzl. — *Endobisazo-p,p-diaacetyl-diphenylmethan*,  $C_{17}H_{12}O_2N_4$ , lebhaft gelb gefärbte Krystalle aus Eg. oder Pyridin, zers. sich gegen  $300^\circ$ , mäßig l. in Eg. und Pyridin. — *Endobisazo-p,p-diaacetyl-di-aminodiphenylmethan*,  $C_{17}H_{14}O_2N_6$ , orangefarbene Nadeln aus Pyridin, zers. sich oberhalb  $300^\circ$ , wl. in Pyridin u. Eg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 852—61. 5/9.)

DÜSTERBEHN.

Theodor Curtius und August Bockmühl, *Zur Kenntnis des 5-Oxy-1,2,3-triazols*. Da CURTIUS u. THOMPSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4140; C. 1907. I. 278) das freie 5-Oxy-1,2,3-triazol,  $C_2H_3ON_3$  (nebenstehend), nur in geringer Menge erhalten hatten, haben Vff. dasselbe nochmals aus Diazoacetamid dargestellt, von einer umfassenderen Unters. aber Abstand genommen mit Rücksicht auf die Arbeiten von DIMROTH (S. 391), und da die Gewinnung größerer Mengen Diazoacetamid mit Schwierigkeiten verbunden ist. Reines Oxytriazol



ist sehr beständig gegen Alkalien; sogar die Schmelze mit Kali gibt in W. mit Nitrit u. Essigsäure noch die violette Färbung des 4-Nitroso-5-oxytriazolkaliums; es verpufft, vor der Flamme erhitzt, F.  $129^\circ$ ; unl. in Bzl., Chlf., Essigester und Pyridin; zeigt das Verhalten einer einbasischen S., läßt sich mit KOH und Phenolphthalein als Indicator titrieren. — 5-Oxytriazoldiammonium,  $C_2H_2N_3(ON_2H_5)$ , B. aus dem 5-Oxytriazol mit Hydrazinhydrat unter gelindem Erwärmen; Nadeln, aus w. A., F.  $117^\circ$ ; ll. in w. A. — Beim wiederholten Eindunsten des Oxytriazols mit wss.  $NH_3$  im Vakuum hinterblieb eine weiße, krystallinische Substanz, welche die Zus. des Oxytriazols, aber einen niedrigeren F. zeigte. Die frühere Annahme der Vff., daß das Prod. die tautomere Form der Verb. sei, läßt sich nach den Darlegungen von DIMROTH (l. c.) wohl nicht mehr aufrecht erhalten. — Eine wss. Lsg. von 5-Oxytriazol schäumt mit Bromwasser sofort unter lebhafter Entw. von 1 Mol. N und 1 Mol. CO auf. — Zum Schluß beschreiben Vff. die Umwandlung von Diazoacetamid in 5-Oxytriazol als Vorlesungsvers., dessen Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2441—46. 24/9. [11/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Theodor Curtius und Thomas Callan, *Über Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrasid*. Aus den Unterss. der Vff. geht hervor, daß Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycyl-glycinester in gleicher Weise einwirkt wie auf das vorhergehende Glied der Reihe, den Diazoacetyl-glycinester (vgl. CURTIUS, WELDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 862; C. 1910. I. 1792), indem zuerst das normale Diazohydrazid entsteht, das durch weitere Einw. von Hydrazinhydrat in das Oxytriazolderivat umgewandelt wird. — Die Beobachtung von DIMROTH, sowie CURTIUS und THOMPSON (LIEBIGS Ann.



335. 86 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4141; C. 1904. II. 1227 und 1907. I. 278), daß sich Oxytriazolderivate in alkal. Lsg. mit Diazobenzolsalzen unter B. von Farbstoffen kondensieren, konnten Vf. am Oxytriazolacetylglycinbenzalhydrat und Benzaloxotriazolacetylhydrazid bestätigen. Während nach früheren Beobachtungen (vgl. STRUVE und RADENHAUSEN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 227; C. 95. II. 865) Säurehydrazide mit Diazobenzolsalzen Azide geben, tritt eine derartige Rk. hier nicht ein, da die Hydrazidgruppe durch den Benzalrest geschützt ist.

Experimentelles. 7,5 g *Diazoacetylglycylglycinäthylester* (F. 156—158°) in 120 cem absol. A. gibt mit 4 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (1½ Stde.) *Diazoacetylglycylglycinhydrazid*,  $C_6H_{10}O_3N_6 = N_2CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHNH_2$ ; gelbe Nadeln, aus A. + W., beginnt sich bei 160° zu zers., schm. plötzlich unter Aufschäumen bei 167°; wl. in h. absol. A., unl. in k. A. und Ä.; sl. in W.; die gelbe, wss. Lsg. reduziert  $AgNO_3$  schon in der Kälte und zers. sich beim Erwärmen unter Gasentw.; sie entfärbt sich mit verd. SS. unter stürmischem Entweichen von N, desgleichen mit NaOH ohne Gasentw. — *Diazoacetylglycylglycinbenzalhydrazid*,  $C_{13}H_{14}O_3N_6 = N_2CHCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHN : CHC_6H_5$ , gelblichweißes, scheinbar amorphes Pulver, F. 180—181° (Zers.); fast unl. in W., A., Eg., Ä., l. in verd. HCl unter Zers. und Gasentw. — *Oxyacetylglycylglycinhydrazid*,  $C_6H_{12}O_4N_4 = (HO)CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHNH_2$ . B. aus Diazoacetylglycylglycinhydrat in A. beim Kochen in wss. Lsg. oder mit sehr verd. HCl in der Kälte; leichtes, weißes Pulver; sl. in W.; fast unl. in h. A. und Ä.; beginnt sich bei 230° zu schwärzen, ist bei 240° vollständig verkohlt, aber noch nicht geschmolzen. — *Oxyacetylglycylglycinbenzalhydrazid*,  $C_{13}H_{16}O_4N_4 = (HO)CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHN : CHC_6H_5$ , farblose Täfelchen, aus W. + A., ist bei 240° verkohlt, aber noch nicht geschmolzen; ll. in W., swl. in A. — *Acetyloxyacetylglycylglycinhydrazid*,  $C_8H_{14}O_5N_4 = (CH_3CO \cdot O)CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHNH_2$ . B. aus Diazoacetylglycylglycinhydrat mit Eg.; mikrokristallines Pulver, aus verd. A., zers. sich allmählich von 180° an unter Verkohlungs; sl. in W., Eg., wl. in h. A., fast unl. in Ä., Lg., Chlf.

*Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetylglycinhydrazids*,  $C_2HN_3(OH_2)_5 \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. aus 2,3 g Diazoacetylglycylglycinester in 20 cem absol. A. mit 3 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (5—6 Stdn.); läßt sich nicht zum Krystallisieren bringen; enthält Spuren von Hydrazinhydrat; sl. in W. mit stark alkal. Rk., wl. in h. A., unl. in Ä., Chlf., Lg., Bzl. — Das Kaliumsalz  $C_2HN_3(OK) \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHNH_2$  entsteht aus Diazoacetylglycylglycinhydrat mit alkoh. KOH bei Siedetemp.; es bildet eine weiße, krystallinische M., zieht an der Luft begierig W. an und zerfließt; die wss. Lsg. reagiert alkal.; zll. in h. A., unl. in Ä. — *5-Oxytriazol-1-acetylglycinbenzalhydrazid*,  $C_{13}H_{14}O_3N_6 = C_2HN_3(OH) \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHN : CHC_6H_5$ . B. aus dem Oxytriazolacetylglycinhydraziddiammonium- oder -kalium in wss. Lsg. mit Essigsäure und Benzaldehyd, in ersterem Falle neben Benzalazin; hellbraunes Pulver, schm. gegen 180° unter Zers.; wl. in W., Ä., k. A.; l. in sd. A. mit stark brauner Färbung (Zers.).

*4-Azotoluol-5-oxotriazol-1-acetylglycinbenzalhydrazid*,  $C_{26}H_{20}O_3N_8 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_2N_3(OH) \cdot CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHN : CHC_6H_5$ . B. aus der zuletzt beschriebenen Benzalverb. mit p-Diazotoluolsulfat in verd. NaOH; rötlichbraune Nadeln, aus h. A., F. 151,5°; ll. in h. A., Eg., wl. in Ä., Chlf., Aceton, fast unl. in Bzl., Lg., W. — *4-Azotoluol-5-oxotriazol-1-acetylbenzalhydrazid*,  $C_{18}H_{17}O_2N_7 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_2N_3(OH) \cdot CH_2CO \cdot NHN : CHC_6H_5$ . B. aus Benzal-5-oxotriazol-1-acetylhydrazid in derselben Weise; orange gefärbtes Pulver, aus k. verd. NaOH + Essigsäure, F. 149,5° (Zers.), unl. in W., wl. in h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2447—57. 24/9. [11/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Theodor Curtius und Thomas Callan, *Die Umwandlung von Diazo- hydraziden in Monohalogenhydrazide und Azide*. Vff. haben das Verhalten des Diazo- acetylglycinhydrazids von CURTIUS u. WELDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 862; C. 1910. I. 1792) gegen Halogenwasserstoffe näher untersucht. Aus den dabei resul- tierenden halogenwasserstoffsäuren Salzen der Halogenacetylglycinhydrazide er- hieltene sie mit  $\text{NaNO}_2$  Halogenacetylglycinazide, die ersten Vertreter der Klasse der Halogenfettsäureazide, die alle charakteristischen Eigenschaften der Säureazide zeigen. — Die FF. der im folgenden beschriebenen Verb. zeigen einige bemerkens- werte Regelmäßigkeiten: Bei den halogenwasserstoffsäuren Salzen der Hydrazide und bei deren Benzalverb., sowie bei den Aniliden fällt der F. vom Cl zum J; bei den Urethanen dagegen steigt er vom Cl zum J.

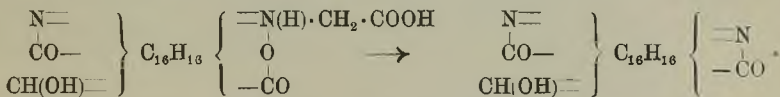
Experimentelles. Diazoacetylglycylglycinhydrazid (vgl. vorstehendes Referat) gibt mit HCl-Gas in A. unter Entw. von N ein weißes Pulver, ll. in W., wl. in A., F. 172—174°, deren Zus. aber nicht dem Chloracetylglycylglycinhydrazidchlor- hydrat entspricht; vielleicht wird der Chloracetylrest teilweise abgespalten. — *Chloracetylglycinazid*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl} = \text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$ , B. aus salzsaurem Chloracetylglycinhydrazid in Eiswasser und Ä. mit  $\text{NaNO}_2$  unter starker Kühlung; weiße Blättchen, aus Ä., verpufft auf dem Spatel in der Flamme; zwl. in W.; gibt beim Erhitzen der wss. Lsg. ein weißes, unl. Pulver vom F. 184—185°. — *Chlor- acetylglycinanilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ , B. aus Chlor- acetylglycinazid in Ä. mit Anilin; weiße Nadeln, aus Ä. oder A., F. 170—171°; ll. in h. A.; fast unl. in Ä. u. W. — *Chloracetylamidomethylurethan*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl} = \text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\cdot\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , B. aus Chloracetylglycinazid in Ä. mit absol. A. bei Siedetemp.; weiße Blätter, aus A., F. 149—150°; wird durch verd., sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entw. von  $\text{CO}_2$  zers.

*Bromacetylglycinhydrazidhydrobromid*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2 = \text{BrCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNH}_2$ , HBr, B. aus Diazoacetylglycinhydrazid in absol. A. mit HBr unter Kühlung mit Eiswasser; krystallinisches Pulver, beginnt sich bei 115° allmählich zu zers.; sl. in W., zerfließt bald an der Luft. — *Bromacetylglycinbenzalhydrazid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br} = \text{BrCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ , weißes, scheinbar amorphes Pulver, F. 187 bis 190° (Zers.); wl. in W., A., Ä. — *Bromacetylglycinazid*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4\text{Br} = \text{BrCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$ , B. wie die Cl-Verb.; weiße Blättchen, aus Ä.; auf dem Spatel er- hitzt, schm. es, dann verpufft es. — *Bromacetylglycinanilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = \text{BrCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Nadeln, aus Ä. u. A., F. 161—162°. — *Bromacetyl- amidomethylurethan*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ , farblose Blätter, aus h. A., F. 154—155°.

*Jodacetylglycinhydrazidhydrojodid*, B. aus Diazoacetylglycinhydrazid in absol. A. mit HJ-Gas unter Kühlung; wird durch wiederholte Behandlung mit Ä. zers.; konnte nicht rein erhalten werden. Mit k. W. trat keine vollständige Lsg. ein; das Filtrat gab die unten beschriebenen Verb. mit Benzaldehyd etc. Der in W. unl. Rückstand bewies sich als ein Gemenge zweier Körper, die sich mit h. A. voneinander trennen ließen. Der in A. unl. hochschm. Anteil ist wahrscheinlich als das *symm., sekundäre Hydrazid des Jodacetylglycins*,  $\text{JCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNH}\cdot\text{COCH}_2\text{NH}\cdot\text{COCH}_2\text{J}$ , zu betrachten, das seine Bildung der oxydierenden Wirkung des vorhandenen freien J auf das primäre Hydrazid verdankt. Der in w. A. ll., in k. wl. Anteil hatte die Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$  entsprechend einem *Jodacetylglycinäthyl- hydrazid*, weiße, mikroskopische Nadeln, F. 147—148°; unl. in Ä.; langsam l. beim Kochen mit W.; diese Lsg. hinterließ beim Eindunsten einen weißen Rückstand, der bei 102—104° schm., in W. viel leichter l. war als die ursprüngliche Verb. u. mit Benzaldehyd dieselbe Benzalverb. lieferte, wie das rohe Jodhydrazidhydrojodid; beim Kochen mit W. geht also die  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe, die vielleicht in den Hydrazinrest eingetreten ist, merkwürdigerweise wieder verloren. — *Jodacetylglycinbenzalhydrazid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{J} = \text{JCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ , weißes, scheinbar amorphes

Pulver, F. 177—179°; unl. in W. und Ä., wird mit sd. h. A. langsam unter Zers. aufgelöst. — *Jodacetylgylicinazid*,  $\text{JCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$ , weiße Blättchen; auf dem Spatel verpufft es in der Flamme nach dem Schmelzen. — *Jodacetylamidomethylurethan*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{J} = \text{JCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\cdot\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , weiße Blättchen, aus A., F. 171° unter Gasentw. — *Jodacetylgylicinamid*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{J} = \text{JCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , B. aus reinem Diazoacetylgylicinamid in absol. A. mit HJ-Gas; weiße Nadeln und Blättchen, aus sd. absol. A., F. 173—175° bei raschem Erhitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2457—67. 24/9. [11/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

**Hermann Leuchs** und **Paul Reich**, *Reaktionen der Strychninonsäure und des Strychninolons*. (X. Mitteilung über Strychnosalkaloide.) (IX. vgl. S. 1390.) In Fortsetzung früherer Verss. (LEUCHS, SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2494; C. 1909. II. 715) haben Vff. in vorliegender Arbeit versucht, in der Strychninonsäure  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$  die Funktionen der O- und N-Atome sicher festzustellen. — Beim Verestern mit Methylalkohol entstand zuerst der Monomethylester, der bei weiterer Einw. in HCl-haltige Prodd. überging, aus denen unter Aufnahme von W. sich zwei Prodd. bildeten:  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}(\text{:N}\text{--CO})(\text{:N})(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}_2\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{H}_2\text{O}?)$  und ein zweites, das anscheinend das Hydrat eines Dimethylesters ist; infolge der Wasseraufnahme ist es zweifelhaft, ob die zweite Methylgruppe in ein ursprünglich vorhandenes oder in ein neu gebildetes Carboxyl eingetreten ist, da die  $\text{:N}\text{--CO}$ -Gruppe leicht unter B. einer Iminosäure  $\text{:NH}\text{||CO}_2\text{H}$ — aufgespalten wird. — Mit verd. HCl lieferte die Strychninonsäure zwei Hydrate unter Bindung von einem und zwei Mol. W.; das erste stellt wohl eine durch Öffnung der Säureamidgruppe entstandene Iminosäure dar; für die weitere Wasseranlagerung kommt vielleicht der Übergang der Ketogruppe in die ortho-Form  $\text{--C(OH)}_2\text{--}$  oder Addition an eine doppelte Bindung in Betracht. — Die B. eines Anilids der Strychninonsäure beim Erhitzen auf hohe Temp. spricht dafür, daß die Ketogruppe sich nicht in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl befindet. Für die Spaltung der Strychninolsäure, der zugehörigen Alkoholsäure, in Glykolsäure und Strychninolon gelten demnach gleichfalls die über Brucinolon dargelegten Ansichten (vgl. LEUCHS, WEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3703; C. 1909. II. 1877), die in folgendem Schema zum Ausdruck kommen:



In der Tat enthält das Strychninolon eine alkoh. Hydroxylgruppe; auch das Vorhandensein zweier Säureamidgruppen glauben Vff. nachgewiesen zu haben (vgl. den experimentellen Teil).

*Strychninonsäuremethylester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ , B. aus Strychninonsäure und  $2\frac{1}{2}\%$  ig. methylalkoh. HCl bei Siedetemp. (4—5 Min.); Prismen mit schief abgeschnittenen oder dachförmigen Enden, aus 110 Vol-Teilen h. Methylalkohol, F. 247—249°; enthält wahrscheinlich Krystallalkohol, den es bei 80° im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  verliert; kaum l. in Ä., PAe., Bzl., wl. in W., ll. in Essigester, Aceton, A., sl. in Chlf., Eg.; unl. in verd. S. und Alkali in der Kälte, langsam beim Erhitzen. — *Strychninonsäuremethylesterhydrat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$ , B. aus der S. in Methylalkohol beim Einleiten von trockenem HCl bei Siedetemp. und Behandlung des Prod. mit Sodalsg.; rechtwinklige Prismen oder Tafeln, aus ca. 12 Tln. h. Methylalkohol, F. 184—186°; l. in Bzl., Aceton, Essigester, Chlf., Eg., A.; zwl. in h. W., ll. in verd. k. HCl u. verd. k. Alkali. — Die methylalkoh. Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Monoesterhydrats gab mit W. und Platinchlorwasserstoffsäure ein amorphes Chlor-

platinat, dessen Methoxylgehalt beweist, daß die zugrundeliegende Base zwei veresterte Carboxylgruppen enthält (vgl. den theoretischen Teil).

In den gesammelten Mutterlaugen der im folgenden beschriebenen, durch Einw. von 5-n. HCl auf Strychninonsäure bei Siedetemp. erhaltenen Hydrate konnten geringe Mengen von *Glykolsäure* nachgewiesen werden, ein Zeichen dafür, daß auch die Strychninonsäure in geringem Maße der Spaltung fähig ist, welche die Strychninolsäure durch Alkali erleidet; das dem Strychninolon entsprechende Prod. konnte aber nicht gewonnen werden. — *Strychninonsäurehydrat*,  $C_{21}H_{22}O_7N_2$ , Nadeln, aus ca. 50 Tln. h. W., enthält ca. 2 Mol. Krystallwasser, das es bei 105° im Vakuum über  $P_2O_5$  verliert; färbt sich von 240° an, F. 270—275° (Zers.); sl. in Eg., l. in Methylalkohol; ll. in verd. HCl, Sodalsg. und ganz verd. Alkali, von dem 1 Äquivalent zur Neutralisation ausreicht;  $[\alpha]_D^{20} = \text{ca. } +39,6^\circ$  (0,2349 g in 5,63 cem  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH). — *Strychninonsäuredihydrat*,  $C_{21}H_{24}O_8N_2$ , rechtwinklige Prismen, aus W., enthält ein Mol. Krystallwasser, das es bei 100° verliert; F. 235—240° unter Bräunung; l. in ca. 10 Tln. h. Eg., krystallisiert daraus in Nadelchen; wl. oder unl. in sonstigen organischen Mitteln; ll. in verd. HCl und verd. Soda- oder Alkalilauge. Na· $C_{21}H_{23}O_8N_2$ : Prismen, F. 250—255° (Zers.), l. in ca. 125 Tln. k. W.

*Nitrostrychninonsäure*,  $C_{21}H_{19}O_8N_3$ , B. aus Strychninonsäure und 5-n.  $HNO_3$  unter Zusatz von Harnstoff bei Siedetemp.; sechseckige Blättchen, aus 60 Tln. h. Eg., F. 264—266° (Zers.); l. in ca. 600 Tln. h. W., krystallisiert daraus in Nadelchen; ll. in h. Eg., wl. in A., Methylalkohol, Aceton, etwas l. in Essigester, Bzl., unl. in Ä., PAe., swl. in Chlf.; gibt mit n. Alkali eine dunkelgelbe Lsg. — *Anilid der Strychninonsäure*,  $C_{27}H_{25}O_5N_3$ , B. aus Strychninonsäure mit Anilin bei Siedetemp.; Prismen, aus 75%ig. Essigsäure, F. nicht scharf gegen 255° unter völliger Zers.; fast unl. in W.; wird von sd. Alkali kaum angegriffen; wl. in A., Methylalkohol, nicht ll. in Chlf., sl. in h. Eg.

Strychninolon gibt mit rauchender HCl bei 100° die Chlorhydrate zweier isomerer Basen. *Chlorhydrat des Strychninolonhydrats I*,  $C_{19}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$ , Prismen, aus ca. 10 Tln. h. W., F. 305—310° (Zers.); unl. in Chlf., Aceton, wl. in h. Methylalkohol, zl. in A., sl. in Eg.; in verd. HCl schwerer l. als in W., sl. in konz. HCl; die freie Base konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden. — *Strychninolonhydrat II*,  $C_{19}H_{20}O_4N_2$ , wurde aus dem Rückstand der methylalkoh. Mutterlauge des Chlorhydrats I. nach Behandlung mit Soda neben einem anderen Prod. (Prismen, unl. in verd. NaOH, wl. in W., F. gegen 235°, enthält kein Cl) isoliert; Nadeln oder Prismen, aus ca. 20 Tln. h. W., sintert von 230° an, schm. bei 239 bis 240°; enthält 4 Mol. Krystallwasser, das es bei 80° im Vakuum über  $P_2O_5$  verliert; sl. in Eg., zll. in A., Methylalkohol, swl. in Chlf.; die wss. Lsg. reagiert neutral; sl. in verd. HCl u. Sodalsg.; zeigt also den Charakter einer Aminosäure; Verss., das salzsaure Salz in reinem Zustand zu gewinnen, schlugen fehl, wodurch es sich von dem Hydrat I. unterscheidet.

*Acetylstrychninolon*,  $C_{21}H_{20}O_4N_2$ , B. in Eg. mit Acetylchlorid bei Siedetemp.; Säulen mit flächenreichen Enden, aus sd. Methylalkohol, F. 126—128° unter Aufschäumen; kaum l. in PAe. und Ä., l. in A., Essigester, Bzl., Aceton; sl. in Chlf., Eg., wl. in W.; ll. in konz. HCl ohne Färbung. — *Strychninolonchloridhydrat*,  $C_{19}H_{19}O_3N_2Cl$ , B. aus reinem Strychninolon (F. 230°;  $[\alpha]_D^{20} = -110^\circ$ , in Eg.) in Chlf. mit Phosphoroxychlorid bei 0° u. nachfolgender Behandlung mit A.; Nadeln, aus 60 Volumteilen absol. A., F. 236°; wl. in h. W., daraus krystallisiert es in sechseckigen Blättchen; die wss. Lsg. reagiert nicht mit  $AgNO_3$ ; sl. in Eg., Chlf., Methylalkohol, l. in Aceton, Bzl., Essigester, unl. in PAe., Ä.; nur wl. in verd. SS. und Alkalien in der Hitze. Diese Verb. ist wahrscheinlich durch Austausch des Hydroxyls gegen Cl und Aufnahme von 1 Mol. W. entstanden, letzteres jedoch

jedenfalls nicht an einer Säureamidgruppe, da sie in verd. S. wl. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2417—29. 24/9. [10/8.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

**Harriette Chick und C. J. Martin**, *Über die „Hitzekoagulation“ der Proteine.* Die Hitzekoagulation wurde an krystallisiertem *Hämoglobin* und krystallisiertem *Eieralbumin* studiert. Die völlige Löslichkeit dieser Eiweißkörper nach trockenem Erhitzen auf 110—130° beweist, daß die Hitzekoagulation kein bloßer Temperatureffekt, sondern eine Rk. zwischen W. und Protein ist. In wss. Hämoglobinslgg. ist die Geschwindigkeit der Koagulation stets proportional der Konzentration des restierenden unveränderten Hämoglobins. Sie ist demnach eine Rk. 1. Ordnung. Die Koagulation der Lsgg. von Eieralbuminkrystallen ist auch ein gewöhnlicher Zeitprozeß, aber die Koagulationsgeschwindigkeit nimmt rascher ab, als aus der Konzentrationsabnahme des unveränderten Proteins berechnet werden kann. Diese Tatsache erklärt sich durch eine mangelnde Homogenität in der Zus. der Eierweißkrystalle. Speziell komplizieren sich die Verhältnisse durch einen Gehalt von teils freier, teils salzartig gebundener S. (vgl. OSBORNE, Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 477; C. 1900. I. 539). Zur ursprünglichen Lsg. gegebenes Alkali wird meistens für die Zers. der sauren Eiweißsalze verwendet. Die Abnahme der freien S. erfolgte nur allmählich. Die Neutralisation mit Alkali reduziert die Koagulationsgeschwindigkeit auf  $\frac{1}{60}$  der ursprünglichen.

Die Beschleunigung der Koagulationsgeschwindigkeit einer neutralen Eieralbuminslg. durch Zugabe von S. ist anfangs gering, wächst aber bei jedem erneuten Zusatz unverhältnismäßig. Die H-Ionenkonzentration spielt dabei eine, doch nicht die einzige Rolle. Vielleicht beruht die beschleunigende Säurewrkg. auf der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für die gebildeten sauren Proteinsalze größer ist als die des freien Proteins. — Koaguliert Eieralbumin in einer, freie S. enthaltenden Lsg., so wird S. gebunden, u. zwar für kleine Konzentrationen eine der Menge der freien S. proportionale Quantität. Bei höheren Konzentrationen ist der Betrag der vom Koagulum fixierten S. geringer. Der Fixationsprozeß ist ein Adsorptionsvorgang. — Die Koagulation beider Proteine wird durch die Temp. nach dem Gesetz von ARRHENIUS oder einem ähnlichen logarithmischen Gesetz beeinflusst. Der Temperaturkoeffizient ist sehr hoch, 1,91 für Eieralbumin, 1,3 für Hämoglobin. (Journ. f. Physiol. 40. 404—30. 1/7. London. Lister Inst. of Preventive Medicine.) GUGGENHEIM.

## Physiologische Chemie.

**L. Ljalin**, *Über Enzyme der Diastase.* Vf. untersuchte die Wirkungsfähigkeit verschiedener Diastasesorten, die nach verschiedenen Methoden gewonnen worden waren, und fand, daß 1. die verzuckernde und lösende Wrkg. auf Stärke einander entsprechen; 2. beim Trocknen des Malzes tritt eine Verminderung der fermentativen Wrkg. ein; 3. die käuflichen Sorten hatten im Vergleich zu den vom Vf. durch Fällen mit Ammoniumsulfat hergestellten Sorten eine geringere Wrkg. — Parallel verliefen auch die koagulierenden und die proteolytischen Wrkgg. der Diastase, sowie die oxydierende Wrkg. der Oxydase. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 624—33. 10/6.) FRÖHLICH.

**Reginald R. Bennett und J. D. E. Anklesaria**, *Eine Bemerkung über die Blüten von Bassia latifolia.* Aus den Blüten von *B. latifolia* wird in vielen Teilen Indiens A. gewonnen. Eine Unters. ergab, daß sie 49,8% Invertzucker und 13,4% Rohrzucker enthalten (auf lufttrockne Blüten bezogen). Der Wassergehalt betrug

18%, der Aschegehalt 2,6% (im wesentlichen aus Sand bestehend), der Proteingehalt 0,7%. — Aus dem wss. Auszug der Blüten wurde nach der Behandlung mit Hefe ein stark riechender A. erhalten. Ein völlig reiner A. ließ sich erst bei wiederholter Dest. unter Zusatz von festem  $K_2CO_3$  gewinnen. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 141—42. 30/7.) HEIDUSCHKA.

**Horace Finmore**, *Chemische Untersuchung des Rhizomens von Cimicifuga Racemosa*. Ausführliche Beschreibung der chemischen Unters. von Rhizoma cimicifuga racemosa. Zu den schon früher gemachten Angaben (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 145; C. 1909. II. 1670) des Vfs. ist folgendes hinzuzufügen: Aus der wss. Lsg. des alkoh. Extraktes ließ sich auch Salicylsäure isolieren. Die Pae.-Lsg. enthielt noch flüchtige Fettsäuren. Die aus der äth. Lsg. gewonnene krystallinische Substanz, F. 202° ergab Analysenwerte, welche mit der Formel  $C_{14}H_{22}O_4 \cdot H_2O$  annähernd übereinstimmen, beim Kochen derselben mit HJ wurde Methyljodid erhalten. Der eine krystallinische Stoff der Chlf.-Lsg. war wasserhaltig, erweichte bei 236°, schmolz bei ca. 244° und im wasserfreien Zustande bei 217—225°. Es scheint ein A. zu sein, eine Methoxylgruppe enthält er nicht, seine Analysenresultate stimmten mit der Formel  $C_{15}H_{24}O_4$  überein. Der andere krystallinische Stoff, F. 218 bis 220°, der Chlf.-Lsg. zeigte ein ähnliches Verhalten. Alle 3 Stoffe lösten sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und in konz.  $H_2SO_4$  mit grünllicher Fluorescenz. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 142—44. 30/7.) HEIDUSCHKA.

**Pouget**, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf die Cumarinpflanzen und einige Pflanzen, deren Geruch von hydrolysierten Glucosiden herrührt*. (Vgl. E. HECKEL, S. 982.) Benutzt wurde eine durch einen Strom von 110 Volt und 4 Amp. gespeiste Quarzlampe, welche man verschieden lange und in verschieden großer Entfernung auf *Asperula odorata*, *Melilotus officinalis*, *Anthoxanthum odoratum* und *Herniaria glabra* einwirken ließ. In allen Fällen trat der Cumaringeruch ziemlich bald auf, bei *Melilotus* und *Asperula* gleich schnell, bei *Anthoxanthum* weniger rasch, am spätesten bei *Herniaria*. Analoge Erscheinungen zeigten Kresse, Rettich, Löffelkraut und Kirschlorbeerblätter unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen. Auch hier trat nach kurzer Belichtung der charakteristische Geruch auf. — Es ergibt sich hieraus, daß auch die ultravioletten Strahlen die Zelle töten, während die in ihr enthaltenen Enzyme erhalten bleiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 566—69. [19/9.\*]) DÜSTERBEHN.

**J. F. Hoffmann** und **S. Sokolowski**, *Über die Atmung lagernder Gersten*. Mit derselben Apparatur, die zu den Verss. über Kartoffelatmung verwendet wurde (vgl. S. 1311), haben Vff. die  $CO_2$ -Ausscheidung von *Gerste* untersucht. Die für jeden Vers. benutzte Menge betrug nur 2 kg, dafür wurde je 20 Stdn. gelüftet, u. zwar mit Geschwindigkeiten von 4, 2 und 1 l Luft pro Stde. Vff. kommen zu folgenden Resultaten: Die Atmung der Gerste wächst mit dem Eiweißgehalt. Die Korngröße zeigt sich ohne Einfluß (doch ergaben Verss. von ABRAHAMSON, daß bei steril keimender Gerste große Körner schwächer atmen als kleine). Schimmelbildung beeinflusst die Atmung wesentlich, so daß der Einfluß des Eiweiß- oder Wassergehaltes dadurch verdeckt werden kann. Eiweißreiche, muffige Gersten atmen unter gleichen Umständen stärker als eiweißarme muffige Gersten. Durch schwache Lüftung (2 l pro Stde.) läßt sich das Auftreten von muffigem Geruch u. die B. von Schimmel bei wasserreichen Gersten (14% und mehr) nicht verhindern oder beseitigen, starke Lüftung (20 l pro Stde.) bewirkt dagegen Verschwinden des Geruchs und Zurückgehen der Atmung auf den normalen Stand. (Wehschr. f. Brauerei 27. 469—71. 17/9. 483—86. 24/9. 498—503. 1/10.) PINNER.

**Emil Abderhalden und Walter Frei**, *Über das Verhalten des Blutes (Plasma, resp. Serum und rote Blutkörperchen) von an perniziöser Anämie erkrankten Pferden gegen Saponin*. Unterss. an an perniziöser Anämie erkrankten Pferden zeigten, daß bei ihnen stets größere Mengen von Saponinlg. notwendig waren, um im Gesamtblut Hämolyse hervorzurufen, als bei dem gleichzeitig verwendeten Blut normaler Tiere. Bei den gewaschenen roten Blutkörperchen waren keine charakteristischen Unterschiede gegenüber normalen roten Blutkörperchen aufweisbar. Ferner hemmte das Serum der erkrankten Tiere in allen Fällen bedeutend stärker als das normaler Pferde. (Archiv f. wissenschaftl. u. prakt. Tierheilkunde 36. 1—9. Sep. von Vff.) RONA.

**M. Miculicich**, *Über den Einfluß von Elektrolyten und Anelektrolyten auf die Permeabilität der roten Blutkörperchen*. Lsgg. von Salzen und Anelektrolyten, die an und für sich nicht hämolytisch wirken, bedingen wahrscheinlich durch Permeabilitätsveränderungen eine verschiedenartige Förderung der Hämolyse durch Urethan, Alkohol und Saponin. Die Beeinflussung der Urethanhämolyse erfolgt nach folgender Reihe:  $\text{SCN} > \text{J} > \text{NO}_3 > \text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 > \text{SO}_4 > \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 > \text{Rohrzucker} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Li}$ . Während bei der Alkohohlämolyse der Verlauf im großen und ganzen analog ist, zeigen sich die Verhältnisse bei der Saponinhämolyse gerade umgekehrt. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 523—27. 3/9. [24/8.] Graz. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

**Karl Dieterich**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Bienenharzes (Propolis)*. (Vgl. Pharm. Post 40. 639; Chem.-Ztg. 31. 987; C. 1907. II. 1428.) Wenn man die Unterschiede zwischen der Handelsware und dem selbst gesammelten Bienenharz betrachtet und berücksichtigt, daß der aromatische Balsam und das Harz die Hauptträger des Aromas und damit besonders wertvoll für die Verwendung für Räucherzwecke sind, so ist für die Wertbestimmung des Bienenharzes folgendes zu beobachten: 1. die Asche betrage nicht über 2%; 2. das wss. Extrakt soll stark opalisieren, stark aromatisch riechen und ca. 5—6% betragen; 3. der Gehalt an Propolis-Rohwachs soll möglichst niedrig sein; 4. der Gehalt an Propolis-Harz und 5. der Gehalt an Propolis-Balsam soll ein möglichst hoher sein; 6. der unl. Rückstand soll ebenfalls möglichst niedrig sein und jedenfalls 13—14% nicht überschreiten. Auch sollen die Rückstände keinesfalls metallische oder andere Beschwerungsmittel enthalten. (Chem.-Ztg. 34. 1006. 22/9.; Pharmaz. Ztg. 55. 771. 21/9.; Pharm. Zentralhalle 51. 867—73. 22/9.; Pharm. Post 43. 734—35. 23/9.; Apoth.-Ztg. 25. 762—63. 1/10. Helfenberg. Lab. d. Chem. Fabrik. Vortrag v. d. 82. Vers. deutscher Naturf. u. Ärzte in Königsberg.) HEIDUSCHKA.

**Leonhard Hill und Martin Flack**, *Der Einfluß von Sauerstoffinhalationen auf die Muskelarbeit*. Die Tatsache, daß bei  $\text{O}_2$ -Atmung die bis zum erneuten Atemschöpfen ertragene  $\text{CO}_2$ -Tension der Lungenalveolenluft bis zu 11,18% gesteigert und auf 1,47% vermindert werden kann (vgl. Journ. of Physiol. 37. 77; C. 1908. II. 958), ermöglicht eine Erleichterung der Muskelarbeit durch  $\text{O}_2$ -Inhalationen. Dies wird durch Verss. an geübten Sportsleuten u. untrainierten Personen und durch Versuche mit forciertem Atmen bestätigt. (Journ. of Physiol. 40. 347—72. 1/7. London. Lab. des London Hospital Medical College.) GUGGENHEIM.

**E. Jerusalem und E. H. Starling**, *Über die Bedeutung des Kohlendioxyds für den Herzschlag*. Die normale  $\text{CO}_2$ -Tension des Blutes ist eine notwendige Bedingung für die Aufrechterhaltung des normalen Blutdruckes und der normalen Herztätigkeit. Jede Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Tension des durch die Coronariagefäße

strömenden Blutes verursacht eine entsprechende Erschlaffung des Herzens, welche sowohl das systolische, als das diastolische Schlagvolumen beeinflußt, das systolische bei hoher  $\text{CO}_2$ -Tension (12—20% einer Atm.) mehr als das diastolische (vermindertes Schlagvolumen). Bei geringen  $\text{CO}_2$ -Tensionen (2—8% einer Atm.) nimmt das Schlagvolumen mit steigender Tension zu. Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Tension verursacht eine Verlangsamung des Herzschlages, welche bei niedrigen  $\text{CO}_2$ -Spannungen gering, mit steigender Tension aber sehr ausgesprochen ist. Es gibt ein, mit fallender Bluttemp. wahrscheinlich steigendes Optimum der  $\text{CO}_2$ -Tension, bei welchem das Minuten-Herz-Schlagvolumen einen maximalen Wert besitzt. (Journ. of Physiol. **40**. 279—94. 13/5. London. Inst. f. Physiol. Univ. College.) GUGGENHEIM.

H. M. Vernon, *Die Respiration des Schildkrötenherzens mit Beziehung zu seiner Funktionstüchtigkeit*. Die früher (Journ. of Physiol. **39**. 149; C. 1909. II. 1933) beim *Studium der Gewebeatmung überlebender Nieren unter dem Einfluß von Giften* unberücksichtigt gebliebene Funktionstüchtigkeit des Versuchsorganes wird in analogen Vers. am überlebenden Schildkrötenherzen durch eine Beobachtung dessen Kontraktionsverhältnisse festgestellt. Die Vitalität des mit oxygenierter RINGERScher Fl. durchströmten Herzens bleibt 105 Stdn. erhalten. Dabei bleibt die anfängliche Kontraktionsamplitude 2—3 Tage erhalten. Die Schnelligkeit des Herzschlages nimmt im Verlauf des Experimentes regelmäßig ab. Gleichzeitig fällt die  $\text{CO}_2$ -Abgabe von einem Anfangswert von 80 ccm pro kg und pro Stde. auf 50 ccm und bleibt 40—50 ccm von ca. der 9. bis zur 50. Perfusionsstunde. Dann steigt die  $\text{CO}_2$ -Bildung infolge beginnender Fäulnis. Die  $\text{CO}_2$ -Abgabe eines mit mäßiger Kraft schlagenden Herzens kann bis auf 13 ccm pro Stde. sinken. Zugabe von Schildkrötenblutserum oder 0,1% Dextrose zur Perfusionsflüssigkeit verbessert die Vitalität des Herzens nicht. RINGERS Fl. gibt mit 0,021% KCl bessere Resultate, als mit doppelt oder halb so viel KCl.

$\text{HgCl}_2$  affiziert die kontraktile Kräfte des Herzgewebes nicht direkt. Perfusion mit 0,01%  $\text{HgCl}_2$  während 51 Min. bewirkte innerhalb  $5\frac{1}{4}$  Stdn. bei andauernden mäßigen  $\text{CO}_2$ -Abgaben keinen Herzstillstand. Eine kleinere Giftdosis kann unmittelbar ganz oder fast ohne Herzwirk. bleiben, späterhin aber bei verminderter Kontraktionsamplitude eine verminderte Herzschlaggeschwindigkeit (bis zu 1,2 pro Min.) hervorrufen. — NaF vermindert die Kontraktionsfähigkeit des Herzmuskels u. hemmt sie innerhalb wenigen Min., verursacht aber bei geringerer Konzentration (0,05%) keine bleibende Schädigung. Größere Konzentration (0,2%) schädigt das Herz, tötet es aber nicht. Die  $\text{CO}_2$ -Abgabe wird vermindert, steigt aber allmählich wieder auf die normale Höhe. — Formaldehyd wirkt ähnlich wie NaF. Die Erholung des vergifteten Herzens ist jedoch viel langsamer, kann aber so weit gehen, daß die Kontraktionsamplitude und die  $\text{CO}_2$ -Abgabe zuletzt größer sind als beim unvergifteten Herzen. — Bei wiederholter Vergiftung mit HCN (bis 0,04%) und mit  $\text{NaHSO}_3$  (bis 0,05%) kann sich das Herz wieder völlig erholen. (Journ. of Physiol. **40**. 295—315. 13/5. Oxford. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

Witold Staniewicz, *Experimentaluntersuchungen über die Fettverdauung in Ciliaten* wurden mit *Paramecium caudatum* Ehrbg. und *Stentor Roeselli* Ehrbg., gelegentlich auch mit anderen Infusorien, ausgeführt. Die Infusorien nahmen die ihnen dargebotenen, mit verschiedenen Farbstoffen gefärbten Fetttröpfchen auf, stießen sie aber nach einiger Zeit wieder aus, ohne von dem Fett etwas aufzunehmen. Bei einigen Farbstoffen, so z. B. bei Indophenol, findet eine Entfärbung der damit gefärbten und aufgenommenen Fetttröpfchen im Infusorienkörper, wohl infolge von Reduktionsprozessen, statt. Der Farbstoff erscheint gleichzeitig in der pulsierenden Vakuole und wird von hier hinaus befördert. Die Infusorien scheinen



auf diese Art ihnen schädliche Stoffe zu entfernen. Tatsächlich wirkt eine Indophenollsg. schädlich auf Infusorien. Eine Einwirkung des Protoplasmas auf die aufgenommenen Fetttropfchen findet also statt, doch wird von dem Fett selbst nichts verdaut. So konnte nach Ernährung mit reinem Fett keine Vermehrung der durch Sudan III färbbaren fettartigen Körnchen im Endoplasma der Infusorien festgestellt werden. Das Körperfett der Infusorien stammt von anderen Nährstoffen, die sie verdauen können, her, also besonders von Eiweißkörpern u. Kohlenhydraten. Die Unfähigkeit, Fett zu verdauen, scheint die Protozoen physiologisch von den Metazoen zu unterscheiden, die in allen Gruppen diese Fähigkeit besitzen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 199—214. April. [7/3.\*] Krakau. Lab f. Zoologie.)

KEMPE.

F. Rogoziński, *Beiträge zur Kenntnis des Phosphorstoffwechsels im tierischen Organismus*. Vf. untersuchte die Einw. von Na-Phosphat, Phytin und Lecithin auf den N- und  $P_2O_5$ -Umsatz des tierischen Organismus. Verss. am Hunde ergaben, daß keiner dieser Stoffe einen deutlichen Einfluß auf die N-Ausscheidung im Harn und den N- und  $P_2O_5$ -Ansatz ausübt. Die Phosphorsäure des Na-Phosphats und des Lecithins, das vollständig im Tierkörper gespalten wird, scheint quantitativ im Harn als anorganisches Phosphat ausgeschieden zu werden. Die Phosphorsäure des Phytins geht nur zu etwa 30% in den Harn über. Der Rest scheint unverändert im Kot ausgeschieden zu werden. Die gegenteiligen Beobachtungen von MENDEL und UNDERHILL (Amer. Journ. Physiol. 17. 75; C. 1907. I. 490) scheinen daher zu rühren, daß diese Forscher statt des vom Vf. benutzten käuflichen Phytins, also des Ca-Mg-Salzes der Inosithosphorsäure, die entsprechenden Alkalisalze benutzten. Verss. am Menschen mit phytinhaltiger Nahrung zeigten, daß dieser Körper nicht den ihm zugeschriebenen günstigen Einfluß auf den N- und  $P_2O_5$ -Umsatz ausübt. Im Gegensatz zum Hunde wird das Phytin im menschlichen Verdauungskanal vollständig gespalten, wobei wahrscheinlich die Darmbakterien beteiligt sind, da diese nach Verss. in vitro aus dem dem Kot zugesetzten Phytin die Phosphorsäure abspalten. Ein kleiner Teil der Phosphorsäure des Phytins scheint im Organismus des Menschen zurückgehalten zu werden; der übrige Teil wird in den Faeces als anorganisches Phosphat ausgeschieden. Inosit ließ sich nach Einnahme von Phytin per os nicht im menschlichen Harn nachweisen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 260—312. April. [5/4.\*])

KEMPE.

George Ralph Mines, *Die Wirkung von Beryllium, Lanthan, Yttrium und Cer auf das Froschherz*. Der Effekt einer 0,000 25-molekularen  $BeSO_4$ -Lsg. auf das isolierte Froschherz hat viel mehr Ähnlichkeit mit der Wirkung einer Lsg. von  $Al_2(SO_4)_3$  als mit der einer  $MgSO_4$ -Lsg. Sowohl beim  $Al^{+++}$  als beim  $Be^{++}$  ist der Einfluß auf das Herz (Stillstand in Diastole) analog wie die Wrkg. der H-Ionen (vgl. GASKELL, Journ. of Physiol. 3. 57). Die *Wirkung des  $Be^{++}$  auf das Herz* ist in der Tat durch die bei der Hydrolyse des Be-Salzes hervorgerufene Acidität bedingt. Die *Wirkung des  $Al^{+++}$*  aber beruht auf dem, den dreiwertigen Elementen eigenen Herzeffekt. Während dieser beim  $Al^{+++}$  durch die Hydrolyse geschwächt wird, zeigt er sich bei den nichtdissoziierenden Salzen des Lanthans, Yttriums und Ceriums noch intensiver. Die herzhemmende Wrkg. des H-Ions ist stärker als die des 2-wertigen und schwächer als die des 3-wertigen Kations. — Zwischen der Wrkg. der SS. und 3-wertigen Kationen auf das Herz und ihren Einfluß auf das Verhalten einer künstlichen Membran (vgl. CHANOUZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 243; C. 1905. II. 594) besteht eine enge Parallele. Sowohl die durch S. als die durch das 3-wertige Ion bedingte Modifikation der Membran läßt sich durch Auswaschen mit neutraler NaCl-Lsg. langsam, mit verd. NaOH rasch rückgängig

machen. *Thoriumsulfat*, das sich als weniger wirksam erwies, als Lanthansulfat, ist hydrolytisch gespalten u. zeigt keine reine Th<sup>IV</sup>-Wrkg. (Journ. of Physiol. **40**. 327—46. 13/5. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

V. E. Henderson, *Hemmung der Wirkung chemischer Muskelreize durch Anelektrolyte*. Die durch 1% Guanidinchlorhydrat ausgelösten Zuckungen von Froschmuskeln in 0,6% NaCl oder RINGERScher Lsg. werden bei Ersatz von nur 0,2% NaCl durch *Glucose*, *Mannit* oder *Rohrzucker* derart gehemmt, daß entweder der Eintritt von Zuckungen verhindert oder bestehende Guanidinzuckungen unterdrückt werden. Ebenso, wenn auch nicht so intensiv, werden die Oxalat- und Tartrat-zuckungen beeinflusst. Es handelt sich um eine spezifische Wrkg. dieser Anelektrolyte und nicht um eine Exosmose von funktionswertigen Ionen (vgl. OVERTON, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **92**. 346; C. **1902**. II. 1268). (Zentralblatt f. Physiol. **24**. 519—23. 3/9. [24/8.] Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Guillemard und G. Regnier, *Beobachtung über tierische Calorimetrie auf dem Mt. Blanc*. Während die Körpertemp. sich nicht wesentlich verändert, wenn man von Paris auf die Mt. Blanc-Höhe übergeht, zeigt sich eine erhebliche Zunahme des Calorienverbrauchs, welche auf das Sinken der äußeren Temp. zurückzuführen ist. — Auf Grund früherer Mitteilungen (GUILLEMARD, MAVY, REGNIER, C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1151; C. **1910**. I. 556) wird eine Theorie über die *Genese der Bergkrankheit* entwickelt, welche im wesentlichen als eine durch unvollständige Oxydationsprod. hervorgerufene Autointoxikation aufgefaßt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 596—98. [26/9.\*].) GUGGENHEIM.

## Gärungsehemie und Bakteriologie.

Hans Euler und Beth af Ugglas, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme*. I. Über den Temperaturkoeffizient der *Invertase*. (Vgl. C. **1910**. I. 1799.) II. *Variationen im Enzymgehalt der Bierhefe*. Durch Kulturversuche wurde eine Anreicherung des Invertasegehaltes der Bierhefe und des Amylasegehaltes keimender Gerstenkörner angestrebt. Der *Invertasegehalt untergäriger Bierhefe*, welche sich in Rohrzuckerlsg. (45 g Rohrzucker, 5 g Pepton) entwickelt hatte, zeigte einen etwa doppelt so hohen Invertasegehalt als die in Glucoselsg. (45 g Glucose, 5 g Pepton) gewachsene. Es scheint demnach, daß die gebildete Enzymmenge dem Bedarf an Enzymen folgt. Doch ist auch eine unter dem Einfluß des Reaktionsprod. (Glucose) stattfindende B. von Anti- u. Koenzymen in Betracht zu ziehen. — Zur *Best. der Invertase* wurden 2 ccm des mit Kaolin u. wenig Eg. geklärten wss. Extraktes der Trockenhefe zu 20 ccm 10%ig. Rohrzuckerlsg. gegeben, die H<sup>+</sup>-Konzentration mit verd. HCl auf 10<sup>-5</sup> gebracht u. auf 25 ccm verdünnt. Man erhält gleichen Invertasegehalt, ob man die Hefe mit absol. A. oder durch Trocknen im Vacuum entwässert. Letztere Methode ist vorzuziehen. — Das Entwicklungsstadium der Hefe ist von großem Einfluß auf den Invertasegehalt. Wenn von derselben Hefe ein Teil bei 0° in Toluol-W. gehalten wurde, der andere in 0,5%ig. Rohrzucker Gärung bewirkte, so gab die letztere Hefe einen 5-mal so großen Invertasegehalt.

Wurde der *Amylasegehalt gekeimter Gerste* mittels der Methode von WOHLGEMUT (Biochem. Ztschr. **9**. 1; C. **1908**. I. 1718) verfolgt, so verhielt sich die Amylasewrkg. der in  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> zur Amylasewrkg. von in W. gekeimter Gerste wie 2,3 : 1. Der Vorgang, der die Stärkespaltung im Phosphatversuch so

stark vermehrt, beruht wahrscheinlich auf der B. eines Koenzyms, welches in den keimenden Samen aus dem resorbierten Phosphat entsteht.

III. *Über die Adsorption stickstoffhaltiger Substanzen.* Über die chemische Natur der Enzyme lassen sich Anhaltspunkte aus den Adsorptionserscheinungen gewinnen. Da der größte Teil eines wss. Hefeextraktes aus N-haltigen Stoffen (Proteine, Peptone) und Kohlenhydraten (Gummi, Dextrin etc.) besteht, wurden die Adsorptionsverhältnisse dieser Stoffe studiert. Eine *Trennung von Eiweiß und Pepton* gelingt nicht durch Adsorption mittels  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  u.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , durch Kohle kann eine Peptonlsg. fast völlig von *Peptonen* befreit werden. Durch 5 g Tierkohle werden aus 50 ccm *Dextrinlsg.* etwa 90% des „Erythroextrins“ entfernt. — *Pektinsäure* (aus Citronenschalen) wird wie die Invertase durch Kaolin nur wenig, durch Kohle stark adsorbiert. — Aus den *Adsorptionsversuchen mit Hefeextrakt* folgt, daß der Hauptteil der N-haltigen Körper aus Peptonen besteht. Ein Teil der N-Körper ist jedoch noch weiter abgebaut. — Die Untersuchung des bei der *Autolyse der Hefe* entstandenen invertasehaltigen Saftes zeigt, daß dieses Verf. zur *Darst. von Invertase* günstiger ist als das Extrahieren der Trockenhefe. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 30 u. 34. Sep. v. Vff. 28 SS. 9/5. [9/3.\*]) GUGGENHEIM.

**Bolesław Namysłowski**, *Studien über Mucorineen.* Vf. untersuchte den Einfluß verschiedener Faktoren, besonders die Einw. verschiedener Nährstoffe, auf die Entw. und Fortpflanzungsweise einer Anzahl von Mucorineen. Bezüglich der zahlreichen Einzelergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 477—520. Juni. [6/6.\*] Krakau. Læb. f. Pflanzenanatomie u. Physiologie.) KEMPE.

**H. Krzemieniewska**, *Der Einfluß der Mineralbestandteile der Nährlösung auf die Entwicklung des Azotobaktors.* Die Fortsetzung früherer Verss. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 445; C. 1908. II. 532) ergab, daß K, Ca, Mg, P und S für die Entw. des Azotobaktors durchaus notwendig sind. Bei Mangel an einem dieser Mineralbestandteile geht die Entw. nur so weit vor sich, als es der im Minimum befindliche Bestandteil gestattet. Die geringsten Mengen für eine normale ökonomische Verwertung von 1 g Glucose sind: 0,38 mg K, 0,36 mg Ca, 0,35 mg Mg, 2,46 mg P und mehr als 0,49 mg S. Weniger als auf die N-Bindung, die als Maßstab für die Entw. der Kulturen angesehen wurde, wirkt ein Mangel an Mineralstoffen auf den Verbrauch der in der Nährlsg. gegebenen Glucose. Dies erklärt Verfasserin so, daß die Mineralbestandteile hauptsächlich an der B. der Körpersubstanz des Azotobaktors beteiligt sind, u. daß bei Mangel an Mineralstoffen die Vermehrung der Organismen zwar gehemmt wird, die Atmung der schon gebildeten Zellen aber fort dauert. — Über die *schädigende Wirkung von Mineralsalzen und deren Entgiftung durch andere Salze* fand Verfasserin, daß eine Steigerung des Zusatzes von K, Na u. Mg über eine gewisse Grenze hinaus schädlich auf Azotobakter wirkt. Durch Zusatz größerer Mengen von Ca-Salzen kann diese schädigende Wrkg. herabgesetzt oder aufgehoben werden. Zur Entgiftung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{CaSO}_4$  war eine 5-mal größere Menge des Ca-Salzes nötig, als nach den bei der Entgiftung von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  durch  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  erhaltenen Werten zu erwarten war. Ähnlich wie Ca wirkt auch Mg entgiftend auf Na u. K. — Bei sämtlichen Verss. wurde der Nährlsg. aus Erde dargestelltes Natriumhumat zugesetzt, um die Entw. des Azotobaktors zu steigern. Dieses Humat diente jedoch nicht als Quelle für die notwendigen Mineralsubstanzen, wie ein Vergleich mit Verss. ohne Humatzusatz zeigte. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 376—413. Mai. [7/3.\*] Krakau. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) KEMPE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**P. Carles**, *Die Rotweine der Gironde von 1909*. Vf. hat eine Reihe von 1909er Rotweinen der Gironde chemisch und mkr. untersucht und die erhaltenen Werte mit den Ergebnissen der Analyse der 1908er Weine verglichen. Ihrer chemischen Zus. nach liegen die 1909er Rotweine der Gironde zwischen den Gewächsen der Jahre 1907 und 1908. Es sind gut ausgeglichene, leicht zu konservierende Weine. (Ann. des Falsifications 3. 395—400. September.) DÜSTERBEHN.

**Adolf Günther**, *Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1908/1909*. Teil I. *Weinstatistische Untersuchungen*. Der Bericht bezieht sich auf die Unters. von 4855 Mosten und 682 Weinen. — *Aus den Kommissionssitzungen für die amtliche Weinstatistik* am 24. und 25/9. 1909 in Würzburg ist folgendes mitzuteilen: Die *Weinbeurteilung* muß die Weinstatistik in Zukunft unter anderem für die Beantwortung der folgenden Fragen zurate ziehen: 1. In welchen Jahren, für welche Bezirke und in welchem Umfange kann von einem Mangel an Zucker, sowie einem Übermaß an S. gesprochen werden? Hat ein Erzeugnis bestimmter Herkunft und Sorte die im § 3 Abs. 1 des Weingesetzes vom 7/4. 1909 bezeichneten Mängel aufzuweisen? — 2. Welche Zus., insbesondere welchen Gehalt an A. und S. haben naturreine Weine bestimmter Art und Herkunft in guten Jahren, um beurteilen zu können, ob in einem Falle über das erlaubte Maß hinaus gezuckert worden ist, u. um Werte zu schaffen, die als Muster für die Zuckering dienen können? Die Erörterung dieser Fragen führte zugleich zu dem Beschluß, in Zukunft in den weinstatistischen Berichten neben der Gesamtalkalität der Asche auch die wasserlösliche Asche aufzuführen und die Werte für „freie Weinsäure, Weinstein und an alkal. Erden gebundene Weinsäure“ nicht mehr anzugeben. Bezüglich des *Verf. zur Best. der wasserlöslichen Alkalität* vereinbarte die Kommission auf Vorschlag von **Kulisch** folgende *Ergänzung der amtlichen Anweisung der chemischen Unters. des Weines*: In Teil II, Ziffer 14, wird unter e) *Best. des Weinsteines* hinter den Worten „in einer Platinschale verascht“, an Stelle der Worte: „Die Asche wird . . .“ bis „der wss. Aschenauszug“ eingeschaltet: „Die Asche wird mit 20 ccm h. W. übergossen und mit einer Gummifahne sorgfältig von den Schalenwandungen losgelöst. Die erhaltene Fl. wird mit den ungel. Aschenteilen verlustlos unter wiederholtem Nachspülen mit kleinen Mengen h. W. in einen 50 ccm-Kolben übergeführt und in diesem nach Abkühlung auf 15° mit destilliertem W. zu 50 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lsg. wird durch ein kleines, trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. 40 ccm dieses wss. Aschenauszuges werden . . .“

**Kulisch** äußerte sich weiter zu der Frage, ob die *Erkrankung der Reben durch Peronospora einen Einfluß auf die chemische Zus. und Beschaffenheit der Weine ausübt*, auf Grund seiner Unters. dahin, daß die Beobachtung der Praxis bzgl. der Minderwertigkeit der aus stark von Peronospora befallenen Reben stammenden Weinen in vollem Umfange berechtigt sei.

**Meissner** berichtete „über seine Verss. betreffend den Säureabbau 1908er Württemberger Weine“. (Vgl. auch nachstehende Referate.) Die Resultate decken sich mit denen von **Kulisch** bei seinen an der Versuchsstation Colmar ausgeführten *Unterss. zur Zuckerungsfrage*. Bei einer Kellertemp. von 15° zeigten alle untersuchten gezuckerten Versuchsweine einen starken Säurerückgang, und zwar schon in den ersten Monaten der Lagerung. Durch die Zuckering werden erhebliche Mengen von Extraktstoffen im Weine gebildet, deren Menge bei gleichzeitiger Streckung die durch letztere bedingte Herabsetzung der Extraktstoffe teilweise wieder aufhebt. In erster Linie ist hieran die *Glycerinbildung* beteiligt, die in den

gezuckerten Weinen allgemein viel stärker war als in den Naturgewächsen. Es ist daher unrichtig, anzunehmen, daß eine Zuckeringung unter Vermehrung bis zu 20% die Extraktgehalte der Weine, entsprechend der Vermehrung, gegenüber den Naturweinen herabsetzt; auch für die Umgärung trifft dies nicht zu. Die gezuckerten Weine unterscheiden sich vielmehr von den Naturweinen in chemischer Hinsicht nicht wesentlich. Entgegen der bisherigen Annahme, daß der *Gehalt der Weine an N und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* in erster Linie durch den Grad der Verdünnung beeinflusst werde, hat sich ergeben, daß in hohem Grade auch schon die trockene Zuckeringung diese Gehalte herabsetzen kann. Die sachgemäße Zuckeringung geringer Gewächse übt auf deren Handelswert einen günstigen Einfluß aus. Hinsichtlich *Herabsetzung des Säuregehaltes* trat bei den Verss. zwischen *Herbstgärung und Umgärung* in chemischer Beziehung kein wesentlicher Unterschied hervor, weil auch in den herbstgezuckerten Weinen die *Äpfelsäurezers.* meist auftrat. Sicherer tritt aber der Säurerückgang ein, wenn man erst den Naturwein die S. abstoßen läßt und dann umgärt. Auch bei der Umgärung findet eine Herabsetzung der S. nicht gemäß der Verdünnung, sondern in geringerem Grade statt. Bei den umgegorenen Weinen konnte gleichfalls eine Verminderung der Extraktgehalte, etwa entsprechend der Verdünnung, niemals festgestellt werden. — Eine zweite Gruppe von Verss. bezog sich auf die Frage, ob es möglich sei, bei sehr unreifen Naturweinen den Säurerückgang durch *Äpfelsäurezers.* auszunutzen, ohne daß dadurch der sonstige Charakter der Weine wesentlich geändert wird. Die wesentlichste Wrkg. der Äpfelsäurezers. äußerte sich in dem Milderwerden der Weine und dem Schwinden der hartsauren Art unreifer Gewächse. Eine wesentliche Veränderung im Bukett und der sonstigen Art der Weine, die als erwünschte Begleiterscheinung hätte angesprochen werden müssen, zeigte sich auch bei den Obermoseler Weinen nicht. — *Weine mit hohen Milchsäuregehalten* in ursprünglich unreifen Jahrgängen kommen in allen Gebieten, auch im Moselgebiete oft vor. Es wurden hier Milchsäuremengen bis zu 4% festgelegt. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß Moselweine mit 8–10% u. sogar bis 11% S. unter den kleineren u. Mittelgewächsen, die als geschätzte und verhältnismäßig hoch bezahlte Konsumweine in den Verkehr kommen, sehr häufig sind. Es erscheint daher nicht berechtigt, höhere Säuregehalte ohne weiteres und ohne Berücksichtigung der sonstigen Eigenart der Weine u. der Traubensorten als ein den Absatz allgemein erschwerendes Moment hinzustellen.

Kerp berichtet über das Ergebnis der Verss., um zu ermitteln, *welche Mengen Arsen, Kupfer und Blei auf solchen Früchten zurückbleiben, die mit Arsenbleibrühe bespritzt oder mit Arsenschwefelpulver bestäubt wurden.* Danach befanden sich in 22 bespritzten Fruchtproben 21-mal bestimmbare Mengen von As, nur in einem Falle Spuren As. Von 20 Fruchtproben, die auf Pb geprüft wurden, war eine bleifrei, 4 Proben enthielten Spuren und 15 Proben bestimmbare Mengen Blei. Sämtliche 26 Fruchtproben, die von bestäubten Pflanzen herrührten, enthielten As in bestimmbaren Mengen, 20 Proben unter 25 untersuchten bestimmbare Mengen Cu und 5 Proben Spuren Cu. In Anbetracht des Umstandes, daß sich die Johannisbeeren nach der Art ihres Fruchtstandes am meisten mit den Weintrauben vergleichen lassen, und daß sich auf den Johannisbeeren nach der Bespritzung mit Arsenbleibrühe noch nach 39 Tagen so erhebliche Mengen, wie 7,14 mg As und 16,7 mg Pb nachweisen ließen, erscheinen die von Anfang an gegen die Verwendung von As- und Pb-haltigen Mitteln bei der Wurmbekämpfung erhobenen grundsätzlichen Bedenken gerechtfertigt.

Meissner verbreitete sich über die *Wirksamkeit einiger arsenhaltiger Mittel* zur Bekämpfung des Heu- und Sauerwurms. Angewandt wurde Kupferkalkarsen

in 2%ig. Lsg. und in Pulverform, *Wurmöl*, ein Gemisch aus Nicotin, As, Harz u. Seife und Schweinfurtergrün. Die Wrkg. war eine minderwertige.

**Kulisch** teilte mit, daß die *Gärverss.* mit dem ihm vom Kais. Gesundheitsamte zur Verfügung gestellten *Ammoniumdicarbonat* der Firma MERCK, das sich als chemisch rein und carbaminsäurefrei erwiesen hatte, gezeigt haben, daß das Präparat einige Vorzüge gegenüber anderen Ammoniumpräparaten zu besitzen seheine, insofern als es nicht gewisse schädliche Wrkgg. der letzteren habe. Im übrigen entspreche das Ergebnis dem früher (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 175; C. 1908. II. 1456) veröffentlichten.

**Amthor** und **P. Kraus** haben *Traubenmoste daraufhin geprüft, ob dieselben eine Rk. auf Salicylsäure geben.* Bei 28 Traubenmosten blieb eine Rk. aus, wogegen je ein Most aus Marlenheim, Zellweiler, Triembach und Erlenbach eine schwache Rk. mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gab, nach colorimetrischer Schätzung 0,1—0,35 mg Salicylsäure entsprechend. Jedenfalls enthalten nicht nur unreife Moste den betreffenden Stoff, dessen Identität mit Salicylsäure noch festzustellen wäre. Die amtliche Vorschrift zum Nachweis dieser S. habe sich insofern bewährt, als mit ihrer Hilfe nur der Zusatz der S. nachgewiesen werden könne, nicht aber der natürliche Gehalt an dieser getroffen werde.

**Von der Heide** sprach über den *Nachweis von Salicylsäure, Benzoessäure und Zimtsäure im Wein.* Zum Nachweis der Benzoessäure werden 50 oder mehr cem Wein schwach alkal. gemacht, auf ca. 10 cem eingedampft, mit 5—10 cem 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. Dem äth. Extrakt wird die S. durch verd. Lauge entzogen u. die wss. Benzoatlg. in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade mit 5%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. erwärmt, wobei die fremden Beimengungen oxydiert werden, dagegen die Benzoessäure unverändert bleibt. Salicylsäure wird hierdurch zerstört, Zimtsäure in Benzoessäure übergeführt. Nach beendigter Oxydation versetzt man zur Zerstörung des überschüssigen  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{SO}_2$ , säuert mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, bringt den ausgeschiedenen Braunstein durch weiteren Zusatz von  $\text{SO}_2$  in Lsg. und entzieht der klaren Fl. die Benzoessäure durch Ä. Die nach dem Verdunsten des Ä. verbleibende Benzoessäure identifiziert man im vorliegenden Falle am besten durch die MOHLERSche Nitrierungsrk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 3. 414). Beim Nitrieren darf die Temp. von 130° nicht überschritten werden. Es gelingt so, 1 mg in 50 cem Wein sicher nachzuweisen. — Zum Nachweis von Zimtsäure ist die Rk. mit Ferri- u. Manganosalzen empfohlen worden, jedoch nach Vf. wenig geeignet. Am empfindlichsten ist der Nachweis durch Überführung der S. in Benzaldehyd in schwach alkal. Lsg. mittels  $\text{KMnO}_4$ ; es gelingt noch 1 mg in 100 cem Wein nachzuweisen. Hat man nach dieser Rk. Zimtsäure erkannt, so führt man durch weitere Oxydation den Benzaldehyd in Benzoessäure über und weist diese mittels der MOHLERSchen Rk. nach. — Die Salicylsäure extrahiert man am besten mit Chlf.

**Kroemer** spricht über *neuere Forschungen über die Bakterien des Weines* und berührt die Unterss. von KULISCH, KOCH, MÜLLER-THURGAU, SEIFERT u. a. über die säurespaltenden Mikroben, insbesondere den *Microcc. malolacticus*, die Milchsäurebildner, die Manniterzeuger und Essigsäurebildner.

Es folgen die *Berichte der Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Unterss. betraut sind:* 1. Für Preußen von **C. von der Heide** (Geisenheim a/Rh.). — 2. Für Bayern: A. Unterfranken und Aschaffenburg von **Th. Omeis** (Würzburg); B. Pfalz von **Halenke** (Speyer). — 3. Für das Königreich Sachsen waren Beiträge nicht eingegangen. — 4. Für Württemberg von **Meissner** (Weinsberg). — 5. Für Baden von **F. Mach** u. **A. Stang** (Augustenberg). — 6. Für Hessen: A. Rheinhessen von **Mayrhofer** (Mainz); B. Bergstraße und Odenwald

von **H. Weller** (Darmstadt). — 7. Für Oberelsaß, Unterelsaß und Lothringen von **P. Kulisch** (Colmar), **Amthor** und **P. Kraus** (Straßburg).

Ein Anhang (Tabelle) stellt den Umfang des Weinverschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiete im Kalenderjahr 1909 dar.

*Teil II. Moststatistische Untersuchungen.* Berichte liegen vor: 1. Für Preußen: A. Rheingau, Rheintal unterhalb des Rheinganes, Gebiet der Nahe, Mosel, Saar u. Ruwer, sowie ostdeutsches Weinbaugebiet von **C. von der Heide** (Geisenheim); B. Rheingau, Rheintal unterhalb des Rheingaus, Gebiet der Nahe, des Glans, der Lahn, des Mains von **Stern** (Kreuznach); C. Gebiet der Mosel, des Rheins und der Ahr von **Petri** (Coblenz); D. Gebiet der Saar, Obermosel und Sauer, der Mittelmosel, Ruwer und Lieser von **Wellenstein** (Trier). — 2. Für Bayern: A. Unterfranken und Aschaffenburg von **Th. Omeis** (Würzburg); B. Pfalz von **Halenke** (Speyer). — 3. Für das Königreich Sachsen lagen Berichte nicht vor. — 4. Für Württemberg von **Meissner** (Weinsberg). — 5. Für Baden von **F. Mach** und **A. Stang** (Augustenberg). — 6. Für Hessen: A. Rheinhessen von **Mayrhofer** (Mainz); B. Bergstraße, Neckartal und Odenwald von **H. Weller** (Darmstadt). — 7. Für Oberelsaß, Unterelsaß und Lothringen von **P. Kulisch** (Colmar), **Amthor** und **P. Kraus** (Straßburg). — In einem Anhang wird über die Weinmosternte des Jahres 1909 (entnommen dem Vierteljahreshfte zur Statistik des Deutschen Reiches 1910. Heft 1. 207—13) berichtet. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 35. 1—392. Sept.)

PROSKAUER.

**Omeis, Vergleichende Versuche über den Säurerückgang in ungezuckerten und gezuckerten Weinen des Jahrganges 1908 aus dem Weinbaugebiete Franken.** I. Mitteilung. Bekanntlich verringert sich die in sauren Mosten vorhandene S. im Laufe der Lagerung, bezw. des Werdens des Weines vielfach ganz wesentlich, ohne daß eine Streckung des Mostes, bezw. Weines vorgenommen wurde. Im Hinblick auf das neue Weingesetz, das eine stärkere Streckung als 20% vom ursprünglichen Prod. nicht gestattet, also auch bei solchen Weinen nicht, welche von Natur aus sehr sauer sind, spielt somit der biologische Säurerückgang eine wichtige Rolle. Die vom Vf. an Frankenweinen ausgeführten Verss. hatten den Zweck, die wichtige Frage des *biologischen Säureabbaues* zu klären. Bei den Verss. trat in keinem Falle eine erhebliche Säureabnahme ein, und zwar weder bei dem Naturwein, noch bei den gezuckerten Weinen. Die in den Jungweinen erfolgte geringe Säureabnahme ist zum Teil auf die Weinsteinabscheidung zu setzen, zum Teil auf die Tätigkeit von S. (hier Äpfelsäure) zersetzenden Bakterien. Der Säuregehalt des süßen Naturmostes mit 65° Öchsle betrug 1,03% u. sank im Weine nur auf 0,89%, bei einem Milchsäuregehalte von 0,06%; der Säuregehalt des trocken gezuckerten, sowie des mit 10% Zuckerwasser verbesserten Naturmostes gleicher Herkunft, welcher im noch unvergorenen Moste 0,99, bezw. 0,89% betrug, sank gleichfalls nur auf 0,85% bei einem Milchsäuregehalte von je nur 0,07%. Den gleichen geringen Milchsäuregehalt oder geringen Säureabbau zeigten auch die mit Zuckerwasser überstreckten Weine. Die Ursache des geringen biologischen Säureabbaues im Versuchsjahre 1908/09 lag in den ungünstig gewesenen (d. h. zu niederen) Temperaturverhältnissen der Moste vor dem ersten Abstiche. Im Jahre 1909/10, in dem die Versuchsweine teils in einem ungeheizten Keller, teils in einem Keller zur Vergärung kamen, der auf eine höhere Temp., wie im ersten Versuchsjahre 1908/09, u. besonders wesentlich länger geheizt war, stellt sich der Säurerückgang ganz anders. Im Naturweine war letzterer etwas stärker, wie im gezuckerten. Im Naturweine betrug der Rückgang im geheizten Keller 0,65% bei einem Milchsäuregehalt des Weines von 0,48%, im nicht geheizten Keller nur 0,4%; bei dem mit 20% Zuckerwasser auf 75° ÖCHSLE (Naturmost 55,8° ÖCHSLE) verbesserten Weine war im geheizten Keller der Säurerückgang 0,55%, Milchsäuregehalt 0,37%.



im ungeheizten Keller 0,30‰, Milchsäuregehalt des Weines 0,15‰. Der Säurerückgang in den von Natur aus zuckerarmen u. zugleich stark sauren Mosten war aber trotz des an Intensität sehr beträchtlichen Säureabbaues doch nicht ausgiebig genug, um den resultierten, alkoholarmen Naturwein angenehm trinkbar erscheinen zu lassen. Bei dem (im Rahmen des Gesetzes) verbesserten Moste hingegen wurde ein Produkt von recht brauchbarer Qualität erzielt. In der Verschiedenheit der Temperaturverhältnisse des Herbstes 1908 (kalt) und 1909 (warm) ist zweifelsohne auch ganz allgemein die Ursache der vielfach sehr erheblichen Verschiedenheit im Säureabbau der Krescenz dieser beiden Jahre zu suchen.

Manipulationen, die auf die Entw. der Bakterien, auch der hier in Betracht kommenden „säurefressenden“, ungünstig einwirken (wie z. B. starkes Schwefeln der Fässer oder gar der Moste selbst), dürfen bei Weinen, bei welchen ein ausgiebiger biologischer Säureabbau gewünscht wird, vor Erreichung dieses Zieles nicht vorgenommen werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 35. 393—403. Sept. Würzburg. Landw. Kreis-Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

**Halenke und Krug**, *Vergleichende Versuche über den Säurerückgang in ungezuckerten und gezuckerten Weinen des Jahrganges 1908 aus dem Weinbaugebiete der Pfalz*. I. Mitteilung. Die vorliegenden Verss. fanden zunächst erst nur mit verbesserungsbedürftigen Mosten, nicht aber sauren Weinen statt; es wurde ferner mit Weiß- und Rotmost unter Heranziehung der für den pfälzischen Weinbau wichtigen Portugiesertraube gearbeitet. Die näheren Versuchsbedingungen waren in einer Kommissionsberatung verabredet. Der Weißmost zeigte durchschnittlich einen Säuregehalt von 13,8‰ u. ein Öchslegewicht von 58°, der Rotmost 13,2‰ bei 68,3° Öchslegewicht. Die Kellertemp. hielt sich anfangs auf 15°, sank später auf 2° u. wurde durch Heizung wieder auf 15° gebracht. Außer der fortlaufenden chemischen Unters. wurden die sämtlichen Versuchsweine durch Sachverständige einer Kostprobe unterzogen.

In allen Weinen war eine starke Säureverminderung eingetreten, die bei den unveränderten und trocken gezuckerten Weinen am größten war. Bei den Weißweinen ist die ursprüngliche Mostsäure von 13,8‰ auf 6,7‰ zurückgegangen, bei dem Portugieserrotwein von 13,2‰ auf 5,4‰. Mit der Abnahme der Gesamtsäure u. der Extrakte läuft stets ein Ansteigen der Milchsäurewerte parallel. Der Säurerückgang trat nach Ausweis der Zahlen bei einigen Weißweinen schon während u. unmittelbar nach der Hauptgärung ein und war bei allen Proben bereits in den ersten 6 Wochen nach der Hauptgärung vollendet. Das Zuckern und Wässern der Moste hat einen Einfluß auf den Grad des Säurerückganges nicht auszuüben vermocht. Der Alkoholgehalt war bei diesen Verss. durch die Zuckeringung nur auf diejenige Höhe gebracht worden, die nach dem Weingesetze (§ 3, Absatz 1) zulässig ist.

Durch die Unterss. konnte gezeigt werden, daß bei entsprechender Kellerbehandlung auch sehr saure Moste durch mäßige Zuckeringung zu trinkbaren und verkaufsfähigen Weinen erzogen werden können. Die Verss. werden fortgesetzt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 35. 404—29. Sept. Speyer. Landw. Kreisvers.-Stat. u. Öffentl. Unters.-Anst. f. Nahrungsm. u. Genußm.)

PROSKAUER.

**P. Carles**, *Über die Bedeutung der Unschädlichkeit der schwefligen Säure im Wein*. Der Vf. gibt einen Auszug aus dem Bericht einer Kommission von Chemikern, Physiologen und Medizinern, welche in Bordeaux Unterss. über die Unschädlichkeit der schwefligen S. angestellt haben. Die Anwendung gesetzmäßiger Mengen von schwefliger S. ist sogar notwendig, um Parasiten zu vernichten, welche z. B. in der Gironde den besten Weintrauben W. entziehen, den Zucker



anreichern und so die Weine verderben, oder um zu ermöglichen, daß zu herber Wein durch Zusatz von Most gesüßt werden kann. Diesen Most muß man vorher schwefeln, um die Gärung zu unterbrechen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 869—72. 5/9. [23/7.]; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 28. 155 bis 157. Juli. [August].) BLOCH.

**Eug. Collin**, *Der Safran und seine Verfälschungen*. (Vgl. Ann. des Falsifications 2. 378; C. 1910. I. 193.) Nach einigen einleitenden Bemerkungen über den Anbau, die Handelssorten, das Aussehen und den mkr. Bau der ganzen und gepulverten Droge, die normalen Verunreinigungen des Safrans und die Unters. des letzteren (Gewicht, Wasser- und Aschegehalt, Geschmack- und Tastprobe, Verhalten gegen W. und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) beschreibt Vf. ausführlich das Aussehen und den mkr. Bau der hauptsächlichsten Verfälschungsmittel des Safrans, so des Safflors, der Blüten von *Cynaria Cardunculus* und *Scalymus hispanicus*, der Blüten der Ringelblume, des Capsafrans, der Maisgriffel, des spanischen und Gartenpfeffers, der Judenkirsche, des Curcumapulvers, des roten Sandelholzes, des Pernambukholzes, der Stärke und des mit Glycerin, Honig, Zucker, Salzen etc. beschwerten Safrans. (Ann. des Falsifications 3. 353—69. September.) DÜSTERBEHN.

## Medizinische Chemie.

**A. Laveran**, *Über die Wirksamkeit des Arsenanilinbrechweinsteins bei der Behandlung verschiedener Trypanosomiasen*. Der von YVON (S. 334) dargestellte *Arsenanilinbrechweinstein* heilte nach intramuskulärer Injektion einer 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. (0,2 g pro 100 g) von 15, mit verschiedenen Trypanosomen (Tr. Evansi, Tr. gambiense, Tr. dimorphon, Tr. congolense) infizierten Meerschweinchen 11 nach einmaliger, 4 nach zweimaliger Behandlung. Die Injektionen scheinen weniger schmerzhaft als die mit Na-, K- oder Anilinbrechweinstein. (C. r. l. Acad. des sciences 151. 580—82. [26/9.\*].) GUGGENHEIM.

**Leo Pollak**, *Zur Frage der Adrenalingewöhnung*. Die von WATERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 290; C. 1910. I. 371) durch Vorbehandlung mit *d*-Adrenalin erzielte, durch eine Erhöhung der zuckertreibenden l-Adrenalinosis indizierte Adrenalingewöhnung beruht nicht auf einer Adrenalinimmunität, sondern auf einer durch die Vorbehandlung mit Adrenalin erhöhten Zuckerdichte der Nieren (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 162; C. 1909. II. 1766). (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 69—74. 31/8. [24/7.] Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**E. Grafe**, *Über die Bedeutung der Ölsäuren für die Diagnose des Magen-carcinoms*. (Eine klinische Methode.) Das Verf. zur Best. der Ölsäure im Magensaft beruht auf dem HÜBLSchen Prinzip. Der obere Grenzwert der Norm liegt bei einem Jodbindungsvermögen von 10 cem <sup>1</sup>/<sub>400</sub>-n. Jodlsg. pro 100, bzw. 200, 300 cem Magensaft. Bei höheren Werten gilt die Probe als positiv u. spricht für Carcinom. Die Breite der nicht carcinomatösen Magensäfte bewegt sich in ihrem Jodbindungsvermögen zwischen 0 u. 9,5 cem <sup>1</sup>/<sub>400</sub>-n. Jodlsg., gewöhnlich zwischen 5 u. 7, bei Ulcera liegt sie etwas höher. Beim Carcinom können die Werte bis über 30 cem hinausgehen, meist liegen sie jedoch zwischen 11 u. 20. (Münch. med. Wchschr. 57. 1977—79. Heidelberg. Med. Klin.) PROSKAUER.

**Kunimatsu Takeda**, *Über das Harnpepsin als differentialdiagnostisches Kriterium zwischen Carcinoma ventriculi und Apepsia gastrica*. Vf. bestätigt die Unter-

suchungsergebnisse von WILENKO (Berl. klin. Wchschr. 45. 1060; C. 1908. II. 1617), denen zufolge bei Zuständen von Apepsia gastrica eine Pepsinausscheidung im Urin beobachtet werden kann. Beim Carcinoma ventriculi scheint die Pepsinausscheidung im Urin in einer gewissen Beziehung zur Ausdehnung des carcinomatösen Prozesses zu stehen, insofern, als erst bei sehr großer Ausdehnung dieses Prozesses das Pepsin aus dem Urin zu verschwinden scheint. Fehlen von Pepsin im Urin würde also unter Umständen eher für Carcinom, als für einfache Apepsia sprechen.

Für den *Nachweis des Pepsins im Harn* ist die *Edestinmethode* von FULD zurzeit die beste, weil sie eindeutig und schärfer ist, als die anderen für diese Zwecke angegebenen Verff. Für exakte Zwecke ist ein Pepsinnachweis nur gerechtfertigt in einer Probe des gesamten Tagesurins. (Dtsch. med. Wochenschr. 36. 1807—10. 29/9. Berlin. Inn. Abtlg. des Krankenh. der jüdischen Gemeinde.)

PROSKAUER.

## Agrikulturchemie.

**E. W. Gaither**, *Der Einfluß von Kalk auf die Löslichkeit von Bodenbestandteilen*. Aus unveröffentlichten früheren Verss. des Vfs. mit Weizen, der auf verschieden gedüngtem und dann (mit einer Tonne auf den Acker) gekalktem Boden wuchs, hatte sich ergeben, daß der Kalkzusatz die Kaliassimilation herabsetzt, während er eine erhöhte Phosphoraufnahme zur Folge hat. Vf. suchte dieses Ergebnis durch erneute Verss. mit Luzerne, die in große Töpfe gepflanzt worden war, zu bestätigen; zur Feststellung des Einflusses des CaO wurden die Bodenproben auf ihre Löslichkeit in  $\frac{1}{5}$ -n. HNO<sub>3</sub> untersucht. Es ergab sich auch diesmal wieder, daß Kalkzugabe zum Boden die Kaliassimilation herabsetzt; Kalk macht aber unl. Phosphate l., dadurch, daß er an Stelle von Eisen oder Aluminium in den Phosphaten tritt, ebenso wirkt er anschließend auf gewisse Silicate, die dadurch leichter l. in  $\frac{1}{5}$ -n. HNO<sub>3</sub> werden; dagegen wirkt er nicht auf unl. Kaliumverb. im Boden in dem Maße ein, daß auch hier  $\frac{1}{5}$ -n. HNO<sub>3</sub> mit Erfolg als Lösungsmittel herangezogen werden könnte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 315—16. Juli. [11/5.] Wooster, Ohio. Chem. Lab. of Ohio Agricultural Experiment Stat.) HELLE.

**T. Lyttleton Lyon** und **James A. Bizzell**, *Nutzbarkeit des Bodenstickstoffs im Verhältnis zur Basizität des Bodens und zum Wachstum von Hülsenfrüchten*. Verss. der Vff. mit Luzerne u. Timotheegras auf gekalktem u. ungekalktem Boden bestätigen die Ansicht, daß ein gewisser Grad von Basizität im Boden günstig auf die Nitratbildung wirkt, und daß Kalkzusatz eine Nitratvermehrung für wenigstens vier Jahre nach seiner Zugabe bewirkt. Boden, auf dem Luzerne wuchs, besaß größere Salpeterbildung, als solcher, der mit Timothee bestellt war; Bestellung mit einer Hülsenfrucht wirkt also günstig auf die Salpeterbildung. Luzerne besitzt höheren Stickstoffgehalt in gekalktem, als in kalkarmem Boden; wachsen Timothee und Luzerne zusammen, so hat das erste höheren Stickstoffgehalt, als wenn es allein wächst, u. diese Unterschiede treten noch deutlicher zutage bei gekalktem, als bei kalkarmem Boden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 313—15. Juli. [21/4.] CORNELL University. Dep. of Soil Technology.) HELLE.

**K. Andrlik**, **V. Bartoš** und **J. Urban**, *Der Einfluß der Fremdbestäubung durch Futterrübe auf die Nachkommenschaft der Zuckerrübe in chemischer Beziehung*. Der früher (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 373; C. 1908. I. 1791) nachgewiesene Einfluß der Fremdbestäubung macht sich noch stärker geltend, wenn die Bestäubung durch botanisch fernerstehende Arten, wie Futterrübe, stattfindet. Vff. zogen Samen aus den Teilen einer halbierten Rübe, von denen der eine durch Zucker-

der andere durch Futterrübe befruchtet wurde. Die Nachkommenschaft des letzteren bestand zu ca. 19% aus weißen, zu ca. 81% aus roten Rüben. Der Zuckergehalt war bei den roten Rüben geringer als bei den weißen, in beiden Fällen gegenüber der Nachkommenschaft der durch Zuckerrübe befruchteten Rübe erheblich gesunken (um 3,7, resp. 3,4%). Die Wurzel nahm um 18,8, resp. 25,5% an Trockensubstanz ab, an Gesamt-N um 9,5—10%; die Reinasse stieg um 26,8 bis 27,3%. Die Reinasse der Rübenwurzeln aus der durch Zuckerrübe bestäubten Mutterrübe enthielt weniger Alkalien und Cl, mehr  $PO_4$ , Mg u. Ca als die Asche der Wurzeln der Nachkommen derselben, aber durch Futterrübe befruchteten Mutter. Die Resultate sind im Original durch Kurven veranschaulicht, desgleichen die in der früheren Unters. (l. c.) gewonnenen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 1—10. Oktober. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) PINNER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

J. M. Van Bemmelen, *Die verschiedenen Arten der Verwitterung von Silicatgesteinen in der Erdrinde.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 15. 284—320. — C. 1910. I. 1048.) HENLE.

A. Zdarsky, *Die Eruptivgesteine des Troodosgebirges auf der Insel Cypren und seine Asbestlagerstätten.* Der Chrysotil bildet Platten, Schnüren und Adern in den Wehliten und Serpentin, ist sehr elastisch und feinfaserig, steht an Güte dem canadischen kaum nach und enthält 40,54  $SiO_2$ , 1,09  $Al_2O_3$ , 4,87  $Fe_2O_3$ , 39,02  $MgO$ , 13,47  $H_2O$ . In stark verwittertem Serpentin reichert sich der alsdann gebleichte Asbest an und wird als *Lefkasbest* bezeichnet. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 340—46. September. Leoben.) ETZOLD.

J. Elliot Gilpin u. Oscar E. Bransky, *Über die Diffusion von rohem Erdöl durch Fullererde.* Die Vff. unternahmen die Verss. hauptsächlich zu dem Zwecke, um die Veränderungen zu studieren, welche das Rohöl von Illinois bei der Diffusion durch Fullererde erleidet, und dadurch Einsicht zu gewinnen in die Ursachen der Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Ölen dieses Distrikts. Sie fassen die Resultate ihrer eingehenden Studien folgendermassen zusammen: Wenn man eine Lsg. von Benzol u. einem Paraffinöl aufwärts durch eine mit Fullererde angefüllte Röhre diffundieren läßt, so sammelt sich das Benzol vorzugsweise in den unteren, das Paraffinöl in den oberen Teilen des Rohres an. Diffundiert Rohöl aufwärts durch ein solches Rohr, so tritt eine Fraktionierung ein. Das Öl, welches durch W. aus dem oberen Teil des Rohres verdrängt wird, hat ein niedrigeres spez. Gewicht als das Öl, welches aus der Fullererde des Bodens der Röhre verdrängt wird. Wenn die Fraktionierung längere Zeit fortgesetzt wird, so wird allmählich der Unterschied der spez. Gewichte kleiner. Das zeigt an, daß allmählich Gemische erhalten werden, welche schließlich unverändert durch die Erde hindurchgehen. Bei der Fraktionierung des Petroleums mittels Capillardiffusion durch Fullererde steigt der Gehalt an ungesättigten KW-stoffen und Schwefelverb. der erhaltenen Fraktionen allmählich von den leichteren Ölen an der Spitze zu den schwereren am Boden der Röhre. Durch Fullererde werden ungesättigte KW-stoffe und Schwefelverb. zurückgehalten. Die Erde übt deshalb eine selektive Wrkg. auf Petroleum aus. (Amer. Chem. Journ. 44. 251—303. September. JOHNS HOPKINS Univ. Baltimore.) BLOCH.

D. Basil W. Alexander, *Über die Bildung von Carbenen.* Wenn man Asphalte mit Lösungsmitteln wie  $CCl_4$  (oder  $CS_2$ ) übergießt und die Mischungen dann dem

direkten Sonnenlicht aussetzt, so sind beim Asphalt Polymerisationserscheinungen zu beobachten, die zur B. unl. Prodd., der Carbene, führen. Nach des Vfs. Meinung läßt sich die B. der Carbene nun nicht auf den Gewinnungsprozeß des Asphalts aus Petroleum zurückführen, sondern er glaubt, daß sie die Folge ist einmal eines Konzentrations- oder Erhärtungsprozesses, über den sich vorläufig nur theoretisieren läßt, oder zweitens einer im Asphalt durch ein geeignetes Agens — in diesem Falle Chlor, das aus dem  $\text{CCl}_4$  sich abspaltet — hervorgebrachten Veränderung, wobei ein Teil des Asphalts unl. und spröde wird, oder schließlich der chemischen Wirkung des Lichtes auf Lsgg. des Bitumens in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CCl}_2$  allein, wobei Chlor frei wird, das dann von den ungesättigten KW-stoffen unter B. unl. Verb. aufgenommen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 242—45. Juni. [2/3.] Los Angeles, Cal.)

HELLE.

O. Stutzer, *Juvenile Quellen*. Von den Beweisen für die juvenile Natur mancher Quellen kann derjenige, welcher sich auf vulkanische Erscheinungen (Dampfvolken, Regengüsse bei Eruptionen, nasse Fumarolen etc.) stützt, nach den Unterss. BRUNS nicht mehr aufrecht erhalten werden. Ferner sind nach dem Vortragenden die Pechsteine als alte Obsidiane (wasserfreie Gläser) zu betrachten, da ihr Wassergehalt nicht primär ist. Letzteres wird aus dem Fehlen von Flüssigkeitseinschlüssen und Dampfporen, sowie aus dem in kurzen Distanzen stark schwankenden Wassergehalt gefolgert, ferner spricht dafür die Verminderung des Wassergehaltes in wasserentziehenden Mitteln, die Wiederaufnahme von W. aus der Atmosphäre und der Umstand, daß man in alten Schichten nur Pechstein, nie wasserfreien Obsidian, findet. Nach alledem ist jedenfalls die Wassermenge eines Magmas äußerst gering und bisher sicher weit überschätzt worden. Zur Erklärung der engen Beziehungen zwischen vielen Eruptivgebieten einerseits und juvenilen Quellen, resp. Erzgängen andererseits zieht Vortragender die Verss. GAUTIERs heran, welcher in 1 cbkm Granit genug W. nachwies, um alle warmen Quellen Frankreichs mehr als ein Jahr mit 48500 l pro Minute zu versorgen, wobei dieses W. aber nicht primäres magmatisches zu sein braucht, sondern zum größten Teil sekundären Zersetzungsmineralien (Kaolin, Chlorit, glimmerartige Mineralien) entstammen mag. Es mögen hiernach wasserhaltige Gesteine (vor allem auch Sedimente) durch tektonische Vorgänge in die Tiefe gelangen, dort einen Destillations- und Umkrystallisationsprozeß durchmachen und so zur B. heißer Quellen mit dem Charakter juveniler Anlaß geben. Ein gewisser Wassergehalt mag schließlich auch in Magmen durch Aufnahme von Nebengesteinsmassen kommen, und aus dem Nebengestein mag auch ein Teil der gel. Mineralstoffe in sogenannten juvenilen Quellen stammen, so daß die Auslaugungshypothese nach diesen Anschauungen wieder an Boden gewinnt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 346—51. September. Freiberg.)

ETZOLD.

## Analytische Chemie.

G. A. Buckmaster und J. A. Gardner, *Eine neue Form der Blutgaspumpe*. Vff. beschreiben eine einfach herzustellende Blutgaspumpe, welche weder Verbindungsstücke, noch Hähne besitzt, so daß eine Undichtigkeit ausgeschlossen ist. Für die Einführung des zu analysierenden Blutes werden zwei spezielle Methoden (vgl. Original) angegeben. (Journ. of Physiol. 40. 373—77. 1/7.) GUGGENHEIM.

F. J. Alway, E. K. Files und R. M. Pinckney, *Die Bestimmung von Humus*. Verglichen wurden die Methoden von HILGARD, HUSTON-MC BRIDE, CAMERON-BREAZEALE und MOOERS-HAMPTON. Es ergab sich, daß die Methode von HILGARD,

so wie sie von ihrem Autor angegeben ist, ganz zuverlässige und befriedigende Resultate gibt; nur in Fällen, wenn der Humusgehalt hoch oder die Böden sehr fein sind, ist sie manchmal etwas langwierig. Dagegen gibt die Methode von HUSTON-MC BRIDE oder die „offizielle“ ganz unverlässliche Werte, die bei den meisten Böden viel zu hoch sind. Läßt man aber den Humusauszug, den man nach ihr erhalten hat, durch ein präpariertes Porzellanfilter gehen, dann erhält man Werte, die mit den nach der Methode von HILGARD ermittelten übereinstimmen. Auch die MOOERS HAMPTONsche Modifikation der Methode von HUSTON-MC BRIDE gibt Resultate, die den nach der HILGARDschen Methode erhaltenen nicht nachstehen; für einige Böden ist sie der letzteren vorzuziehen, da sie weniger Zeit erfordert. Schließlich wurde noch gefunden, daß Ammoniaklsgg. verschiedener Stärke nicht dasselbe Lösungsvermögen für Humus haben; die Unterschiede sind nur gering für Ammoniaklsgg. von 2—8% Gehalt, bei 16—28% Gehalt wird jedoch beträchtlich mehr Humus gel. Bei Angabe des Humusgehaltes sollte stets auch der Prozentgehalt an Humusasche angegeben werden, da dieser ein Kriterium abgibt für die Verlässlichkeit der Humusbest. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 317—22. Juli. [25/4.] Lincoln, Nebraska. University of Nebraska. Lab. of Agric. Chem.) HELLE.

J. E. Purvis, *Die Auslegung der Resultate von Wasseranalysen*. Die Kenntnis, bezw. die Beachtung folgender Punkte hält Vf. bei der Beurteilung von Wässern für wesentlich: 1. Geologischer Ursprung des W. 2. Die Regenverhältnisse, besonders in bezug auf die Entnahme des W. zur Analyse. 3. Die Ansammlungs- und Verteilungsverhältnisse des W. 4. Die oberflächliche Wasserableitung, die Ausflüsse, besonders der Quellen und Brunnen. 5. Die chemische und bakteriologische Analyse sollten immer Hand in Hand gehen, und zwar regelmäßig und häufig ausgeführt werden. 6. Die endgültige Beurteilung eines W. muß vom chemischen und vom bakteriologischen Standpunkt aus erfolgen. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 149—50. 30/7.) HEIDUSCHKA.

I. Ostromisslenski und J. Babadshan, *Über den Indicator von Rupp und Loose*. Vf. ist es auch nach abgeänderter Methode (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3. 3905; C. 1909. I, 43), den als Indicator dienenden Farbstoff aus diazotierter Anthranilsäure u. Dimethylanilin zu erhalten, nicht gelungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 609—11. 10/6. [April.] Moskau. Kais. Techn. Schule.) FRÖHLICH.

Raphael Ed. Liesegang, *Prinzip des minimalen Vorsprunges*. Bei der Golgi-färbung (Ag-Chromatfärbung) von Nervenpräparaten färben sich die Präparate immer ungleichmäßig. Vf. führt dies auf die Wrkg. primär gebildeter Keime von Ag-Chromat zurück. Wo durch eine bevorzugte Lage, durch eine geringere Hemmung des diffusiblen Zuflusses, durch einen geringeren Säuregehalt der grauen Substanz oder noch anderen Ursachen, die auch mit physiologischen Verhältnissen im Zusammenhang stehen können, die metastabile Grenze um eine äußerst geringe Zeit früher erreicht wird als in der Umgebung, findet Keimwrkg. statt. Die Keime vergrößern sich immer mehr, und in der Umgebung wird ein Gefärbtwerden unmöglich. Derartige physikalisch-chemische oder mechanische Momente können auch im lebenden Organismus eine wichtige Rolle bei der räumlichen Anordnung spielen. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 514—15. 3/9. [12/8.] Frankfurt a. M. Neurolog. Inst.) GUGGENHEIM.

C. H. Jones, *Laboratoriumsmethoden zur Ermittlung des nutzbaren organischen Stickstoffs*. Zur Best. des in geringerwertigen Düngemitteln enthaltenen, organisch

gebundenen, nutzbaren Stickstoffs sind zwei Methoden gebräuchlich, diejenige, welche sich auf die Verwendung einer alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. gründet, und die Pepsinverdauungsmethode. Bei dem ersten Verf. wird soviel der zu untersuchenden Substanz verwendet, als 0,045 g organisch gebundenem Stickstoff entspricht; diese wird in einem Destillierkolben von 600 ccm Inhalt mit 100 ccm alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. (16 g reines  $\text{KMnO}_4$  und 150 g NaOH werden mit W. zu einem Liter gel.) übergossen und dann bei vorgelegtem Kühler, an den eine Vorlage mit Säure von bestimmtem Gehalte angefügt ist, 30 Minuten lang bis fast zum Sieden erhitzt; schließlich destilliert man ab, bis 85 ccm übergegangen sind. In Handelsdüngern, die Stickstoff in Form von  $\text{NH}_3$  enthalten, muß die Menge dieses erst für sich bestimmt werden; diese Menge  $\text{NH}_3$  ist vom Gesamtergebnis abzuziehen, ehe daraus der Gehalt an nutzbarem, organisch gebundenem Stickstoff berechnet werden kann.

Bei der Pepsinverdauungsmethode wird die 0,025 g organisch gebundenem Stickstoff entsprechende Menge Substanz mit 100 ccm Pepsin-HCl-Mischung (5 g l. Pepsin der ARMOUR Co., gel. in 1 l 0,2%ig. HCl) in einem 150—200 ccm fassenden Kolben 24 Stdn. lang bei konstanter Temp. von 40° digeriert. Nach der 2., 5., 8. und 11. Stde. gibt man je 2 ccm 10%ig. HCl hinzu und schüttelt gut um; nach beendigter Digestion filtriert man ab, wäscht nach, bis 400 ccm Filtrat erhalten sind, trocknet den Rückstand und bestimmt darin den Stickstoffgehalt nach der KJELDAHLschen oder GUNNINGschen Methode. Obwohl beide Methoden der Best. des nutzbaren organischen Stickstoffs empirische und keineswegs vollkommen sind, glaubt Vf. doch, daß sich danach die Mehrzahl der fraglos guten Prodd., was die Ausnutzbarkeit des Stickstoffs angeht, schnell und sicher auswählen läßt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 308—11. Juli. [17/2.] Burlington, Vermont. Vermont Exp. Station.)

HELLE.

**John Phillip Street**, *Der Nachweis minderwertiger ammoniakhaltiger Substanzen in Handelsdüngemitteln.* Als Füllmaterial für Handelsdüngemittel wird vielfach Torf benutzt; um einen solchen Zusatz, der sich gegebenenfalls schon durch die dunkle Färbung des bei der Best. der citratuml. Phosphorsäure erhaltenen Filtrates verrät, nachzuweisen, verfährt man folgendermaßen: Auf einem angefeuchteten Filter Nr. 595 von SCHLEICHER und SCHÜLL (Durchmesser 9 cm) wägt man soviel Substanz ab, als annähernd 45 mg organisch gebundenen Stickstoffs entspricht, und wäscht mit W. von Zimmertemp. aus, bis etwa 200 ccm Filtrat durchgelaufen sind. Filter nebst Inhalt bringt man dann in einen etwa 300 ccm fassenden niedrigen Griffinbecher und digeriert darin 30 Minuten lang im sd. Wasserbade mit 125 ccm 1,6%ig. neutraler  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Der Becher soll dabei so tief im Wasserbade stehen, daß das Niveau des h. W. höher steht als das der Lsg. im Becher, dieser selbst wird während der Digestion mit einem Uhrglase bedeckt und der Inhalt des Bechers zweimal nach Verlauf von je 10 Minuten mit einem Glasstabe umgerührt. Nach Beendigung der Digestion nimmt man aus dem Wasserbade, gibt 100 ccm k. W. hinzu und filtriert durch ein Faltenfilter. Man wäscht dann mit kleinen Mengen k. W. nach, bis das Filtrat 400 ccm beträgt, und bestimmt im Rückstande, den man mitsamt dem Filter verwendet, den Stickstoffgehalt nach KJELDAHL. Zieht man von der Menge des erhaltenen Stickstoffs den Stickstoffgehalt der beiden Filter ab, so erhält man denjenigen Stickstoffgehalt, der durch  $\text{KMnO}_4$  nicht oxydiert worden ist. Vf. sieht alle Düngemittel als zweifelhaft an, wenn nach dieser Methode weniger als 90% nutzbaren Stickstoffs gefunden werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 311—13. Juli. [17/2.]

HELLE.

**Alexej Wasiljew**, *Anwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure in Salzen verschiedener Metalle.* Vf. hatte die von BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

38. 861; C. 1905. I. 900) beschriebene gravimetrische Methode zur Best. der Salpetersäure mittels des Nitrons auf Nitrate des K,  $\text{NH}_4$ , Mg, Zn, Cd, Mn, Al u.  $\text{UO}_2$  angewandt und mit derselben befriedigende Resultate bekommen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 567—70. 24/7. Kasan. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Dumitrescou und E. Nicolau, *Nachweis von kleinen Manganmengen in den Nahrungsmitteln*. Ist die betreffende Substanz fl., so dampft man sie zur Trockne, löst den Rückstand in wenig verd.  $\text{HNO}_3$ , dampft die Lsg. von neuem ein und nimmt den Rückstand in W. auf. Liegen Mineralien oder Legierungen vor, so behandelt man sie zuerst mit  $\text{HNO}_3$ , ist die Substanz pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, so verascht man dieselbe, verwandelt die Asche in Nitrat, dampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in etwas W. auf, dampft die Fl. von neuem ein und zieht den Rückstand mit h. W. aus. Einen Teil der filtrierten Fl. versetzt man mit dem gleichen Volumen einer 40<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Ammoniumpersulfatlsg. und einem Tropfen einer 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Kobaltnitratlsg. und erhitzt zum Kochen. Bei Ggw. von Mn nimmt die Fl. die Färbung des  $\text{KMnO}_4$  an. Auf diese Weise konnten Vf. kleine Mengen von Mn in einer großen Anzahl von Gemüsen, Samen, tierischen Organen etc. nachweisen. (Ann. des Falsifications 3. 370—72. September. Bukarest. Städt. Lab.)

DÜSTERBEHN.

A. Recoura, *Über die Bestimmung von Kupfer als wasserfreies Cuprisulfat*. Der Vf. hat beobachtet, daß Cuprisulfat, welches aus neutraler Lsg. durch Abdampfen erhalten wird, beim Trocknen bei 180—200°, ziemlich schwer die letzten Spuren von W. verliert, daß dagegen eine Lsg., welche etwas freie Schwefelsäure enthält, nach dem Eindampfen nach sehr kurzer Zeit im Trockenschrank bei 180 bis 200° weder W., noch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält und ein konstantes Gewicht hat. Genaue Unters. haben ergeben, daß der Analyse bei Anwendung neutraler Lsg. nach einer Stunde Erhitzung ein Fehler von ungefähr  $\frac{1}{2}\%$ , bei Anwendung schwefelsaurer Lsg.  $\frac{1}{2}\%$  anhaftet. Die Methode, die der Vf. vorschlägt, besteht darin, die saure Lsg. in einer tarierten Platinschale einzudampfen, 2 Stdn. im Trockenschrank bei 180—200° zu trocknen und zu wägen. Cupriverbb., die in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl. sind, können in einer kleinen Menge konz. Salpetersäure gel. u. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft werden. In einigen Fällen ist es nötig, die Verb. vor der Lsg. zu glühen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 832—34. 5/9. [14/7.]) BLOCH.

A. Lasserre, *Bestimmung des Butyl- und Amylalkohols in den alkoholischen Flüssigkeiten*. Die Methode von ALLEN-MARQUARDT (The Analyst 1891) wird brauchbar, wenn man sich auf die Best. des Butyl- und Amylalkohols beschränkt. Man ersetzt in diesem Falle den  $\text{CCl}_4$  durch  $\text{CS}_2$ , wodurch nach BARDY der Propylalkohol aus dem Gemisch entfernt wird, und schüttelt dann die Oxydationsprodd. des Butyl- und Amylalkohols mit Bzl. oder Toluol aus, wobei die durch Oxydation einer geringen Menge A. entstandene Essigsäure ungel. bleibt. Die Oxydation des Butyl- und Amylalkohols ist in einer Stunde beendet, wenn man bei 50° in einer fest verschlossenen Flasche arbeitet. — Man versetzt 100 ccm der alkoh. Fl. mit 60—70 ccm  $\text{CS}_2$ , darauf mit 450 ccm gesättigter Kochsalzlsg. und so viel W. (etwa 50 ccm), daß das ausgeschiedene NaCl wieder in Lsg. geht, schüttelt 5 Minuten kräftig, gießt den  $\text{CS}_2$  ab und wiederholt die Ausschüttlung mit  $\text{CS}_2$  noch zweimal. Die vereinigten  $\text{CS}_2$ -Lsgg. schüttelt man mit so viel konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2—3 ccm), daß letztere nach dem Schütteln zu Boden sinkt, zieht die S. in einen 100 ccm-Kolben ab, wäscht den  $\text{CS}_2$  zweimal mit je 1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach und vereinigt die 3  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mengen. Man leitet jetzt über die auf 60° erwärmte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen Luftstrom, um eventuell mitgerissenen  $\text{CS}_2$  zu entfernen, setzt vorsichtig 20 ccm sd. W. zu, um die höheren Alkohole frei zu machen, kühlt wieder ab, setzt 5 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und

1 cem  $H_2SO_4$  hinzu, verschließt den Kolben sofort und fest und erwärmt ihn eine Stunde auf  $50^\circ$ . Nach dem Erkalten füllt man den Kolben bis zur Marke, schüttelt 25 cem der Fl. 2—3 Minuten mit 30 cem Bzl., hebt letzteres ab, filtriert es durch ein zuvor mit Bzl. befeuchtetes Filter, setzt dem Filtrat ein gleiches Vol. A. zu und titriert mit alkoh.  $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge in Ggw. von Phenolphthalein. Bezeichnet man die bei der Titration verbrauchte Anzahl cem Kalilauge mit  $n$ , so erhält man nach der Formel  $n \times 4 \times 2,082$  die in den 100 cem Fl. enthaltene Menge Butter- und Valeriansäure, die in Amylalkohol umgerechnet werden kann. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 338—41. 15/9.)  
DÜSTERBEHN.

**J. Bertheaume**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der drei Methylamine und des Ammoniaks im Gemisch.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 259—64. 16/9. — C. 1910. II. 245.)  
DÜSTERBEHN.

**H. Delehay**, *Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure.* Das Verf. von SCALA, Reduktion von  $HgCl_2$  in neutraler Lsg. und Wägen des bei  $200^\circ$  getrockneten  $Hg_2Cl_2$ , zeigt verschiedene Mängel, die vermieden werden, wenn man an Stelle von  $HgCl_2$  Mercurisulfat verwendet und das Mercurosulfat wägt. 1 g Ameisensäure erfordert 9,40 g  $HgO$  zur Umwandlung in 10,78 g Mercurosulfat. Man bereitet sich eine Lsg. von Mercurisulfat durch Auflösen von 10 g gelbem  $HgO$  in 20 cem h. W. unter tropfenweisem Zusatz von reiner  $H_2SO_4$ , läßt erkalten und füllt auf 250 cem auf. Ein Überschuß von  $H_2SO_4$  schadet nicht. 100 cem der fraglichen Fl., deren Ameisensäuregehalt eventuell durch einen Vorvers. annähernd festzustellen ist, sollen 0,1—0,2 g Ameisensäure enthalten. Man versetzt diese 100 cem Fl. mit 50 cem der Mercurisulfatlsg., erhitzt das Gemisch in einem Kolben mit aufgesetzter Glasröhre  $\frac{3}{4}$  Stde. im sd. Wasserbade, kühlt in fließendem W. stark ab, gießt die Fl. durch ein genäßtes, tariertes Filter rasch ab, stellt das Volumen des Filtrates fest, bringt den Nd. mit Hilfe von gesättigter Mercurosulfatlsg. ebenfalls auf das Filter, wäscht mit 50%ig. A. nach, trocknet bei  $110^\circ$  und wägt. Zum Gewicht des Nd. addiert man pro 100 cem Filtrat 0,2 g; durch Multiplikation des Gesamtgewichtes mit 0,0927 erhält man die in der Probe enthaltene Ameisensäuremenge. — Wählt man eine stärkere Konzentration als oben angegeben, so krystallisiert während des Abkühlens der Reaktionsflüssigkeit Hg-Salz aus, wodurch das Resultat zu hoch ausfällt. Unter den obigen Versuchsbedingungen erhält man mindestens 1,8 g Mercurosulfat mit einer Korrektur von 0,2 g; ist das Gewicht des Nd. ein wesentlich geringeres, so wird die Korrektur zu groß und das Resultat ungenau. — Auch zum qualitativen Nachweis der Ameisensäure ist das obige Verf. brauchbar; die Krystalle des Nd. zeigen u. Mk. die charakteristische Farnblätterform. (Ann. des Falsifications 3. 386—88. September. Rouen. Lab. des Finanzministeriums.)  
DÜSTERBEHN.

**Ch Brioux**, *Das Calciumcyanamid; seine Analyse und seine chemischen Veränderungen unter dem Einfluß äußerer Umstände.* Vf. weist darauf hin, daß das Calciumcyanamid unter dem Einfluß der Feuchtigkeit u. der atmosphärischen  $CO_2$  mehr oder weniger rasch in Dicyandiamid übergeht, welches nach IMMENDORFF ein Pflanzengift ist. Um Aufschluß über die Zus. eines Calciumcyanamidungers zu erhalten, benutzt man die beiden folgenden Rkk.: Eine Lsg. von Cyanamid oder Calciumcyanamid gibt mit  $AgNO_3$  einen gelben, in  $NH_3$  unl., in  $HNO_3$  l. Nd. Eine Lsg. von Cyanamid, Calciumcyanamid und Dicyandiamid gibt mit überschüssigem  $AgNO_3$  und  $KOH$  einen Nd., welcher den gesamten N der Lsg. enthält. Aus der Differenz ergibt sich also der Gehalt an Dicyandiamid. — Man behandelt 1 g des Calciumcyanamidungers 2—3 Stdn. lang unter häufigem Schütteln mit 250 cem



W., filtriert, versetzt 100 ccm des Filtrats mit 20 ccm 5%ig.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. u. überschüssigem  $\text{NH}_3$ , filtriert den Nd. von Silbercyanamid ab, wäscht ihn nacheinander mit ammoniakalischem u. reinem W. aus, löst ihn auf dem Filter in verd.  $\text{HNO}_3$  wieder auf u. titriert die Lsg. mit Rhodanammium. Bezeichnet man mit  $n$  die bei der Titration verbrauchte Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammiumlsg., so ergibt sich der Gehalt von 100 g Dünger an Cyanamid-N aus  $n \times 0,0014 \times 250$ . Weitere 100 ccm der filtrierten Düngerlsg. versetzt man mit 20 ccm 5%ig.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und 20 ccm 10%ig. Kalilauge, filtriert den braunen Nd. ab, wäscht ihn mit W. nach und bestimmt in ihm den Gesamt-N nach KJELDAHL, wobei man einen Kolben von 300—400 ccm Rauminhalt und an Stelle des Hg 1 g wasserfreies  $\text{CuSO}_4$  verwendet. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 341—46. 15/9.) DÜSTERBEHN.

**Werner Mecklenburg**, *Die jodometrische Bestimmung von Ferro- und Ferricyankalium*. 1. Die Best. des Kaliumferricyanids beruht auf der Reduktion mit KJ nach der Gleichung:  $\text{K}_3\text{FeCy}_6 + \text{KJ} = \text{K}_4\text{FeCy}_6 + \text{J}$  und Titration des in Freiheit gesetzten J. — Zur Ausführung wird das zu analysierende Salz in 500—750 ccm W. aufgelöst, dazu 10—15 ccm konz. HCl (D. 1,19), event. 10—15 g KCl (wodurch der glatte Verlauf der Rk. begünstigt wird), dann 10—20 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. und 10 ccm einer etwa molaren Zinksulfatlsg. gefügt; dann läßt man die Lsg., die durch Ausscheidung eines sich rasch in Ferrocyanzinkkalium umwandelnden Gemisches von Ferricyanzink und Kaliumzinkferrocyanid getrübt und durch freies J gelbbraun gefärbt ist, in einer verschlossenen Flasche 3 Min. stehen, läßt Thiosulfat zulaufen, bis fast sämtliches J verbraucht ist, wartet wieder 3 Min. und titriert zu Ende. Die Menge des vorhandenen roten Blutlaugensalzes in Milligrammen berechnet sich als das Produkt aus der Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. und 32,921. — Die Zufügung des Zinksalzes hat den Zweck, daß die Rk. im Sinne der Gleichung vollständig von links nach rechts verläuft (vgl. auch MOHR, LIEBIGS Ann. 105. 60. 1858). — Die Methode, die auch in essigsaurer Lsg. gute Resultate liefert, ist innerhalb sehr weiter Grenzen hinsichtlich der absoluten Mengen des roten Blutlaugensalzes brauchbar. — 2. Die beschriebene Methode läßt sich auch zur indirekten Best. des Kaliumferrocyanids verwenden, wenn man dieses vorher mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert und das überschüssige Oxydationsmittel mit Oxalsäure oder besser mit KJ in essigsaurer Lsg. entfernt u. im letzteren Fall das ausgeschiedene J mittels Thiosulfat beseitigt.

3. Eine genaue Methode zur direkten Best. des Ferrocyankaliums besteht in der Oxydation des Salzes in genügend verd. essigsaurer Lsg. mit einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., deren Überschuß jodometrisch zurückgemessen wird. Zur Ausführung wird das Salz in 600—800 ccm W. gel., 10—15 ccm konz. HCl (D. 1,19) u. 40—60 ccm eine Natriumacetatlsg. (250 g  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 500 ccm W.) zugefügt; dann läßt man  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. hinzulaufen, bis die Lsg. klar u. stark rot gefärbt ist, setzt 10 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. hinzu, wartet ca. 3 Min. und titriert das ausgeschiedene J mit Thiosulfatlsg. Zur Berechnung der vorhandenen Menge des kryst.  $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Milligramm multipliziert man die Anzahl der zur Oxydation verbrauchten ccm der Permanganatlsg. mit 42,236. — Käuflicher Eg. darf nicht verwendet werden, da er mit  $\text{KMnO}_4$  reagierende empyreumatische Stoffe enthält; auch das angewandte Natriumacetat muß auf seine Reinheit geprüft werden. — Als Versuchsmaterial diene aus W. umkrystallisiertes oder aus W. durch A. gefälltes  $\text{FeCy}_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; die Angabe von RUPP u. SCHIEDT, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2432; C. 1902. II. 543), daß man durch Füllen der konz. wss. Lsg. mit A. zu der wasserfreien Verb. gelange, entspricht nicht den Tatsachen. — Wenn neben dem gelben Blutlaugensalz noch andere oxydierbare Bestandteile, z. B. Rhodanverb. vorhanden sind, versagt diese Methode natürlich; in solchen

Fällen wird sich die indirekte oft als brauchbar erweisen. — 4. Durch Kombination der in den Abschnitten 1 u. 3 besprochenen Verfahren kann man den Gehalt eines Gemisches von Ferro- und Ferricyankalium an beiden Bestandteilen ermitteln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 322—38. 7/7. [14,5.] Clausthal. Chem. Lab. d. K. Bergakad.)

BUSCH.

Erich Müller und Otto Diefenthäler, *Über die maßanalytische Bestimmung der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure*. Vff. haben zunächst die Bedingungen untersucht, welche eingehalten werden müssen, um bei der maßanalytischen Best. der Ferrocyanwasserstoffsäure nach DE HAEN (LIEBIGS Ann. 90. 160) mit Permanganat einen scharfen Farbenumschlag zu erhalten. Zu genauen Resultaten gelangt man, wenn man ca. 1 g des Ferrocyanids in 150—200 cem W. löst oder eine vorliegende Lsg. entsprechend verdünnt, 20 cem  $H_2SO_4$  (1 Mol.  $H_2SO_4$ . 4 Mol.  $H_2O$ ) zugibt und mit  $\frac{1}{20}$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg. bis zum Farbenumschlag Gelbgrün in Gelbrot titriert. Ebenso genau ist die Best. der Ferricyanwasserstoffsäure mit  $KMnO_4$  nach der Reduktion mit Ferrosulfat. — Zur Reindarst. von  $K_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  fällt man am besten eine Lsg. des reinen Ferrocyanalkaliums in der Kälte mit A. und wäscht mit absol. A. nach. Die Angaben von RUPP und SCHIEDT (vgl. das Zitat im vorstehenden Referat) werden also nicht bestätigt. — Der mittlere Fehler beträgt bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg. 0,06%, mit  $\frac{1}{20}$ -n. Lsg. 0,07%, die größte Abweichung 0,16%. Da immer zu wenig titriert wird, nehmen Vff. an, daß selbst reinstes Ferrocyanalkalium kleine Mengen Ferricyanalkalium enthält.

Weiter haben Vff. die Methode von RUPP und SCHIEDT (l. c.), Versetzen mit überschüssiger Jodlsg. und Rücktitration des überschüssigen J mit Thiosulfat in bicarbonat-alkalischer Lsg. eingehender untersucht. Da es grundsätzlich falsch ist, J in bicarbonat-alkal. Lsg. mit Thiosulfat zu titrieren (vgl. FOERSTER und GYB, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 1; C. 1903. I. 311), kann diese Vorschrift keine exakten Resultate geben; in neutraler Lsg. findet man 1—2% zu niedrige Werte. Auch die Titration mit arseniger S. bei Ggw. von Bicarbonat führte nicht zu genauen Resultaten. — Daß in essigsaurer Lsg. die Titration der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Jodlsg. nicht genau ist, wenigstens in der Kälte, geben schon RUPP u. SCHIEDT an; wie Vff. fanden, werden durch einen Zusatz von Kaliumacetat die Resultate besser, doch ist auch so eine genaue Titration nicht möglich. Auch das Arbeiten mit Kaliumnatriumtartrat (vgl. RUPP, Chem.-Ztg. 33. 3; C. 1909. I. 581) führte zu schlechten Resultaten.

Die Best. der Ferricyanwasserstoffsäure nach MOHR (LIEBIGS Ann. 105. 60) gibt genaue Resultate, wenn man ca. 0,7 g Ferricyanid in ca. 50 cem W. löst, 3 g KJ in 1,5 g eisenfreies Zinksulfat zuffügt und sofort nach dem Umschütteln mit  $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfatlsg. das J titriert; liegt eine saure Lsg. eines Ferricyanids vor, so wird dieselbe zweckmäßig zunächst neutralisiert; dasselbe muß mit alkal. Lsgg. geschehen. Diese Methode ist sehr bequem und genau, weit einfacher als die mit  $KMnO_4$  und dieser unter allen Umständen vorzuziehen, wenn es sich um die Feststellung kleiner Mengen neben größeren von Ferrocyanwasserstoffsäure handelt. — Durch Blaufärbung mit Zinksulfat, KJ u. Stärke konnten Vff. in fast allen Ferrocyanalkaliumlsgg. Ferricyanalkalium nachweisen; die Farbe des Ferrocyanalkaliums ist sehr schwach, die Ferrocyanionen sind wahrscheinlich farblos. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 418—36. 28/7. [28 6.] Stuttgart. Inst. f. techn. Chemie und Elektrochemie der Kgl. techn. Hochschule.)

BUSCH.

Marcel Duboux, *Physikalisch-chemische Bestimmung des Kalks im Wein*. (Vgl. DUROIT u. MOJOT, Journ. de Chim. physique 8. 27; C. 1910. I. 1639.) Die direkte Best. des *Calciums* im Wein durch Messung der Leitfähigkeit (Bull. de la

Soc. Vaudoise des Sciences natur. [5] 45. 417; C. 1910. I. 770) gelingt nicht immer, weil die Ggw. anderer leitender Salze die Titrationen stört und undeutlich macht. Man trennt am besten zuerst den Kalk von den anderen Elektrolyten, indem man 50 ccm des betreffenden Weines mit 2 ccm verd.  $H_2SO_4$  u. ca. 100 ccm 35% ig. A. versetzt, den Nd. nach 2 Stdn. abfiltriert, mit etwas 70% ig. A. nachwäscht und in ca. 30 ccm W. wieder löst. Die Lsg. bringt man in das Leitvermögensgefäß und titriert sie dort mit n. Kaliumoxalatlg., wobei man in üblicher Weise nach jedem Tropfen Reagens das Leitvermögen bestimmt. 8—10 Tropfen (0,4—0,5 ccm) Reagens genügen in der Regel, um die Fällungskurve des Calciumoxalats zu fixieren. Die Kurve setzt sich aus 2 Geraden zusammen, die durch ein einwärts gekrümmtes Stück miteinander verbunden sind. Der Schnittpunkt dieser beiden verlängerten Geraden entspricht der vollständigen Fällung des Calciumoxalats. Es empfiehlt sich, nach jedem Zusatz von Kaliumoxalatlg.  $1\frac{1}{2}$  Minute bis zur Best. des Leitvermögens zu warten. Die Menge CaO in Grammen pro l erhält man durch Multiplikation der Abszisse des Schnittpunktes mit 0,56. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 592—94. 17/9. [Aug.] Lausanne.) DÜSTERBEHN.

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Physikalisch-chemische Bestimmung der Asche der Weine*. (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 402; C. 1909. II. 563.) Auf Grund neuer vergleichender Bestst. der Weinaschen auf gravimetrischem u. physikalisch-chemischem Wege haben Vf. die l. c. wiedergegebene

Formel durch die folgende  $\frac{(x \cdot 10^5 + \beta)(A + 20)}{3340}$  ersetzt. Der Korrektionsfaktor  $\beta$  (II.) korrespondiert mit dem Wert  $x \cdot 10^5$  (I.) wie folgt:

I.	125—149	150—174	175—199	200—224	225—249	250—274	275—299
II.	3	6	9	12	15	18	22
I.	300—324	325—349	350—374	375—399	400—424	425—449	450—474
II.	26	30	34	38	42	46	50

Die Resultate besitzen eine mittlere Genauigkeit von 0,07 pro l, wenn das Trockenextrakt 30 g pro l nicht übersteigt. Andernfalls sind für Weine mit einem Trockenextrakt von:

30—35	35—40	40—45	45—50	50—55	55—60 g pro l
0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30 g

hinzu zu addieren. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 333—38. 15/9. Lausanne. Lab. f. physik. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Fleury, *Anwendung des Inositnachweises zur Charakterisierung der Weinessige*. Vf. hat mit Hilfe des Inositnachweises von MEILLÈRE u. FLEURY (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 348; C. 1910. I. 1941) festgestellt, daß echte Weinessige konstant Inosit enthalten, und daß man aus der Abwesenheit von Inosit in einem Essig mit größter Wahrscheinlichkeit folgern kann, daß kein Weinessig, sondern Spritessig vorliegt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 264—66. 16/9. [27/7.] DÜSTERB.

A. J. Ewins, *Einige Farbreaktionen von Adrenalin und verwandten Basen*. Ein genaues Studium der bekannten Adrenalinrkk. (VULPIAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 43. 663; COMESSATTI, Berl. klin. Wchschr. 46. Nr. 8; C. 1909. I. 1609; FRÄNKEL, ALLERS, Biochem. Ztschr. 18. 40; C. 1909. II. 478; KRAUSS, Apoth.-Ztg. 23. 701; C. 1908. II. 1472) und einer vom Vf. beobachteten Rk. mit Kaliumpersulfat (vgl. unten) am Adrenalin und verwandten Basen führte zu folgenden

Feststellungen. Die *Rk. mit Jod* (VULPIAN) ist eine Oxydation. Dieselbe Rosa-färbung erfolgt durch andere Oxydationsmittel oder beim Stehen neutraler Adrenalin-lsg. an Licht und Luft. Die *Rk. mit HgCl<sub>2</sub>* (COMESSATTI) bei Ggw. von Leitungswasser ist ein Fall einer allgemeinen *Rk.*, nämlich der Oxydation von Adrenalin durch verhältnismäßig schwach oxydierende Agenzien unter dem katalytischen Einfluß von hydrolytisch dissoziierten Salzen vom Typus: starke Base und schwache S. Auf dasselbe Prinzip ist vielleicht die Oxydasewrkg. der Medicagolaccase und ähnlichen Laccasen (vgl. EULER, BOLIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 1; C. 1909. II. 725) zurückzuführen. Im Leitungswasser ist der Katalysator CaHCO<sub>3</sub> enthalten. Er kann ersetzt werden durch CaCO<sub>3</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ca-Citrat u. Lactat, Na-, K-, Mg-, Sr-, Ba-, Zn-, Co-, Ni-, Mn- und Pb-Acetat, Li-Formiat, K-Tartrat und Na-Mono-chloracetat. Hingegen sind Salze vom Typus: starke Base + starke S. [CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na-Trichloracetat] u. schwache Base + schwache S. (NH<sub>4</sub>-Acetat) unwirksam. Spuren freier S. hemmen die *Rk.* vollständig. Als oxydierendes Agens kann statt HgCl<sub>2</sub> verwendet werden: AgNO<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub> und CuSO<sub>4</sub>.

Bei der *Rk. mit K-Bijodat und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* (FRÄNKEL, ALLERS), bezw. bei der *Rk. mit HJ* (KRAUSS), spielt freiwerdendes Jod eine wichtige Rolle. Auch *Brenz-catechin*, *Protocatechualdehyd*, *Protocatechusäure*, *Nitroprotocatechusäure*, *Dihydroxy-mandelsäureäthylester*, (OH)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·CH(OH)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, setzen J in Freiheit. *Piperonyl-säure*, *Methylendioxymandelsäureester*, *Dimethoxyphenyläthylamin* geben keine *Rk.* Die nach BAYER, Biochem. Ztschr. 20. 176; C. 1909. II. 1380) modifizierte *Rk.* erfolgt nach Vf. mit Adrenalin und verwandten Basen in gleicher Weise bei Zugabe von Sulfanilsäure und Naphthionsäure. — *Reaktion mit Kaliumpersulfat* (EWINS). Wird eine Adrenalinlsg. mit einer ca. 0,1%ig. Kaliumpersulfatlsg. erwärmt, so erfolgt die charakteristische Rotfärbung. Die *Rk.* ist auch bei ziemlich stark gefärbten adrenalinhaltigen, physiologischen Extrakten deutlich. — Die Empfindlichkeit der verschiedenen Farbrkk. erhellt aus nachstehender Übersicht, welche die maximalen, noch reaktionsfähigen Verdünnungen angibt:

Base	Jodrck.	COMESSATTI	FRÄNKEL, ALLERS	BAYER	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Methylaminoäthanol- brenzcatechin (Adrenalin) . . .	1—2000000	1—1000000	1—1000000	1—5000000	1—5000000
Aminoäthanolbrenz- catechin . . . .	1—2000000	1—1000000	1—200000	1—1000000	1—1000000
Dioxyphenyläthyl- amin . . . . .	1—1000000	1—1000000	1—500000	1—1000000	1—1000000
Dioxyphenyläthyl- methylamin . . .	1—1000000	1—2000000	1—2000000	1—5000000	1—2000000
Dioxyphenyläthyl- äthylamin . . . .	1—1000000	1—2000000	1—2000000	1—5000000	1—2000000
Dioxyphenyläthyl- propylamin . . .	1—1000000	1—2000000	1—2000000	—	1—2000000
Aminoacetopyro- gallol (OH) <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> · CO·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> . .	1—2000000	1—1000000	1—1000000	—	1—5000000

Die dem Adrenalin chemisch und physiologisch verwandten Basen lassen sich in folgende 3 Gruppen einreihen: I. Aminoäthanol- und Methylaminoäthanolbrenzcatechin (Adrenalin). II. Dioxyphenyläthylamin, -äthylmethylamin, -äthyläthylamin, -äthylpropylamin. III. Aminoaceto-, Methylaminoaceto-, Äthylaminoaceto-, Propylaminoacetobrenzcatechin und Aminoacetopyrogallol. Bei Gruppe I u. II sind die beschriebenen Farbrkk. positiv, bei III negativ. Die verschiedenen Verb. zeigen

gegenüber Oxydationswrkg. ein verschiedenes Verhalten. Bei Licht u. Luftzutritt ist eine neutrale Lsg. von Dioxyphenyläthylaminchlorhydrat beständiger als die anderen Verbb. der Gruppe II, Aminoäthanolbrenzcatechin beständiger als Adrenalin. Gruppe III scheint völlig beständig.  $K_2S_2O_8$  oxydierte am raschesten Adrenalin, dann Dioxyphenyläthylmethylamin, -propylamin und -äthylamin. Die primären Aminbasen beider Gruppen (I und II) reagierten viel langsamer, von diesen das Dioxyphenyläthylamin langsamer als Aminoäthanolbrenzcatechin. In Gruppe III ergab sich mit  $K_2S_2O_8$  u. mit der FRÄNKEL-ALLERSschen Rk. die größte Reaktionsfähigkeit ebenfalls beim methylierten Amin und nahm über das propylierte zum äthylierten ab. (Journ. of Physiol. 40. 316—26. 13/5. London. WELLCOMES Physiol. Research Lab.) GUGGENHEIM.

**Felix Pancier**, *Über die Bestimmung des Morphins in der Sydenhamschen Opiumtinktur* (Codex 1908). (Vgl. S. 691.) Da ein 10% Morphin enthaltendes Opiumpulver eine SYDENHAMSche Opiumtinktur mit etwa 0,75% Morphingehalt, ein 12—13% Morphin enthaltendes Opium eine solche mit etwa 0,928% Morphin liefert, kann man durch eine entsprechende Erhöhung der Opiummenge leicht den vorgeschriebenen Morphingehalt der SYDENHAMSchen Opiumtinktur von 1% erreichen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 266—67. 16/9. Amiens. École de Méd. et de Pharm.) DÜSTERBEHN.

**Em. Bourquelot**, *Neue Beiträge zur biochemischen Methode des Nachweises von durch Emulsin spaltbaren Glucosiden in den Pflanzen; ihre Anwendung zur Untersuchung der in der Volksmedizin benutzten Pflanzen.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 23. 369; C. 1906. I. 1622; Arch. der Pharm. 245. 164; C. 1907. II. 163.) Der einfachste Fall, in dem das Glucosid selbst FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert und nur ein einziges reduzierendes Spaltungsprod. liefert, ist l. c. bereits erörtert worden. Zur zweiten Gruppe gehören solche Glucoside, welche, wie das Verbenalin, entweder selbst FEHLINGSche Lsg. reduzieren, oder, wie das Arbutin, bei der Spaltung außer Glucose noch einen oder mehrere reduzierende Körper liefern. Das enzymolytische Reduktionsvermögen dieser Glucoside läßt sich ebenfalls berechnen, wenn man das Reduktionsvermögen der Glucoside und ihrer Spaltungsprodd. gegenüber FEHLINGScher Lsg. kennt. Man verfährt wie bei der ersten Gruppe, indem man das Reduktionsvermögen des Glucosids und dasjenige seiner Spaltungsprodd. auf Glucose umrechnet, die erstere Glucosemenge von der letzteren abzieht und die Differenz auf 1° Ablenkung nach rechts berechnet. Eine dritte Gruppe umfaßt diejenigen Glucoside, deren Konstitution noch nicht bekannt ist. Das enzymolytische Reduktionsvermögen dieser Glucoside läßt sich nur durch das Experiment an den chemisch reinen Verbb. feststellen.

	I.	II.		I.	II.
<i>Verbenalin</i> . . . . .	—180° 5'	19	<i>Methylarbutin</i> . . . . .	—63° 4'	326
<i>Bakankosin</i> . . . . .	—206° 7'	108	<i>Prulaurasin</i> . . . . .	—53°	359
<i>Gentiopikrin</i> . . . . .	—200° 9'	111	<i>Isoamygdalin</i> . . . . .	—51° 4'	425
<i>Aucubin</i> . . . . .	—174° 4'	144	<i>Amygdalin</i> . . . . .	—39°	490
<i>Meliatin</i> . . . . .	—81° 9'	250	<i>Syringin</i> . . . . .	—17° 1'	570
<i>Picein</i> . . . . .	—84°	261	<i>Amygdonitrilglucosid</i> .	—26° 9'	517
<i>Coniferin</i> . . . . .	—66° 9'	278	<i>Arbutin</i> . . . . .	—63° 8'	700
<i>Sambunigrin</i> . . . . .	—76° 3'	281	<i>Erytaurin</i> . . . . .	—134° 4'	—
<i>Taxicatin</i> . . . . .	—72° 9'	296	<i>Oleuropein</i> . . . . .	—153°	117
<i>Salicin</i> . . . . .	—64° 9'	321	<i>Jasmiflorin</i> . . . . .	—145°	—

Vf. versteht unter *enzymolytischem Reduktionsvermögen* eines durch Emulsin

spaltbaren Glucosids das in Milligrammen ausgedrückte Gewicht der reduzierenden Produkte, berechnet als Glucose, welches in 100 cem Lsg. unter dem Einfluß des Emulsins im 200 mm-Rohr einen Rückgang des Drehungsvermögens um 1° bewirkt. In der obigen Tabelle ist dieses enzymolytische Reduktionsvermögen unter II., das Drehungsvermögen unter I. wiedergegeben.

Bei Arbutin enthaltenden Pflanzen dürfen die 100 cem Fl. nicht mehr als 8 bis 14 mg Hydrochinon enthalten.

Vf. berichtet im Anschluß hieran über die Auffindung von Glucosiden in einer Reihe von Pflanzen, die in der Volksmedizin benutzt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 241—48. 16/9. Vortr. auf dem Internat. Kongreß f. Pharm. in Brüssel am 3/9.)

DÜSTERBEHN.

**N. Hviid und E. Severin**, *Eine Modifikation der üblichen Methode für die Aschenbestimmung von Mineralölen*. Der Vf. schlägt vor, bei der Aschenbest. von dunklen und asphaltreichen Proben, bei denen die HOLDESche Modifikation versagt, über den Porzellantiegel einen abgesprengten Glastrichter freischwebend zu stülpen u. die mitgerissenen Asche- u. Rußteilchen, die sich an den Wänden des Trichters absetzen, wieder quantitativ in den Tiegel zurückzubringen. Es sei auch zweckmäßig, nicht das Öl selbst zu entzünden, sondern nur die Dämpfe; das wird erreicht, indem man ein Drahtnetz im Tiegel anbringt. Eine Anzahl Verss. gab sehr gut übereinstimmende Resultate. (Petroleum 5. 1454—56. 7/9. Karlsruhe.)

BLOCH.

**Sims Woodhead und Constant Ponder**, *Die bakteriologische Bewertung von Desinfektionsmitteln*. Kritik der RIEDEAL-WALKERschen Methode u. Abänderungsvorschläge für dieses bakteriologische Prüfungsverfahren. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 155—56. 30/7.)

HEIDUSCHKA.

**R. Tanner Hewlett**, *Bemerkung über die Woodhead-Pondersche-Methode zur Prüfung von Desinfektionsmitteln*. Kritik dieser Methode u. Berichtigungen dazu. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 159. 30/7. 202—5. 6/8.)

HEIDUSCHKA.

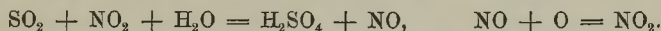
**A. C. Fieldner und J. D. Davis**, *Einige Abänderungen der offiziellen Methode zur Bestimmung der flüchtigen Substanz in Kohle*. Verschiedene Analytiker können bei Anwendung der offiziellen Methode um 2% voneinander abweichende Resultate erhalten; zur Erzielung übereinstimmender Ergebnisse ist es, wie die vergleichenden Verss. der Vf. dartun, durchaus nötig, bestimmte Bedingungen einzuhalten. Der Prozentgehalt an flüchtiger Substanz schwankt mit der Temp. und der Art des Erhitzens; so ergeben sich schon bei Benutzung verschiedener Brenner Unterschiede von 0,3—1,5%. Polierte Tiegel werden heißer und geben etwa 1% mehr flüchtige Substanz aus als blind gewordene. In Laboratorien, in denen mit natürlichem Gas geheizt wird, werden gegenüber denen, wo Steinkohlengas verwendet wird, beträchtlich niedrigere Resultate erzielt, wenn nicht das Gas dem Brenner unter einem Drucke von mindestens 20 Zoll Wassersäule zugeführt wird; außerdem sollen die Brenner für natürliches Gas gute Luftzuführung haben. Gas- und Luftzufuhr sollen so geregelt werden, daß eine Flamme mit kurzem, gut abgegrenztem inneren Kegel erhalten wird. Als Tiegel sind nur gut polierte, dauernd in blankem Zustande erhaltene zu verwenden, die auf Platindreiecken zu erhitzen sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 304—8. Juli. [13/5.] Pittsburg Lab., Technologic Branch. U. S. Geol. Survey.)

HELLE.

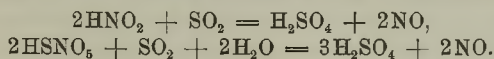
## Technische Chemie.

**O. Wentzki**, *Zur Theorie des Bleikammerprozesses*. Der Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Die von RASCHIG (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1306; C. 1905. II. 932) und von LUNGE und BERL (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 886; C. 1906. II. 368) für die *Nitrosisulfosäure* (*Sulfonitronsäure*),  $\text{H}_2\text{SNO}_6$ , angegebene Konstitutionsformel ist unwahrscheinlich, weil die angenommene Bildungsweise des Kupfersalzes, z. B. aus  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CuSO}_4$ , mit der Affinitätslehre unvereinbar ist. — Unter den in der Bleikammer bestehenden Bedingungen kann Nitrosisulfosäure (Sulfonitronsäure) gemäß der Theorie von RASCHIG und von LUNGE und BERL nicht entstehen. — Freie *nitrosylige Schwefelsäure* (Nitrosisulfosäure, Sulfonitronsäure) bildet sich beim Bleikammerprozeß lediglich bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf überschüssige Nitrosylschwefelsäure, z. B. bei fehlerhaftem Betrieb im GAY-LUSSAC-Turme. Für die Gewinnung der Schwefelsäure ist die B. der nitrosylichen Schwefelsäure belanglos oder schädlich. — Die Bleikammerkrystalle entstehen in der Kammer bei Wassermangel sekundär durch Einw. von nitrosen Gasen auf Schwefelsäure. Die Annahme einer primären B. von Nitrosylschwefelsäure durch Kondensation von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  kann daher durch das Auftreten von Bleikammerkrystallen in der Kammer nicht begründet werden. — Die Annahme einer Zwischenstufe beim Bleikammerprozeß ist entbehrlich, weil die Oxydation des Schwefeldioxyds durch die nitrosen Gase unmittelbar erfolgt.

Da nach mehrfachen früheren Angaben die Existenz von  $\text{N}_2\text{O}_3$  im Gaszustande nicht möglich ist, so ist dieser Körper auch in der Bleikammer nicht enthalten. Dort kann die Oxydation des Schwefeldioxyds also nur durch Stickstoffdioxyd erfolgen. Für die Schwefelsäurebildung in der Bleikammer kommen nur folgende Rkk. in Betracht:



Auch im Gloverturn spielen die beiden Rkk. eine große Rolle, es finden hier jedoch auch noch die nachstehenden Rkk. statt:



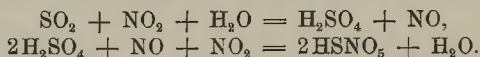
Neben diesen Rkk. treten beim Bleikammerprozeß noch Nebenrkk. auf, welche z. B. zur B. von Nitrosylschwefelsäure, nitrosylicher Schwefelsäure, zum Stickoxydul und Ammoniak führen.

Die blaue *Sulfonitronsäure* kann man aus nitroser S. und Schwefeldioxyd in folgendem App. erhalten. Ein etwa 60 cm langer und 6 cm weiter Glaszylinder, der an beiden Enden zugeschmolzen ist, hat auf der Oberseite in der Mitte einen Füllstutzen und in der Nähe der Enden zwei Kugelhöhen, welche zum Zu- u. Ableiten der Reaktionsgase dienen. Man füllt den Zylinder zu  $\frac{3}{4}$  mit nitroser S. (D. 1,70), hergestellt durch Auflösen von 20 g  $\text{NaNO}_2$  in 1000 g 60-grädiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und leitet  $\text{SO}_2$  durch den App. Bei der Berührung infolge Schüttelns färbt sich die S. bald blauviolett, und man bemerkt gleichzeitig die Entw. zahlreicher Bläschen von  $\text{NO}$ . Stellt man die  $\text{SO}_2$ -Zufuhr ab und leitet Luft durch den Zylinder, oder tropft man Salpetersäure zu, so verschwindet die Blaufärbung, und die  $\text{NO}$ -Entw. hört auf (der App. ist von Dr. BACHFELD & Co. in Frankfurt a/M. zu beziehen). — Die *Kupferverb. der Sulfonitronsäure* läßt sich auf folgende Weise erhalten: Man mischt gesättigte Kupfersulfatlsg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84), fügt dann 25%ig. Salpetersäure und 2 Tropfen Weingeist zu. Fügt man dann einige Tropfen W. zu

u. schüttelt um, so färbt sich die Mischung tiefblau. Eine zu hohe Konzentration der Schwefelsäure verhindert die Reduktion der Salpetersäure u. die B. der blauen Verb. Löst man etwas  $\text{NaNO}_2$  in 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84), fügt 1 ccm gesättigte Kupfersulfatlsg. und einige Tropfen Weingeist hinzu, so tritt die Blaufärbung sofort ohne Zusatz von W. ein. — Man erhält die Kupferverb. auch noch auf folgende Weise: Man reduziert eine Lsg. von 0,05 g  $\text{NaNO}_2$  in 5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Nitrometer mit Hg, läßt nach beendigter Rk. etwas konz.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. zufließen und schüttelt gut um. — Die Beständigkeit des Cu-Salzes der blauen Verb. ist abhängig von der Menge u. der Konzentration der Kupfersulfatlsg. Es ist tatsächlich als Salz einer S. anzusehen (die Färbung rührt nicht von einer Lsg. her), nach einiger Zeit scheiden sich violettrote Krystalle, möglicherweise ein Doppelsalz, aus der Lsg. des Cu-Salzes aus.

Bezüglich der Konstitution der *Nitrosylschwefelsäure* hält der Vf. mit Rücksicht auf ihre B. aus Schwefelsäure und  $\text{N}_2\text{O}_3$  die Auffassung LUNGE,  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ , für richtig. Der blauen S. dürfte jedoch nebenstehende Formel zukommen. Sie entsteht bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure durch Austritt von 1 Atom O aus 2 Molekülen. Sie ist sehr unbeständig u. zerfällt bei der Hydrolyse in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. NO. Bei der Oxydation entsteht Nitrosylschwefelsäure. Bei der Annahme dieser Formel läßt sich auch die B. der Kupferverb. aus NO,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$  über ein saures Kupfersulfat weg ungezwungen erklären. Wegen ihrer Beziehung zur Nitrosylschwefelsäure nennt der Vf. die blaue S. *nitrosylige Schwefelsäure*.

Die von JURISCH (Chem. Ind. 33. 137; C. 1910. I. 1943) angegebenen zehn Rkk., nach welchen in der Bleikammer primär oder sekundär Nitrosylschwefelsäure entstehen kann, lassen sich sämtlich auf die nachstehenden 2 Rkk. zurückführen:



Der Vf. bespricht dann mit dem oben erwähnten App. angestellte Verss., welche dartun, daß in der Tat die B. der Schwefelsäure beim Kammerprozeß in der Hauptsache entsprechend der Theorie von BERZELIUS verläuft, d. h. daß die Oxydation des  $\text{SO}_2$  in der Kammer durch Stickoxyde unmittelbar erfolgt, und daß weder die Nitrosylschwefelsäure, noch die nitrosylige Schwefelsäure als Zwischenstufen beim Prozeß auftreten. Das Charakteristische der Verss. ist, daß bei der Denitrierung einer Nitrose eine Blaufärbung derselben durch B. von nitrosyliger Schwefelsäure und Entw. von Stickoxydbläschen innerhalb der S. erst beobachtet werden konnte, nachdem die Denitrierung fast beendet war, die Blaufärbung der S. und die NO-Entw. waren zudem ganz gering.

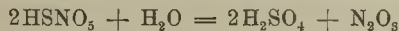
Nach Ansicht des Vfs. entsteht auch bei Anwesenheit größerer Mengen von W., z. B. in der Bleikammer, bei Einw. von  $\text{SO}_2$  auf  $\text{NO}_2$  primär stets  $\text{SO}_3$ , bezw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und nicht Nitrosylschwefelsäure.

Alle diese und die in den Schlußfolgerungen aufgestellten Sätze stützt der Vf. durch Verss. mit dem oben erwähnten App.

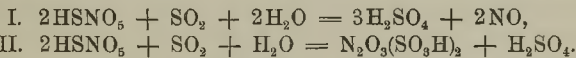
Die Bleikammerkrystalle sind, sofern sie aus  $\text{SO}_2$ , NO, O und  $\text{H}_2\text{O}$  erzeugt werden, niemals konstant zusammengesetzt, weil sie sekundär entstehen, u. der Gehalt an Nitrosylschwefelsäure von der Dauer der Einw. der  $\text{SO}_2$  abhängt. Es ist möglich, die Bleikammerkrystalle durch Überleiten von  $\text{SO}_2$  vollständig zu denitrieren. Hierbei tritt eine Blaufärbung der Krystalle ein, es entsteht dabei nitrosylige Schwefelsäure. — Durch  $\text{SO}_2$  wird nitrosylige Schwefelsäure weiter reduziert. Fügt man z. B. zur Lsg. von nitrosyligschwefelsaurem Kupfer Natriumsulfit in Krystallen, so wird die Farbe der Lsg. hellblau. Aus diesen Beobachtungen folgt,



daß sich Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer dort nicht bilden kann, wo  $\text{SO}_2$  in bezug auf  $\text{NO}$  im Überschuß vorhanden ist. Damit kann auch (bei überschüssigem  $\text{SO}_2$ ) eine B. von Schwefelsäure nach der DAVYSchen Theorie



nicht erfolgen. Ausgeschlossen ist auch ein Reaktionsverlauf nach der Theorie von RASCHIG bei überschüssigem  $\text{SO}_2$ . Selbst wenn aus  $\text{SO}_2$  u.  $\text{HNO}_2$  Nitrosulfosäure gebildet würde, kann die Rk.:  $\text{HSNO}_4 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SNO}_5 + \text{NO}$  nicht eintreten, weil bei überschüssigem  $\text{SO}_2$  kein zweites Molekül  $\text{HNO}_2$  zur B. der Nitrosulfosäure disponibel ist. Die Reduktion der Nitrosylschwefelsäure durch  $\text{SO}_2$  wird durch die Konzentrationsverhältnisse bedingt. Bei überschüssigem  $\text{SO}_2$  erfolgt die Reduktion nach I., bei überschüssiger Nitrosylschwefelsäure nach II.:



Bei der Weiterreduktion der nitrosyiligen Schwefelsäure durch  $\text{SO}_2$  entsteht wohl Stickoxydul. Da dieses beim Kammerprozeß nicht oder nur in kleinen Mengen auftritt, so kann nitrosyilige Schwefelsäure dort als Zwischenprod. nicht in Frage kommen. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1707—14. 9/9. [8/6.\*] Frankfurt a/M.) BLOCH.

**Hermann Eisenlohr**, *Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften der Bleiglasuren*. Der Vf. hat einige Steingutglasuren nach der vom Reichsgesundheitsamt angegebenen Arbeitsweise auf *Bleilöslichkeit* in Säuren geprüft und dabei bedeutende Differenzen gefunden. Zur Feststellung der Ursachen dieser Differenzen wurden 4 feingepulverte Glasuren mit 49,6, 48,1, 45,3 und 44,0%  $\text{PbO}$   $\frac{1}{2}$  Stde. lang mit 4%ig. Essigsäure gekocht, filtriert und im Filtrat das Blei nach der etwas abgeänderten Methode des Reichsgesundheitsamtes bestimmt. Dabei wurde bestätigt gefunden, daß die Bleilöslichkeit unabhängig vom %-Gehalt an  $\text{PbO}$  ist. Eine Glasur mit höherem Tonerdegehalt ist weniger l. als eine solche mit niedrigerem Tonerdegehalt; der Tonerdegehalt über 0,1 Mol. verhält sich gegenüber der Bleilöslichkeit indifferent, sobald der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt sich dem  $2\frac{1}{2}$ -fach sauren Silicat nähert, wirkt aber energisch der Löslichkeit entgegen, wenn der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt sich dem Bisilicat nähert. Die Bleilöslichkeit ist um so größer, je rascher die Abkühlung stattfindet. Die Bleigläser erscheinen auch hier um so dunkler gefärbt, je höher sie erhitzt wurden. Auch die Auswahl der Rohmaterialien übt einen Einfluß auf die Bleilöslichkeit aus. — Danach ergibt die geringste Veränderung der Versuchsbedingungen andere Bleilöslichkeitszahlen und aus Löslichkeitsverss. mit gepulverten Glasuren können keine Schlüsse auf ihre Giftigkeit in aufgebranntem Zustande gezogen werden. Sichere Ergebnisse hierfür werden nur durch die Prüfung der auf Scherben aufgebrannten Glasuren erhalten.

Die Schmelzbarkeitsreihe beim Ersatz von  $\text{PbO}$  durch andere Flußmittel verläuft bei bleihaltigen Glasuren genau so wie bei bleifreien (vgl. Sprechsaal 43. 151; C. 1910. I. 1815):  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  u.  $\text{MgO}$ . Auch die Schmelzbarkeitsreihe für steigenden Kieselsäuregehalt wurde bestimmt. (Sprechsaal 43. 389—91. 7/7. 403. 14/7. Chem.-techn. Versuchsanstalt Kgl. Porzellanmanuf. Charlottenburg.)

BLOCH.

**Hans Pistorius**, *Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften der Bleiglasuren*. Der Vf. polemisiert gegen EISENLOHRS Verss. und die von ihm gezogenen Schlüsse (vgl. vorstehendes Referat). Er wendet sich insbesondere gegen die Abänderung des vom Reichsgesundheitsamt vorgeschriebene Methode der Bleibest. und gegen den dem Tonerdegehalt zugeschriebenen Einfluß, ferner gegen die Behauptung des

Zusammenhangs von Bleilöslichkeit und Abkühlungsgeschwindigkeit. (Sprechsaal 43. 576—77. 29/9.)  
BLOCH.

**Hermann Eisenlohr**, *Beiträge zur Kenntnis der Eigenschaften der Bleiglasuren*.  
Erwiderung auf PISTORIUS (vgl. vorstehendes Referat). (Sprechsaal 43. 577—78.  
29/9.)  
BLOCH.

**F. Giolitti, F. Carnevali und G. Tavanti**, *Über die Herstellung von schmiedbarem Guß. III.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 662. 748; C. 1909. I. 695.) Die Vff. polemisieren gegen HATFIELD (Metallurgie 6. 358; C. 1909. II. 387), der zum Teil ähnliches gefunden hat wie die Vff., aber später. Ferner wird H. BECKERS Arbeit (Metallurgie 7. 41; C. 1910. I. 1066) kritisiert, der WÜSTS Anschauungen annimmt. Auf diese und andere ausführliche Besprechungen kann nur hingewiesen werden; bemerkt sei nur, daß die Vff. SCHENCKs Unters. im Gegensatz zu BECKER großen Wert beilegen.

Die Vff. arbeiten mit zwei typischen Sorten *Roheisen*: A = weiß, 3,11% C (kein Graphit), 0,57% Si, 3,4% Mn, wenig S + P; B = grau, 2,94% C, davon 2,89% als Graphit, 4,17% Si, 1,2% Mn, 1,37% P, 0,12% S. Aus A werden durch Umschmelzen kleine Zylinder von folgender Zus. hergestellt: 2,30% C (kein Graphit), 0,13% Si, ebensoviel P, 0,7% Mn, 0,07% S; feinkristallinische Struktur von Zementit + Mischkristallen. Die Zylinder werden in einem Porzellanrohr im elektrischen Ofen mit dem betreffenden Gemisch von CO<sub>2</sub> u. CO behandelt. Die Versuchsbedingungen (Dauer der Einw., Temp., Zus. und Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches) werden weitgehend variiert.<sup>1)</sup> Die typischen, möglichen Veränderungen werden zusammengestellt u. an der Hand von Mikrophotogrammen eingehend beschrieben: 1. Die B. von Körnchen Zementit und Perlit ist nur die Folge der langdauernden Erwärmung, vorausgesetzt, daß der Zementit nicht in Ferrit + C zerfällt. 2. B. von Perlitnestern mit Knötchen von Kohlenstoff, die von Ferrit umgeben sind, kann bei langer Erhitzung u. langsamem Abkühlen aus dem Zementit entstehen, tritt aber nicht regelmäßig auf; sie ist typisch für den Kern, auf den sich die Einw. der Gase nicht erstreckt. 3. B. von Ferrit und Perlit tritt am Rand auf, ist eine Folge des Gaseinw., der C-Gehalt wächst nach innen. 4. Perlit mit Adern von sekundär gebildetem Zementit bildet sich durch die Einw. des Gases in den beiden äußeren Schichten, wobei sich der beim Abkühlen ausscheidende Zementit scharf von dem primären des Kernes unterscheidet. Häufig tritt bei den Vers. eine Oxydation der Oberfläche auf, auf die die Vff. kein Gewicht legen.

Es ist klar, daß die von älteren Autoren häufig allein ausgeführte Unters. der Gesamtänderung des Probestückes weit weniger Aufschlüsse ergibt als die Unters. der einzelnen Schichten.

Die sekundäre Ausscheidung von Kohlenstoff (carbonio di ricottura), der viel wird schwerer oxydiert als der des Zementits, kann „sprunghaft“ auftreten; die Ausscheidung ist keine Vorbedingung zu seiner Wegoxydation. Der Verlust an C nimmt nicht allmählich, sondern mit einer scharfen Grenze zum unveränderten Kern ab: bei genügender Einw. der Gase findet sich am Rand kein Zementit, nur im Kern. Das Kohlendioxyd reagiert direkt mit dem Kohlenstoff des Zementits; man findet an der Grenze zwischen dem veränderten Rand und dem intakten Kern, also zwischen der Perlitzone und dem Zementitgebiet, die ursprünglichen Zementitkristalle, die durch die beginnende Einw. des CO<sub>2</sub> wohl verkleinert, aber in ihrer Struktur unverändert sind. Der bei der Abkühlung ausgeschiedene Kohlenstoff

<sup>1)</sup> Z. B. schwanken die Temp. zwischen 800 und 1050°; die Zeiten sind 4 und 8 Stdn.; der CO-Gehalt 0—75%.

kann bei langer Dauer des Vers. und genügendem CO-Gehalt des Gases (um die Oxydation des Austenits zu verhindern) vollständig wegoxydiert werden. Dabei wird der Ferrit in Austenit von 0,9% C umgewandelt. Tritt die sekundäre Ausscheidung von C nicht ein, so ist die entkohlte Zone stets größer.

Mit dem grauen Roheisen (B) werden 4 Verss. von 3—6 Stdn. Dauer bei 900 bis 1000° mit reinem CO<sub>2</sub> angestellt. Die äußerste Schicht besteht aus Ferrit + teilweise oxydiertem Graphit, die zweite aus Perlit + verändertem Graphit, der Kern aus Ferrit mit unverändertem Graphit. Gemische aus CO u. CO<sub>2</sub> oxydieren den Graphit bei hoher Temp., doch ist seine Oxydationsgeschwindigkeit stets klein. In der äußersten Schicht einer Probe findet sich kein Graphit mehr, sondern nur Austenit mit 0,6—0,7% C; es ist hier also ein vollständiges Gleichgewicht erreicht.

Die im Roheisen auftretenden Arten Kohlenstoff zeigen also eine deutliche Abstufung in der Oxydierbarkeit. Um das direkt zu zeigen, werden gleichzeitig im selben Ofen mehrere Sorten Eisen behandelt: Roheisen A und B, eine Sorte C mit 4,0% Gesamtkohle, wovon 2,7% Graphit und 1,55% Si, eine andere Sorte D mit 3,37% Gesamtkohle, nur Graphit, 2,92% Si und 1,68% Mn, die beim dreistündigen Erwärmen auf 950° ein Gemisch von Ferrit + Kohlenstoff gibt (E). Die Probestücke werden um einen Stahlzylinder angeordnet und mit Holzkohlepulver umgeben; der CO<sub>2</sub>-Strom dringt durch eine dicke, etwas kühlere Holzkohleschicht ein. In der Messung der Austenitkonzentration hat man ein Mittel, die oxydierende Kraft des Gasgemisches zu bestimmen. In anderen Verss. wird die Holzkohle durch Späne von hypoeutektischem Stahl (0,6% C) ersetzt; das Kohlendioxyd dringt durch eine lange, um 50° kühlere Schicht von Holzkohle ein. Je zwei Verss. werden bei 1000 u. 1050° ausgeführt; die bei 1000° dauern 4, die anderen 8 Stdn. Die Strömungsgeschwindigkeit ist stets 1500 ccm pro Stde.

Derselbe Gasstrom, der das graphitreiche Roheisen C entkohlt, zementiert den Stahlzylinder, der ursprünglich 0,08% C enthält, bis zu 0,6—0,7% C. Stets fällt die langsame Oxydierbarkeit des Graphits auf. Der beim Abkühlen ausgeschiedene Kohlenstoff von D und E wird in keinem der 4 Verss. am Rande vollständig fort-oxidiert, was mit SCHENCK'S Ansicht, daß dieser Kohlenstoff leichter oxydabel ist als der Graphit, im Widerspruch steht. In Übereinstimmung mit SCHENCK ergibt sich die weit leichtere Oxydierbarkeit des Zementitkohlenstoffs.

In der Technik muß man beim Entkohlen die Zers. des primären Zementits auf jeden Fall zu vermeiden suchen, dann kann man mit relativ CO-reichen Gasgemengen, die die Oberfläche der Stücke ungeändert lassen, rasch dekarburieren. Alsdann ist eine schmiedbare Schicht von 2—3 mm Dicke zu erreichen. Die Schmiedbarkeit des Kernes wird nur durch die Zers. des Zementits in Ferrit und Kohlenstoff erreicht, die die Entkohlung allerdings erschwert.

Die Methode, welche die Vf. bei ihren letzten Verss. benutzt haben, die Mischkristalle von Fe und C als Indicatoren zu benutzen, ist mannigfacher Verwendung fähig. (Rassegna Min., Metall. e. Chim. **33**. 1—51. [Juli.] Turin. Lab. f. metallurg. Chem. u. Metallographie. Polytechnikum.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

**P. H. Dudley**, *Der Vorteil der Verwendung von Ferrotitan in Bessemer Eisenbahnschienen*. Bessemer Schienenmaterial, das einen Zusatz von Ferrotitan erhalten hat, zeichnet sich vor nicht damit versetztem durch erhöhte Festigkeit und Dehnbarkeit aus, auch ist die Brüchigkeit bei ihm eine verminderte. Aus Dehnbarkeitsbest. an dem mit Ferrotitan versetztem Stahl ergab sich eine Erhöhung der Dehnbarkeit um 2—3% gegenüber Bessemer Eisenbahnschienen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 299—304. Juli.)  
HELLE.

**Phil. Kessler**, *Das deutsche Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung*. In seinem Vortrag gibt der Vf. neben einem kurzen Umriß über das V. und die Verarbeitung des Rohstoffes, wie sie der Techniker nach der Eigenart der Prodd. anstellen muß, besonders sind die Messungen (an einer Rotationsdruckmaschine in einer Werkstatt und an einer Ringspinnmaschine) mit Ölen gleicher Viscosität bemerkenswert. Die Ergebnisse zeigen, daß man im deutschen Erdöl einen Rohstoff für Maschinenöl und Maschinenfette hat, der bei aufmerksamer und sorgfältiger Bearbeitung erstklassige Prodd. ergibt. (*Ztschr. f. angew. Ch.* **23**. 1697—1704. 9/9. [14/7.\*] Deutsche Vacuum Oil Comp. Hamburg-Düsseldorf.) BLOCH.

## Patente.

**Kl. 4f. Nr. 228163** vom 10/3. 1909. [4/11. 1910].

**Grégoire Bagrach'ow**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Glühstrümpfen aus Quarzfäden, welche mit seltenen Erden überzogen sind*. Es werden die nackten Quarzfäden durch Erhitzen erweicht und in diesem Zustande in ein Bad getaucht, das aus einer Lsg. seltener Erden in einem geeigneten A. oder Ä. besteht, und schließlich erhitzt und geglüht, wobei das Erhitzen oder Ausglühen und darauf folgende Eintauchen mehrmals wiederholt wird.

**Kl. 8i. Nr. 228081** vom 25/12. 1909. [1/11. 1910].

**Emil Scheitlin**, Zürich, *Verfahren zur Herstellung eines leicht hantierbaren Wasch-, bezw. Bleichmittels aus Alkalisuperoxyd*. Es wurde gefunden, daß man *Alkalisuperoxyde* mit *Harzen* zu Körpern kombinieren kann, welche die lästigen, schädlichen und gefährlichen Eigenschaften der Peroxyde nicht mehr zeigen, und daß sich solche Körper durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln gelatinieren lassen. Die Mischungen von Superoxyden mit Harzen sind gegen Luftfeuchtigkeit beständig, also leicht transportabel. Durch den Gelatinierungsprozeß hat man es in der Hand, ein Prod. zu bekommen, das von W. erst oberhalb 80° zers. wird, was für die technische Verwendung der Alkalisuperoxyde von Bedeutung ist.

**Kl. 8m. Nr. 228294** vom 7/4. 1910. [5/11. 1910].

**J. Hertkorn**, Berlin, *Verfahren zur Verarbeitung und Verwertung farbstoffhaltiger Chromrückstände*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rückstände mit konz. SS. wasserlöslich macht und die Farbstoffe unter Zusatz von Kohlenhydraten oder mehrwertigen Alkoholen im sauren, neutralen oder alkal. Bade ausfärbt. Als grüne oder blaue oder rote chromoxydhaltige Farbstoffrückstände kommen in Betracht diejenigen der Safranine, Diphenylmethanfarbstoffe, Aminotriphenylmethanfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Indulinfarbstoffe, Oxazin- und Thi-azinfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Oxyketonfarbstoffe, Alizarinderivate, Pflanzenfarbstoffe u. a. m.

**Kl. 8n. Nr. 228125** vom 14/5. 1908. [3/11. 1910].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zum Drucken von Alizarinfarbstoffen auf ungeölter Ware*. Das Verf. zum Drucken von Alizarinfarbstoffen auf ungeölter Ware besteht darin, daß man diese Farbstoffe zusammen mit den im Patent 226222 (C. 1910. II. 1173) beschriebenen Aldehyd-, bezw. Keton-Kondensationsprodd. der höher molekularen ungesättigten Fettsäuren auf die Faser aufdruckt und die bedruckte Ware dämpft. Dieses Druckverf. bietet

außer der Vereinfachung der Arbeitsweise und einer Ersparnis an Material noch den Vorteil, daß das Vergilben der nicht bedruckten Stellen, wie es bei vorpräparierter Ware beim Lagern eintritt, vermieden wird.

**Kl. 12e. Nr. 228246** vom 1/2. 1908. [5/11. 1910].

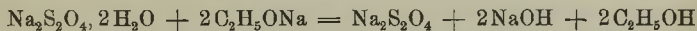
**F. Krüger**, Danzig-Langfuhr, und **Wilhelm Finke**, Bremen, *Krystallisationsvorrichtung*. Die Einrichtung zur Herst. von homogenen, für physikalische Zwecke geeigneten Krystallen durch Krystallisation in Bewegung mit zirkulierender Lsg. ist dadurch gekennzeichnet, daß im Übersättigungsgefäß eine fein einstellbare Heizung und zwischen Übersättigungs- und Krystallisationsgefäß eine fein einstellbare Kühlung angeordnet ist.

**Kl. 12e. Nr. 228128** vom 28/9. 1909. [3/11. 1910].

**Moses Wilbuschewitsch**, Kanawino, Rußl., *Vorrichtung zum Mischen und Emulgieren von Flüssigkeiten und Gasen, sowie zum Erhitzen von Flüssigkeiten mittels Dampf*. Die Vorrichtung besteht aus einer ringförmigen Kammer mit einem Rohrstutzen, an den eine Leitung für Dampf oder ein anderes Gas angeschlossen wird. Die innere Wand der Kammer bildet ein Rohr und ist mit kegelförmigen, schraubenförmig angeordneten Öffnungen versehen. Diese Öffnungen sind unter einem spitzen Winkel zur Achse des Rohres, nach oben sich verjüngend, angeordnet. Im Inneren des Rohres ist ferner ein zweites Rohr vorgesehen, durch das einer der zu mischenden Stoffe zugeführt werden kann.

**Kl. 12i. Nr. 227779** vom 27/11. 1909. [28/10. 1910].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Darstellung wasserfreier Hydrosulfite*. Es wurde gefunden, daß Natriumalkoholat, durch Auflösen von metallischem Natrium in Methyl- oder Äthylalkohol dargestellt, ein vorzügliches Entwässerungsmittel für krystallwasserhaltiges *Hydrosulfit* darstellt. Die Rk. geht ohne jede äußere Wärmezufuhr fast spontan vor sich, so daß die Entwässerung in kürzester Frist zu Ende geführt werden kann. Die Umsetzung in wasserfreies Hydrosulfit nach der Gleichung:



erfolgt augenblicklich, in dem Maße, wie das Hydrosulfit eingetragen wird.

**Kl. 12k. Nr. 227854** vom 11/1. 1907. [29/10. 1910].

**Cyanid-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Carbiden*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil des zu behandelnden gepulverten, bzw. kleinstückigen Carbid auf die zur Rk. nötige Temp. gebracht, im übrigen aber das *Carbid* unterhalb der Reaktionstemp. angewendet wird. Indem die exothermische Wärme zur weiteren Erwärmung der Carbidmasse auf die Reaktionstemp. benutzt u. so hierfür ihr Überschuß über diese Temp. in Anspruch genommen wird, wird schädlichen Schmelzerscheinungen vorgebeugt, und man hat zur Sicherung der Durchlässigkeit der Carbidmasse für den Stickstoff es nicht notwendig, das erhitzte Carbid durchzustrahlen; auch einer unmaßigen Beanspruchung des Ofenmaterials ist hierdurch wirksam entgegengetreten, und es wird die Absorption des Stickstoffs infolge der unbehinderten Porosität und Durchlässigkeit der Carbidmasse beschleunigt.

**Kl. 12m. Nr. 228203** vom 10/7. 1909. [4/11. 1910].

**Dr. Kreidl & Heller**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Thorhydrat*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß ein *Thoriumsals* oder ein Gemenge

solcher mit der äquivalenten Menge Ammoniak, bezw. Alkali in festes Hydrat übergeführt u. dieses nach dem Auswaschen erwärmt wird. Das unter Vermeidung eines Überschusses an Alkali hergestellte Hydrat geht bei der Erwärmung in das Kolloid über. Schon bei etwa 70° tritt vollständige Umsetzung des normalen Hydrates in das Kolloid (Sol) ein, wobei das feste Hydrat in eine schön opalisierende Lsg. übergeht. Diese Lsg. kann in jeder beliebigen Konzentration erhalten werden und ergibt bei vollständigem Eindampfen eine in W. l. hornartige Masse.

**Kl. 12n. Nr. 228729** vom 2/3. 1909. [2/11. 1910].

**Lindgens & Söhne und Bergmann & Simons**, G. m. b. H. Mülheim a. Rh., *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Bleioxyd*. Gemäß dem Verf., bei dem zur Oxydation des Bleis in bekannter Weise ein Luftwasserdampfgemisch benutzt wird, erzielt man die vollständige Oxydation des Bleis dadurch, daß man das aus der Oxydationskammer entweichende Gemisch von Metall, Metalloxydstaub und Gasen auf seinem Wege in die Absetzkammer oder den Ofen so lange auf eine unter dem F. des *Bleioxyds* liegende Temp. erhitzt, bis der gesamte Gehalt an metallischem Blei oxydiert ist. Selbst wenn man dabei das Abzugsrohr auf Rotglut erhitzt, erreicht der aufsteigende Strom von Luft, Wasserdampf, Bleioxyd und Blei doch niemals eine solche Temp., daß ein Schmelzen des Bleioxyds eintritt. Das erhaltene Prod. besteht aus Bleioxyd, das vollständig frei von metallischem Blei u. geschmolzenem Bleioxyd ist, so daß es sich zur Weiterverarbeitung auf Mennige und Bleiweiß vorzüglich eignet. Dieses Oxyd löst sich, abgesehen von einigen nicht metallischen Verunreinigungen, in Bleiessig vollständig auf.

**Kl. 12q. Nr. 227659** vom 25/12. 1908. [27/10. 1910].

**Oskar Baudisch**, Maffersdorf, Böhmen, *Verfahren zur Darstellung der Alkali- und Ammoniumsalze von Nitrosoarylhydroxylaminen*. Das Verf. besteht darin, daß man entweder aromatische *Nitroverb.* bei Ggw. von *Salpetrigsäurealkylestern* in alkal. oder ammoniakalischer Lsg. mit Zinkstaub reduziert oder aromatische *Amino-verb.* bei Ggw. von Alkalilauge, Alkalicarbonaten oder Ammoniak mit *Salpetrigsäurealkylestern* und *Sulfomonopersäure* behandelt. Man erhält so beständige Salze von Nitrosoarylhydroxylaminen, während die bekannten Verff. zu den unbeständigen freien Nitrosoarylhydroxylaminen führten. — Das *Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz* (aus *Nitrobenzol*, konz. Ammoniak, *Amylnitrit* und Zinkstaub) ist in h. A. ll. und krystallisiert in breiten, silberweißen Blättchen, F. 163—164° (Bad 155°). Es sublimiert auf dem Wasserbad zwischen Uhrgläsern. Das Natrium-, bezw. Kaliumsalz krystallisiert in schneeweißen Nadeln aus A. Nitrosophenylhydroxylamineisen bildet aus Ä. granatrote, zu Rosetten vereinigte Nadeln mit blauem, metallischem Oberflächenschimmer. Gegen verd. SS. bei Zimmertemp. beständig; beim Erwärmen *Nitrosobenzol*bildung. In konz. Salzsäure mit tieferer Farbe l. Mit Natronlauge sofort zerlegt in Eisenhydroxyd und Nitrosophenylhydroxylaminium,  $C_6H_5N \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{ONa} \end{matrix}$ . Das Eisensalz ist ll. in Ä., Bzl., Chlf., Nitrobenzol und anderen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. u. in Ammoniak. — Nitrosophenylhydroxylamin kupfer krystallisiert aus Ammoniak in schönen, schwarzgrauen Krystallen aus. Unl. in W., zll. in Ä., Chlf. und Nitrobenzol. Von Ammoniak oder Alkalilauge wird es sofort zerlegt in Kupferhydroxyd und das entsprechende Salz des Nitrosophenylhydroxylamins. — *α-Nitrosophenylhydroxylaminium*. Schneeweiße Blättchen, die sich am Tageslicht bald rosa färben und ziemlich unbeständig sind. In k. W. zll.; diese Lsg. wird ebenfalls am Tageslicht rosa gefärbt. Kochendes W. zers. das Ammoniumsalz unter B. von *α-Nitrosophthalin* (stechen-

der Geruch). —  $\alpha$ -Nitrosophthylhydroxylaminatrium (Kalium). Weiße Kryställchen, in k. W. sl. Das Kupfersalz,  $(C_{10}H_7N_2O_2)_2Cu$ , bildet graublau, glänzende Nadeln, unl. in W. Die Nitrosoarylhydroxylamine sind leicht in Nitroso- u. Diazokörper überführbar und sind wichtig für die Darst. von Beizenfarbstoffen, da sie eine salzbildende und eine zur Erzeugung von koordinativen Bindungen mit einem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung enthalten, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann. Ferner können sie zur Darst. von chemisch reinen Metallen dienen. Eine Lsg., die z. B. außer Eisen- u. Kupfersalzen noch andere Metallsalze (z. B. von Nickel oder Kobalt) enthält, gibt in verd. SS., mit einer wss. Lsg. von Nitrosophenyl-(naphthyl)-hydroxylaminatrium (-kalium, -ammonium) versetzt, eine quantitative Fällung von Eisen und Kupfer in Form der „inneren komplexen Salze“. Alle anderen Metalle, die als Begleiter von Eisen und Kupfer in Frage kommen, bleiben in der Säure gelöst.

**Kl. 18a. Nr. 227610** vom 24/10. 1908. [24/10. 1910].

**F. Wüst**, Aachen, *Verfahren zur Gewinnung von metallischem Eisen aus Erzen in Flammofen unter Benutzung eines Bades von flüssigem, hochgekoktem Eisen als Reduktionsmittel, dessen Kohlenstoff nach Bedarf durch Zugabe von Kohlunsmitteln wieder ersetzt wird.* Das Verf. wird in einem kippbaren oder feststehenden Regenerativflamofen ausgeführt, der außer dem eigentlichen Reduktions- und Schmelzherd seitlich noch einen kleinen Herd besitzt, welcher nach Art der kommunizierenden Röhren mit dem Hauptherd durch eine oder mehrere an dem Herdboden befindliche Öffnungen in Verb. steht, derart, daß wohl das fl. Eisen, nicht aber die auf demselben schwimmende Schlacke in den Nebenherd eintreten kann, und die Feuergase ebenfalls keinen oder nur beschränkten Zutritt zu dem Nebenherd haben.

**Kl. 22h. Nr. 227667** vom 15/6. 1909. [25/10. 1910].

**Albert Hesse**, Wilmersdorf, *Die Benutzung von Alkyl- und Arylestern der Phthalsäure oder von Gemischen solcher Ester als Lösungsmittel.* Es wurde gefunden, daß die Alkyl- und Arylester der Phthalsäure, sowie ihre Gemische fette und ätherische Öle, Riechstoffe u. dgl., insbesondere aber Harze zu lösen vermögen, und zwar hat sich ergeben, daß geringe Mengen der Ester imstande sind, erhebliche Mengen der genannten Prodd. in Lsg. zu bringen. Die erforderliche Menge des Lösungsmittels richtet sich nach der für den betreffenden Verwendungszweck notwendigen Temp. Wenn man die Harze, z. B. Kopalharz, nicht durch Schmelzen, sondern in den genannten Estern gel. erhitzt, so treten unbeabsichtigt Nebenrk. nicht ein.

**Kl. 30h. Nr. 227792** vom 15/9. 1909. [27/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212350 vom 17/5. 1908; C. 1909. II. 778.)

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung ungiftiger und therapeutisch wirksamer Präparate aus den Leibern säurefester Bakterien. Es wurde gefunden, daß die Aufschließung der säurefesten Bacillen auch mit Lecithin in Substanz oder Lecithinemulsionen sehr hoher Konzentration gelingt, wobei die angestrebten Präparate in wesentlich kürzerer Zeit gewonnen werden. Sie sind durch Verdünnen mit sterilem W. oder Kochsalzlg. oder anderen geeigneten Mitteln leicht auf die gewünschte Verdünnung zu bringen. Man kann bei dem Verf. Wasserstoffsuperoxyd zusetzen.**

**Kl. 30h. Nr. 227793** vom 15/9. 1909. [27/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 212350 vom 17/5. 1908; C. 1909. II. 778.)

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung therapeutisch wirksamer Präparate aus Bakterien. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß**

man die Leiber von Bakterien statt mit Lecithin mit *Neurin* oder *Cholin* extrahiert. Tuberkelbacillenstämme irgend welcher Herkunft oder Virulenz, die sonst z. B. gegen Lecithin sehr widerstandsfähig sind, werden durch *Neurin*, etwas weniger energisch durch *Cholin*, in kurzer Zeit vollständig aufgelöst.

### Bibliographie.

- Allen, A. H.**, Commercial Organic Analysis. Treatise on the properties, mode of assaying and proximate analytical examination of the various organic Chemicals and Products employed in the Arts, Manufacture, Medicine etc. 4. edition, entirely rewritten, by **H. Leffmann** and **W. A. Davis**. (4 volumes.) Vol. III. London 1910. roy. 8. 646 pg. mit figures. cloth. Mark 21,50.  
Vols. I and II. 1909—1910. 586 and 530 pg. with fig. cloth. Mark 43.
- Austen, W. C. R.**, Introduction to the Study of Metallurgy. 6. edition, enlarged. London 1910. 8. 494 pg mit figures. cloth. Mark 18,50.
- Barthel, C.**, Methods used in the Examination of Milk and Dairy Products. London 1910. 8. 272 pg. cloth. Mark 7,80.
- Hack, K.**, Angriffe auf verschiedene Grundanschauungen in der Physik u. Chemie. I: Kritische Betrachtungen über die Ätherhypothese. Miltenberg a. M. 1910. 8. 16 SS. Mark 0,50.
- Journal de Pharmacie et de Chimie.** Centenaire et histoire du Journal (1809 bis 1909) et notices biographiques par **E. Bourquelot**. Paris 1910. 8. 107 pg.
- Kaiser, K.**, Der Luftstickstoff und seine Verwertung. Leipzig 1910. 8. 106 SS. mit 13 Figuren. geb. Mark 1,25.
- Kowalesky, S.**, Lehrbuch der Chemie. 12. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1910. 8. 297 SS. mit Figuren. Mark 4.
- Mourell, C.**, Notions fondamentales de Chimie Organique. 3 édition. Paris 1910. 8. 361 pg. Mark 7,20.
- Muspratts** Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Enzyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie, begonnen von **F. Stohmann** und **B. Kerl**, herausgegeben von **H. Bunte**. (10 Bände.) Bd. 9. Lieferung 1 (Wein). Braunschweig 1910. 4. SS. 1—64 mit Abbildungen. Jede Liefg. Mark 1,20.  
Der Artikel „Wasser“ (u. daran anschließend „Wasserstoff“), deren Fertigstellung noch längere Zeit erfordert, wird den Schluß des Werkes bilden. — Band I—VIII (Äther bis Vanadium). 1886—1905. 15 863 SS. mit 1 color. Spektraltafel und 4996 Abbild. Mark 312. — Bd. 10. Liefg. 1—13. 1905 bis 1907. 846 SS. mit 2 Tfn. und Abbild. Mark 15,60; Liefg. 14 u. folg. werden das Generalregister über das ganze Werk enthalten.
- Planchon, L.**, et **Juillet, A.**, Etude de quelques Fécules coloniales. Paris 1910. 8. av. figures. Mark 4,50.
- Schlötter, M.**, Galvanostegie. Teil I: Über elektrolytische Metallniederschläge. Halle 1910. gr. 8. XIV und 257 SS. mit 22 Figuren. Mark 12.
- Tandler, R.**, Laboratoriumsbuch für den klinischen Chemiker. Halle 1910. gr. 8. 132 SS. mit Fig. Mark 4,30.
- Vervoort, L.**, Der Diamant, seine Eigenschaften u. seine Bearbeitung. Antwerpen 1910. gr. 8. 52 SS. Mark 2.

Schluß der Redaktion: den 31. Oktober 1910.