Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 20. 18. Mai.

Apparate.

Hans Hilgers, *Neuer Gasentwicklungsapparat nach Prof. Dr. Schwegmann.* Derselbe besteht aus einem Glaszylinder, in dem sich die Säure befindet, und einem für die Aufnahme der Salze dienenden, mit Ableitungsrohr versehenen Innengefäß, das durch eine im Deckel des Zylinders befindliche, durchgehende Schraube in beliebiger Höhe festgestellt werden kann. An das kugelförmige Innengefäß ist unten ein Trichter angesetzt, der das Vorbeistreichen von Gasen verhindert, wenn etwa kleine Körnchen von Schwefeleisen oder dgl. nach unten fallen sollten. Durch Eintauchen des Innengefäßes in die S. kann der App. in einem Augenblick in Betrieb gesetzt und beliebig reguliert werden. Er arbeitet stets völlig geruchlos und eignet sich in gleicher Weise für die Entw. von H_2S, CO_2, H etc. Höhe des Zylinders 40 cm, Durchmesser 10 cm; Preis Mark 15.— Gesetzlich geschützt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 62. Januar. Bonn.) BUSCH.

Hans Hilgers, *Neue pneumatische Wanne ohne Brücke nach Weckesser und Hilgers.* Dieselbe trägt an der Außenseite eine in den Boden der Wanne einmündende Gaszuleitungsröhre mit Hahn; im Innenraum der Wanne befindet sich in der Ecke eine Wasserüberlaufröhre. Gesetzlich geschützt im In- u. Auslande. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 62—63. Januar. Bonn.) BUSCH.

O. F. Kirby, *Ein Ersatz für Platindraht bei der qualitativen Analyse.* Wenn man glatte Asbestfasern von ca. 12 cm Länge in eine Lsg. von Phosphorsäure in 1—2 Tln. W. taucht, in der Bunsenflamme bis fast zur Trocknis erhitzt, zwischen den Fingern oder zwischen Papier zu Fäden von 2—3 mm Durchmesser ausrollt u. nun in der Bunsenflamme u. schließlich im Gebläse ausglüht, so erhält man dünne Stäbchen oder Drähte von porzellanähnlichen Eigenschaften, die zur Herst. von Boraxperlen sehr geeignet sind, die Hitze nicht leiten und auch kurzes Befeuchten mit Fll. vertragen. (Chem. News **101**. 170. 15/4.) POSNER.

Robert Frailong, *Mechanischer Rührer für Phosphatanalysen.* Der im Original abgebildete App. besteht aus einer horizontalen Antriebswelle, die mittels Treibriemen vier horizontal liegende Drehscheiben in Rotation versetzt, auf deren Achsen die Glasrührer angebracht sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 864—66. März.) FRANZ.

A. Démichel, *Neue Fehlerquelle bei aräometrischen Beobachtungen* (vgl. S. 981). Unter sonst gleichen Bedingungen erhält man bei aräometrischen Messungen Maximalwerte, wenn die Fl. das Aräometer vollkommen benetzt, Minimalwerte, wenn man beispielsweise bei wss. Fll. zur Verhinderung der Benetzung das Aräometer einfettet. Der Unterschied ist auf die im ersteren Falle wirksamen Kohäsionskräfte zurückzuführen, die genaue Ablesungen nur unter der Voraussetzung zulassen, daß die zu untersuchende Fl. mit der bei der Eichung verwendeten vollkommen

identisch ist. Da ferner die völlige Benetzung von der praktisch schwer zu erfüllenden Bedingung der vollkommenen Reinheit des Aräometers abhängt, so dürfte es zweckmäßig sein, Eichung und Anwendung des Aräometers möglichst unter Ausschluß der Benetzung eintreten zu lassen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 843—47. März.) FRANZ.

Ernst Cohen und **H. R. Kruyt**, *Eine verbesserte Form des Cadmiumnormalelements.* (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 38—42. 22/3. — C. **1910**. I. 1477.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Jean Perrin, *Brownsche Bewegung und Moleküle.* Ausführliche Zusammenstellung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse der Unterss. des Vfs. Vgl. S. 1. (Journ. de Chim. physique **8**. 57—91. 28/2; Kolloidchem. Beihefte **1**. 221—300. 15/4. Paris. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

A. Démichel, *Über das Gesetz von Guéritsch* (Berichtigung). In der Arbeit auf S. 1387 befindet sich ein rechnerisches Versehen, das aber das Endergebnis nicht beeinflußt. Die unter der Voraussetzung konstanter D. des Zuckers (S. 1386) berechnete Kurve ist keine Hyperbel, sondern eine logarithmische Kurve. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 848. März.) FRANZ.

Cam. Gillet, *Die Natur der Elektrizität und ihre Beziehungen zu chemischen Reaktionen.* Der Vf. entwickelt eine neue Theorie der *Materie* u. der Elektrizität. Die Materie besteht aus „Atompartikeln" (particules atomiques) deren Aufbau zu den gewöhnlichen chemischen Elementen führt. Die Elektrizität besteht in der Bewegung dieser Atompartikeln, gerade so wie die Wärme in der Bewegung der Molekeln besteht. Elektrische Erscheinungen u. vor allem Leitfähigkeit treten stets dann auf, wenn diese Partikeln aus dem gewöhnlichen Atom austreten. Der Vf. erörtert die Nützlichkeit seiner Anschauung an einer Reihe von Beispielen, die im Referat nicht aufgezählt werden können. Bei der Betrachtung der Stromleitung in Lsgg. wird er zu der Anschauung geführt, daß an den Elektroden immer primär Wasserstoff u. Sauerstoff entstehen. Alle chemischen u. elektrischen Erscheinungen sind die Folge der mindestens vorübergehenden Anwesenheit dieser beiden Gase in statu nascendi. Er sucht diese Annahme durch einige Verss. über die Elektrolyse von Alkalisalzlsgg. in Ggw. von Indicatoren zu beweisen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 125—66. März. [28/1.] Verviers. Ecole superieure des Textiles.) SACKUR.

E. Caudrelier, *Entladung von Induktoren. Kapazität der Elektroden* (vergl. S. 496). Der Vf. beschreibt einen Vers., der beweist, daß die Anwesenheit der hellen Linien im *Entladungsfunken* von Induktoren auf die Elektrodenkapazität zurückzuführen ist. Bei Anwendung eines ROWLANDschen Transformators von möglichst reduzierter Kapazität (Spitzenelektroden) gelang es, das Erscheinen der hellen Linien zu unterdrücken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 615—16. [7/3*.].) BUGGE.

H. Pleijel, *Die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen.* Von der wesentlich mathematischen Arbeit seien lediglich die allgemeinen Sätze, zu denen sie geführt hat, mitgeteilt: 1. Wenn alle Konzentrationen in derselben Proportion zunehmen, bleibt der Potentialunterschied unverändert. — 2. NERNSTs Superpositionsprinzip gilt in dem allgemeinen Fall. — 3. Wenn alle Valenzen in derselben Proportion zunehmen, nimmt π in derselben Proportion ab. — 4. Wenn

die beiden elektrolytischen Lsgg. isosmotisch sind, ist eine der Wurzeln v der Gleichgewichtshauptgleichung gleich Null. — 5. Der Potentialunterschied ist unabhängig von der Dicke der Grenzschicht. — 6. Ohne daß der Potentialunterschied geändert wird, kann ein beliebiges Ion durch zwei oder mehr Ionen derselben Valenz unter der Bedingung ersetzt werden, daß eines dieser Ionen größere und eines geringere Beweglichkeit als das ursprüngliche Ion hat. — 7. Für einen bestimmten Wert von π und den Konzentrationen erhalten wir eine lineare Gleichung zwischen den Beweglichkeiten. Ableitung der Sätze und ihre Anwendung auf Einzelfälle sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 1—37. 22/3. 1910. [21/11. 1909].) LEIMBACH.

P. Phillips, *Wiedervereinigung der Ionen bei verschiedenen Temperaturen.* Da bei den Verss. von MC CLUNG über die Wiedervereinigung der *Ionen* bei verschiedenen Tempp. eine Diffusion nicht ausgeschlossen erscheint, unternimmt der Vf. einen Vers. über den gleichen Gegenstand, bei dem die Diffusion sicher vernachlässigt werden kann oder — bei den höchsten erreichten Tempp. — nur einen kleinen Betrag ausmacht. In welcher Weise die Versuchsanordnung dies ermöglicht, muß im Original nachgelesen werden. Die Resultate ergeben, daß die Wiedervereinigung ziemlich rasch mit steigender Temp. abnimmt; doch verläuft diese Abnahme weniger rasch, als die Temp. steigt. Die Verss. wurden bei konstantem Druck ausgeführt. Die Änderung des Wiedervereinigungskoeffizienten mit der Dichte wurde nur für gewöhnliche Temp. ermittelt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 246—53. 10/2. [13/1.*] Camdentown. Veterinary Coll.) BUGGE.

A. O. Rankine, *Über eine Methode zur Bestimmung der Viscosität der Gase, speziell für kleine Gasmengen.* Auf die Versuchsanordnung kann im Referat nicht eingegangen werden. Für die *Viscosität* trockener *Luft* wurden folgende absolute Werte erhalten: $\eta \times 10^4 = 1{,}770$ (11,2°), 1,803 (15,5°), 1,828 (19,2°) C.G.S.-Einheiten. Die Kurve, die diese Resultate wieder gibt, ist eine gerade Linie, für welche die Gl. $\eta_0 = (1{,}689 + 0{,}0073\,\Theta)\,10^{-4}$ gilt. Der Temperaturkoeffizient ist hierin nur angenähert richtig. Die benutzte Methode eignet sich speziell für kleinere Gasmengen u. soll zu einem Vergleich der Viscositäten von Neon, Xenon u. Krypton mit Luft Anwendung finden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 265—76. 10/2. 1910. [9/12.* 1909.] London. Univ. Coll. Dep. of Phys.) BUGGE.

Gabriel Vallet, *Durchdringungsvermögen und baktericide Wirkung der ultravioletten Linien in Beziehung zur chemischen Konstitution der Medien.* Der Vf. hat unter möglichst gleichen Bedingungen verschiedene Substanzen auf ihre Absorptionsfähigkeit gegenüber *ultravioletten Strahlen* untersucht, indem er als Maß für die Absorption die baktericide Wrkg. der hindurchgegangenen Strahlen benutzte. Der Durchgang der Strahlen wurde als vollständig angesehen, wenn alle jedesmal vorhandenen *Bakterien* (Bac. coli) vernichtet waren. Die antiseptische Eigenwrkg. verschiedener Substanzen wurde durch Kontrollverss. berücksichtigt. Die Dicke der untersuchten Flüssigkeitsschichten betrug im allgemeinen 1,5 mm, die Bestrahlungsdauer 1 Minute, u. der Abstand von der Hg-Lampe 2 cm.

Zuckerarten. *Glucose*lsgg. lassen die ultravioletten Strahlen bis zur Verdünnung 20 : 100 durch. Konzentriertere Lsgg. werden nicht sterilisiert. *Lactose* besitzt eine ausgesprochenere Permeabilität; ihre Sterilisierung ist in gesättigter Lsg. (35% Ca bei 30°) vollständig. Alkohole. Reines *Glycerin* wird stets sterilisiert. Doch ist es weniger durchlässig als W., denn in 30 Sekunden und bei 17 cm Abstand von der Strahlungsquelle hört seine Sterilisierung auf, während W. unter diesen Bedingungen noch sterilisiert wird. Lsgg. von *Athylalkohol* in W. werden

so lange sterilisiert, als der A. seine antiseptische Eigenwrkg. ausübt. Absoluter Alkohol ist sehr permeabel. Mit Colibacillen versetztes W. wird noch sterilisiert, wenn die Strahlen durch eine 1 cm dicke Schicht von absol. Alkohol passiert haben. Säuren. *Essigsäure* u. *Weinsäure*, in W. gelöst, lassen die ultravioletten Strahlen zur Wrkg. kommen bis zu Verdünnungen, bei denen ihre eigene antiseptische Wrkg. zu sehr ins Gewicht fällt, um weitere Verss. möglich zu machen (7% für Essigsäure, 12% für Weinsäure). Nicht verd. *Eisessig*, in einer Schicht von 1,5 mm über bacillenhaltigem Glycerin, genügt zur Hintanhaltung der Sterilisierung.

Anorganische Salze. *Natriumchlorid* ist permeabel für Lsgg. bis zu 30%. Die Sterilisierung hört auf für Expositionszeiten unterhalb 2 Sek. Für *Calciumacetat* liegt die Durchlässigkeitsgrenze bei 19%ig., für *Natriumcarbonat* bei 22%ig. Lsgg. Organische Salze. Neutrales *Kaliumtartrat* zeigte noch Sterilisierung bei 35%, *Kaliumbitartrat* wurde in gesättigter Lsg. (ca. 1%) in 5 Sek. sterilisiert. — *Olivenöl* verhindert in dünner Schicht über W. die Sterilisierung des letzteren. Für *Gelatine* liegen die Grenzen der baktericiden Wirksamkeit der Strahlen bei 17%, für *Pepton* bei 3%, für *Albumin* bei ca. 1% (Albuminlsg. von 0,7% wurden sterilisiert, Lsgg. von 1,1% nicht mehr). Nicht sterilisierter *Rotwein* konnte nach seiner Entfärbung mit Tierkohle sterilisiert werden. *Traubenmost*, der schwach gefärbt war u. sich sehr undurchlässig gezeigt hatte, konnte dagegen in seinem Verhalten gegen ultraviolette Strahlen durch Entfärbung nicht modifiziert werden.

Ein künstlich dargestelltes Gemisch von 1,5 g Pepton, 10 g Glucose, 0,5 g Kaliumbitartrat auf 100 ccm W. gelöst, ließ sich unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht sterilisieren, obwohl jede der Komponenten noch weit von der Grenze entfernt war, von der an ihre Lsg. undurchlässig für ultraviolette Strahlen wird. Die Opazität bewirkenden Eigenschaften addieren sich also hier. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 632—34. [7/3.*].) BUGGE.

D. Gernez, *Über ein Verfahren zur Wiederherstellung der phosphorescierenden Eigenschaften bei den Erdalkalisulfiden.* Wie Calcium- u. Strontiumsulfid phosphoresciert auch *Bariumsulfid* intensiv mit goldgelber bis oranger u. roter Farbe. Nach 6 Jahren hatten die in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrten Präparate ihre phosphorescierenden Eigenschaften beibehalten, während die in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrten Präparate die Phosphorescenz zum Teil ganz eingebüßt hatten, zum Teil war sie erst wahrnehmbar, wenn die Präparate einer starken Lichtquelle ausgesetzt und dann für längere Zeit in eine Dunkelkammer gebracht wurden. Die Wrkg. der Außenluft hatte demnach die Phosphorescenz allmählich aufgehoben. Man kann sie wieder herstellen (auch bei nicht mehr phosphorescierendem *Calciumsulfid* u. *Strontiumsulfid* und bei Gemischen von CaS mit SrS oder BaS), wenn man die Präparate bis zum Weichwerden des Glases im H-Strom erhitzt und so die Sulfate zu Sulfide reduziert (H_2O-Bildung, kleine Explosionen). Wärme allein hat nur einen schwachen restituierenden Einfluß. Dabei ist es gleichgültig, ob die Präparate als Fragmente oder gepulvert vorliegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 295—300. [7/2.*].) BLOCH.

A. Dufour, *Über die dissymmetrischen Tripletts. Beispiel einer Lageverschiebung, die dem Quadrat des magnetischen Feldes proportional ist.* (Vergl. S. 503.) Aus theoretischen Überlegungen auf Grund der LORENTZschen Hypothese ergibt sich, daß bei Tripletts die Verschiebung der Symmetrielinie der Komponenten in bezug auf die ursprüngliche Linie mit dem *magnetischen Felde* variieren muß, und zwar muß sie mit dem Quadrat des magnetischen Feldes wachsen. Der Vf. fand eine Bestätigung dieser Folgerung bei der Unters. der Linie $\lambda = 5247{,}56$ des *Chroms*, die bei der magnetischen Zerlegung in ein Triplett eine Verschiebung der Symmetrie-

achse nach obiger Regel aufweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 614—15. [7/3.*].) BUGGE.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Über die magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten. Vergleich mit dem elektrooptischen Phänomen von Kerr.* Ausführliche Zusammenfassung früherer Arbeiten (vgl. C. r. d.l'Acad. des sciences **145**. 229; **147**. 193; **149**. 340; C. **1907**. II. 1381; **1908**. II. 938; **1909**. II. 1639). Die Resultate der Messungen gibt folgende Tabelle wieder:

Flüssigkeit	Versuchsbedingung	Doppelbrechung β, in Minuten	Temp.
Nitrobenzol: Rohr von 42 mm . .	A	(+30)	24°
„ „ „ 319 „ . .	B	379	15°
„ „ „ 326 „ . .	C	306	16,8°
„ „ „ 20,3 „ . .	D	58	15°?
Benzol	B	+86	18,3°
Chlorbenzol	B	105	20°
Brombenzol	B	97	15,7°
Jodbenzol	A	(10)	22,5°
Anilin	A	(5,5)	21,5°
Toluol	C	74	17,5°
o-Nitrotoluol	A	(17,5)	16,5°
m-Nitrotoluol	A	(23,5)	22°
Benzoylchlorid	A	(16)	22,3°
Benzylacetat	A	(10)	?
o-Xylol	B	106,25	14°
m-Xylol	B	94,5	16,2°
Nitro-m-xylol	A	(21)	15,2°
Nitro-p-xylol	A	(21)	?
Cumol	A	(10)	20°
Zimtsäureäthylester	A	(18)	17°
Amylbenzoat	A	(8)	19,7°
α-Bromnaphthalin	B	3,69	17°
Chlornaphthalin	D	63	15°?
Pyridin	A	(8)	18,5°
Furfurol	A	13,5	17°
Schwefelkohlenstoff	B	—74	15,5°

Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf annähernde Beststt., für die nur ein mäßig starker Elektromagnet zur Verfügung stand. (Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 153—86. Febr.) BUGGE.

Frederick Soddy und **Arthur John Berry**, *Wärmeleitfähigkeit in verdünnten Gasen.* Die Vff. untersuchten die *thermische Leitfähigkeit* nach der (modifizierten) SCHLEYERMACHERschen Methode (Ann. der Physik **34**. 623). Es ergab sich, daß die Leitfähigkeit mit zunehmendem Druck nicht merklich zunahm, solange der Druck $<$1,5 mm ist. Eine Ausnahme hiervon machen *Helium* u. *Wasserstoff*; für H trat Konstanz bei ca. 20 mm Druck ein. Die untersuchten Gase ordnen sich nach den Werten der Leitfähigkeit bei den Grenzdrucken folgendermaßen an: *Wasserstoff* 8,75, *Helium* 7,30, *Methan* 2,81, *Neon* 2,35, *Sauerstoff* 1,55, *Stickstoff* 1,44, *Kohlenmonoxyd* 1,37, *Acetylen* 1,24, *Argon* 1,07, *Cyan* 0,97, *Stickoxyd* 0,97, *Kohlensäure* 0,95 (Watt); hierbei ist der irreduzible Strahlungsverlust (0,05 Watt) berücksichtigt worden. Die Reihenfolge der Leitfähigkeiten dieser Gase für Drucke bis 0,38 mm ergibt sich aus den mitgeteilten Kurven, welchen als Abszissen die Drucke u. als Ordinaten die entsprechenden Wattzahlen zugrunde liegen.

In der folgenden Tabelle ist K, die Leitfähigkeit eines Gases bei niederer Temp., definiert als die Anzahl Calorien, die von dem Gase bei 0,01 mm Druck pro qcm warmer Oberfläche und bei 1° Temp.-Differenz zwischen dieser Oberfläche und der Umgebung, zerstreut werden; Q ist die aus der kinetischen Gastheorie berechnete Wärmeleitfähigkeit.

	K ($\times 10^{-5}$)	Q ($\times 10^{-5}$)	K/Q
Argon	1,30	1,20	1,09
Neon	1,76	1,70	1,04
Stickstoff	2,21	2,35	0,94
Sauerstoff	1,91	2,23	0,86
Kohlenoxyd	1,96	2,38	0,82
Stickoxyd	2,11	2,75	0,77
Acetylen	2,75	3,82	0,72
Kohlensäure	1,89	2,64	0,72
Methan	2,70	3,95	0,68
Helium	1,94	3,80	0,51
Wasserstoff	2,29	8,95	0,25

Für alle Gase außer A u. Ne sind also die berechneten Werte größer als die gefundenen. Die nähere Diskussion der Resultate muß im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 254—64. 10/2. 1910. [9/12.* 1909.] Glasgow. Univ. Phys.-Chem. Lab.) BUGGE.

H. Rebenstorff, *Zur Verwendung der flüssigen Luft.* Beschreibung einer Reihe von Demonstrationsversuchen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 28—32. Januar. Dresden.) BUSCH.

H. Rebenstorff, *Bindung des Luftstickstoffs.* Vf. beschreibt einen Vers. zur Demonstration der Bindung größerer Mengen von Luftstickstoff durch verbrennendes Magnesium und der Entstehung des *Magnesiumnitrids.* Vf. läßt den Vorgang bis zuletzt in gewöhnlicher Luft stattfinden, er hält die Metallmasse durch eine Drahtnetzhülle zusammen und beschränkt den Luftzutritt so, daß in das Innere nur der außen an Sauerstoff arm gewordene Stickstoff gelangt, während die Verbrennung von außen die Temp. des Ganzen hochhält. (Ztschr f. physik.-chem. Unterr. **23**. 39—40. Januar. Dresden.) BUSCH.

H. Rebenstorff, *Natrium auf Wasser.* Praktische Ratschläge für die Demonstration der Verbrennung von Na auf schwimmendem Fließpapier. Vf. empfiehlt, das zurückbleibende Kügelchen von Hydroxyd mit dem erhitzten Glasstabende abzufangen. Die bläuliche Färbung des erstarrten Hydroxyds ist wohl durch feinverteilte Reste des metallischen Na bewirkt; durch Erhitzen geht sie fort. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 43—44. Januar. Dresden.) BUSCH.

Franz Schranzhofer, *Einfache Vorrichtung zur Umkehr des Natriumlichtes.* Vor einen mit einem Spaltaufsatz von 7 cm Spaltlänge versehenen Teclubrenner, dessen Flamme durch Kochsalz stark leuchtend gemacht ist, bringt man einen kleinen Bunsenbrenner, dessen Brennerröhre man mit einem halbkugelförmigen Drahtnetz abgeschlossen hat, mit einer höchstens 2 cm hohen, schwach leuchtenden Flamme. Bringt man dieselbe der großen Flamme nahe und macht sie mit Kochsalz leuchtend, so erhält man einen durchaus schwarz gefärbten Durchschnitt des Flammenmantels der kleinen Flamme, wenn man durch dieselbe auf die große blickt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 44. Januar. Wien.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

Edward J. Brown, *Beständigkeitserhöhung der schwefligen Säure mittels Glycerin.* Glycerin erhöht die Beständigkeit der Lsgg. von schwefliger S. u. schützt sie vor Oxydation. So zeigte eine 3,8%ige Lsg. von SO_2 in $^3/_4$ gefüllten Flaschen nach 12 Monaten einen Gehalt von nur mehr 1,5% SO_2; waren dagegen der gleichen Lsg. 5% Glycerin zugesetzt, so zeigte die Lsg. nach 12 Monaten noch 3,1% Gehalt an SO_2. Die *Best. der schwefligen S.* wird gewöhnlich wegen der leichten Oxydation durch die Verdünnung und an der Luft durch Rücktitration mit Jod ausgeführt. Wird aber dem gekochten und gekühlten W. eine geringe Menge Glycerin zugefügt, so gibt auch die direkte Titration genaue Resultate. Ebenso wirkt Glycerin auf die Lsgg. von *Natriumsulfit* schützend; auch seine Best. kann nach Zusatz von Glycerin durch direkte Titration mit Jod ausgeführt werden. — Glycerin wirkt hier als negativer Katalysator. (Pharmaceutical Journ. [4] **30.** 244. 26/2.) BLOCH.

Edward J. Brown, *Ein Bodensatz in einer Lösung von schwefliger Säure.* Eine Lsg. einer schwefligen S. in einer grünen, verstopften Flasche enthielt als Bodensatz weiße Krystalle, die aus einem Gemisch von Calciumsulfit u. Calciumsulfat bestanden. (Pharmaceutical Journ. [4] **30.** 244—45. 26/2.) BLOCH.

Kurt Vogel von Falckenstein, *Die Dissoziation von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bei hohen Temperaturen. II.* (Vgl. S. 408.) Vf. weist die Übereinstimmung seiner Messungen mit den von NERNST mit Hilfe seines Wärmetheorems rechnerisch erlangten Resultaten nach. (Ztschr. f. physik. Ch. **72.** 113—16. 22/3. [7/2.].) LEIMBACH.

Aurelio Serra, *Über die Kieselsäuren von Tschermak.* MÜGGE (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908.** 129; C. **1908.** I. 1365) hat bei der Unters. des Natroliths gefunden, daß die Tension des Wasserdampfes in dem Medium, in das die aus dem Mineral erhaltene Kieselsäure gebracht wird, auf die Zus. der letzteren von Einfluß ist. Bei Verss. mit *Leucit* stellte Vf. fest, daß die Temp., bei der das Mineral zers. wird, bei der die gewonnene Kieselsäure bis zum konstanten Gewicht gehalten wird, ferner die Menge und Konzentration der zum Angriff des Leucits benutzten S. auf die Zus. der Kieselsäure von starkem Einfluß sind. So schwankte der Gehalt an W. zwischen 20—31,8%, so daß also die S., von der der Leucit sich nach den vorliegenden Verss. ableiten würde, ein Verhältnis von $H_2O : SiO_2$ zwischen 1 : 1,19 und 1 : 0,64 schwankend aufweisen würde. Es kämen danach als äußerste Grenzformeln $H_{10}Si_6O_{17}$ und $H_6Si_2O_7$ in Betracht. Diese Schwankungen in der Zus. der aus dem Leucit erhaltenen Kieselsäuren, die auf Versuchsfehler nicht zurückgeführt werden können, beweisen, daß diese Methode nicht zur Erforschung der Konstitution von Silicaten dienen kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19.** I. 202—5. 20/2. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Sir Edward Thorpe und Arthur Gordon Francis, *Über das Atomgewicht des Strontiums.* Die vorliegende Best. des *At.-Gew.* des *Strontiums* gründet sich auf die Ermittlung der Verhältnisse $2Ag : SrBr_2$, $2AgBr : SrBr_2$, $2Ag : SrCl_2$, $2AgCl : SrCl_2$. Als endgültiger Wert ergab sich aus vielen Versuchsserien die Zahl **87,65** (die von RICHARDS, Ztschr. f. anorg. Ch. **47.** 145; C. **1905.** II. 1486 erhaltene Zahl war 87,65). — Aus 500 g reinem *Strontiumchlorid* wurden durch 160 Umkrystallisationen aus W. 107 g reine Substanz erhalten; diese wurde durch achtmalige

fraktionierte Fällung aus wss. Lsg. mit reiner HCl weiter gereinigt, die Krystalle durch Zentrifugieren getrocknet, in W. gelöst, die Lsgg. mit reiner HCl zur Trockne eingedampft und bei 200° getrocknet. In derselben Weise wurde das *Strontiumbromid* gereinigt (209 Umkrystallisationen). Das spez. Gewicht der geschmolzenen Salze betrug: $SrCl_2$ 3,051, $SrBr_2$ 4,201. Über Reinigung der anderen zur Anwendung kommenden Materialien, sowie über die analytischen Einzelheiten der Beststt. vgl. Original. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 277—89. 10/2. [13/1.*].) BUGGE.

M. Traube-Mengarini und **A. Scala**, *Versuche über kolloidale Auflösung von Edelmetallen durch kochendes, destilliertes Wasser.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 65—69. — C. **1909**. II. 179. 1411.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur Rosenheim und **Franz Kohn**, *Zur Kenntnis des sogenannten Molybdändichlorids. VIII. Mitteilung über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.* (VII. Mitteilung s. S. 1120.) Nach BLOMSTRAND (Journ. f. prakt. Ch. **71**. 449; **77**. 88; **82**. 433) wird wasserfreies, trimolekulares *Molybdändichlorid* durch Erhitzen des Trichlorids im Kohlensäurestrom erhalten. Die Vff. gingen von aluminothermisch dargestelltem, metallischem Mo aus; das BLOMSTRANDsche Darstellungsverf. für das Chlorid, das nur geringe Ausbeuten liefert, ließ sich nicht wesentlich verbessern. — Das so erhaltene gelbe Dichlorid enthält meist andere Molybdänchloride beigemengt, die nur mittels mäßig verd. HNO_3 oder auf mechanischem Weg entfernt werden können. Es ist ll. in konz. HCl, in reinem Zustand mit tiefgelber, bei Ggw. anderer Chloride mit blaugrüner Farbe; aus der Lsg. erhält man beim Einengen auf dem Wasserbad tiefgelbe Nadeln. Die durch Umkrystallisieren aus Salzsäure (1,12) gereinigte Verb. zeigte die Zus. $Mo_3Cl_6 \cdot HC(H_2O)_4$, die sich von der BLOMSTRANDschen Annahme durch den Ersatz zweier Mol. H_2O durch 1 Mol. HCl unterscheidet.

In geschlossenem Gefäß in einer HCl-Atmosphäre ist die Verb. haltbar, an der Luft gibt sie unter Grünlichfärbung schnell HCl ab, nimmt aber beim Überleiten von HCl-Gas schnell wieder die ursprüngliche tiefgelbe Farbe an. Daß eine Verb. des 2-wertigen Mo vorliegt, ergibt sich beim Digerieren mit ammoniakal. Silberlsg., wobei beim Übergang in 6-wertiges Mo 12 Valenzen aufgenommen werden. — Beim Erwärmen tritt bei 100° Gewichtskonstanz ein, weiteres Erhitzen bis 130° verursacht keine Veränderung; das angelagerte Mol. HCl und 3 Mol. W. werden abgespalten, 1 Mol. W. bleibt fest gebunden: $Mo_3Cl_6 \cdot H_2O$. Bei längerem Erhitzen über 130° bis ca. 200° entweicht unter teilweiser Zers. auch das letzte Mol. W., beim Glühen erfolgt völlige Zers. Hiernach hätte die Substanz die Konstitution $[Mo_3Cl_6 \cdot H_2O] \cdot HCl \cdot 3H_2O$. Durch Lösen in KOH und Zusatz von Essigsäure entsteht ein gelbweißer Nd. der Zus. $Mo_3Cl_4(OH)_2$; diese Methode zur Best. der ionisierbaren Chloratome ist jedoch etwas gewaltsam. Die Verb. $Mo_3Cl_6 \cdot 4H_2O$ ist in W. klar mit gelber Farbe l.; nach einigen Minuten scheidet sich ein feinpulveriger, gelber, durch längeres Erwärmen der Lsg. vollständig abscheidbarer Nd. ab; die Best. des Cl im Filtrat macht es wahrscheinlich, daß ursprünglich durch W. nur das Mol. HCl abgespalten wird. Über die Konstitution des Kerns $Mo_3Cl_6 \cdot H_2O$ läßt sich noch nichts sagen.

Durch Zusatz von NH_3 zu einer konz. Lsg. der Verb. in HCl (1,12), so daß die Lsg. stark s. bleibt, scheiden sich beim Stehen feine gelbe Nadeln aus, die von beigemengtem NH_4Cl durch wiederholtes Umkrystallisieren aus HCl zu trennen sind. Ihre Zus. stimmt auf die Formel $(NH_4)Mo_3Cl_7(NH_3)$, nicht auf die nach der B. wahrscheinlichere $(NH_4)Mo_3Cl_7 \cdot H_2O$ oder $(NH_4)Mo_3Cl_7$, noch weniger auf die BLOMSTRANDsche $(NH_4)_2Mo_3Cl_8 \cdot 2H_2O$. — Eine Lsg. der Verb. $Mo_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ in alkoh. HCl gibt mit einer alkoh. Lsg. von Pyridiniumchlorid tiefgelbe Nadeln

des *Pyridiniumdoppelsalzes*, $(C_5H_5N)HMoCl_3 \cdot H_2O$, bezw. $(C_5H_5N)_3H_3Mo_3Cl_9 \cdot 3H_2O$, in fast quantitativer Ausbeute. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 1—6. 3/3. 1910. [27/11. 1909.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) HÖHN.

F. Ducelliez, *Chemische Untersuchung der Kobalt-Kupfer-Legierungen.* Vf. hat Legierungen von Co und Cu, die er aus den reinen, pulverisierten Metallen durch Zusammenschmelzen derselben in einer H-Atmosphäre bei ca. 1500° erhalten hatte, mit verschiedenen chemischen Reagenzien behandelt, ohne aber eine Verb. oder eine Legierung von bestimmter Zus. isolieren zu können. Co u. Cu mischen sich miteinander, ohne sich zu verbinden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 158 bis 160. 5/3.) DÜSTERBEHN.

F. Ducelliez, *Neue Untersuchungen über die Kobalt-Kupfer-Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 196—99. 20/3. — C. **1910**. I. 904.) DÜSTERBEHN.

F. Ducelliez, *Kobalt-Wismut-Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 199—200. 20/3. — C. **1910**. I. 904.) DÜSTERBEHN.

F. Ducelliez, *Über die Kobalt-Blei-Legierungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 201—2. 20/3. — C. **1910**. I. 904.) DÜSTERBEHN.

F. Ducelliez, *Kobaltantimonide.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 202—4. 20/3. — C. **1910**. I. 904.) DÜSTERBEHN.

F. Ducelliez, *Kobalt und Zinn.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 205—6. 20/3. — C. **1910**. I. 904.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Menozzi und **A. Moreschi**, *Untersuchungen in der Cholesteringruppe. Das Phytosterin aus dem Öl der gewöhnlichen Nuß (Juglans regia).* VII. Mitteilung. (Vgl. S. 1494.) 100 kg Nüsse lieferten 38,4 kg ohne Schalen, und diese gaben bei der Extraktion mit Ä. 23,2 kg Öl. Auf 1000 g Öl kamen 2,6 g Unverseifbares, aus dem durch wiederholtes Umkrystallisieren ein *Phytosterin* erhalten wurde, das 1 Mol. Krystallwasser enthielt; Mol.-Gew. des Hydrats gef. kryoskopisch in Naphthalin 394; $[\alpha]_D^{11} = -33,76°$; getrocknet enthielt die Verb. 83,77% C und 11,88% H; sie bildet monokline (ARTINI) Krystalle und entspricht krystallographisch dem von MÜGGE (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **1**. 45) beschriebenen Phytosterin aus Baumwollsamenöl. — Derivate der Verb.: a) *Formiat*, Krystalle der Zus. C 81,07 und H 11,13%, F. 106°, $[\alpha]_D^{20} = -45°$. b) *Acetat*, prismatische Nädelchen der Zus. C 81,19 und H 11,43%, F. 121°, $[\alpha]_D^{17} = -40,48°$. c) *Benzoat*, aus dem Phytosterin mit Benzanhydrid, kleine, trimetrische (ARTINI) Tafeln, F. 150°, der Zus. C 82,8 und H 10,12%, $[\alpha]_D^{17} = -14,27°$. Ist krystallographisch durchaus verschieden von dem bekannten tetragonalen Cholesterinbenzoat. Beobachtete Formen: {010} {110} {011} {012}; a : b : c = 0,716 : 1 : 0,217. d) *Salicylat*, Krystalle der Zus. C 80,39 und H 10,19%, F. 155°, $[\alpha]_D^{15} = -50,82°$, wl. in A. e) *Dibromacetat*, $C_{29}H_{48}O_2Br_2$, aus dem Acetat durch Brom, F. 118°; liefert mit Zink und Essigsäure das Acetat, F. 121°, zurück, das durch Verseifung noch in das Phytosterin, F. 138°, übergeführt wurde. — *Dihydrophytosterin.* B. beim Durchleiten von H durch die äth. Lsg. von Phytosterin bei Ggw. von Platinschwarz. Krystalle der Zus. C 83,9 und H 12,11%, F. 136—137°, $[\alpha]_D^{20} = +22,97°$. Das *Acetat* der Dihydroverb. (C 81,23, H 11,41%), F. 134—135°, $[\alpha]_D^{19} = +14,27°$, bildet bei der

Verseifung die Dihydroverb. zurück. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 187—92. 20/2. Mailand. Agrikulturchem. Lab. der Höheren Landwirtsch. Schule.) ROTH-Cöthen.

F. Couturier, *Über die Beständigkeit der β-Ketoaldehyde.* (Vgl. COUTURIER und VIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1695; C. **1905**. II. 393.) Die Beständigkeit der Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CH : CHOH$ ist um so größer, je näher sich der verzweigte KW-stoffrest R der CO-Gruppe befindet. So sd. das aus Ameisensäureester u. Methylheptanon, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in Ggw. von Na entstehende *Methyloctanonal* selbst im Vakuum nicht ohne Zers. Nur das Cu-Salz, $(C_9H_{16}O_2)_2Cu$, ist beständig und scheidet sich aus Ä. in blauen Krystallen vom F. 112° ab. — Die ungesättigten Ketone, $R \cdot CO \cdot CH_3$, deren KW-stoffrest R eine Äthylenbindung enthält, geben bei der Kondensation mit Ameisensäureester in der Regel unbeständige Ketoaldehyde, welche indessen krystallinische Cu-Salze bilden. *Isopropylidenketoaldehyd*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : CHOH$, aus Mesityloxyd u. Ameisensäureester, destilliert selbst im Vakuum nicht unzers. Cu-Salz, schwarze Krystalle aus Ä., F. 134°, wl. in Ä. — *n.-Butylenketoaldehyd*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CHOH$, aus Allylaceton u. Ameisensäureester, Fl., Kp.$_{13}$ 58° unter geringer Zers.; Cu-Salz, blaßblaue Krystalle aus h. A., F. 136°, wl. in Ä., zl. in h. A. — *Isomethylheptenon*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, kondensiert sich nicht mit Ameisensäureester, während das Methylheptenon nach LESER einen beständigen Ketoaldehyd liefert. — Die Ggw. einer Äthylenbindung in einem Ketoaldehyd der obigen Form bewirkt dessen Unbeständigkeit, und zwar ist dieselbe um so größer, je näher diese Doppelbindung der Ketongruppe liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 705—6. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann und **Albert Loeb**, *Zur Kenntnis der Rotationsdispersion einiger farbiger, komplexer Tartrate. Dritte Mitteilung: Über das Drehungsvermögen farbiger Lösungen.* Im Anschluß an ihre Arbeit über die Rotationsdispersion komplexer Cu-Verbb. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **58**. 994; C. **1908**. II. 1996) haben Vff. jetzt mit derselben Versuchsanordnung die *komplexen Tartrate des Urans, Kobalts, Nickels, des dreiwertigen Eisens und des Aluminiums* untersucht. Zu einer konstanten Menge Weinsäure wurden verschiedene Mengen der Metallsalzlsg. und steigende Mengen Alkalihydroxyd hinzugefügt, wobei stets die Konzentration der untersuchten Lsgg., bezogen auf die optisch-aktive Substanz, gleich blieb, da stets auf ein gleiches Volumen (20 ccm) aufgefüllt wurde. Die optische Drehung der so erhaltenen Lsgg. wurde dann je nach der Intensität der Farbe derselben im 1 dcm- oder 0,2 dcm-Rohr bei Verwendung von rotem, gelbem, grünem u. hellblauem Licht bestimmt, u. so die notwendigen Daten zur Kenntnis der Rotationsdispersion dieser Lsgg. erhalten.

Uranylnitrat steigert die spez. Drehung, offenbar infolge des Entstehens eines komplexen Salzes der Uranylweinsäure, erheblich bis zu einem Maximum, wenn auf 1 Mol. Weinsäure mindestens 1 Mol. Uranylsalz und 3 Mol. NaOH vorhanden sind. Bei Eintritt alkal. Rk. scheidet sich Natriumacetat aus. Die Rotationsdispersion scheint normalen Verlauf zu nehmen. Auch *Kobaltsulfat* und *Nickelsulfat* bilden komplexe Verbb. In ihrer optischen Aktivität aber zeigen die komplexen Nickelalkalitartrate ein ganz anderes Verhalten als die Co-Verbb. Bei den Ni-Verbb. tritt keine Oxydation ein, während das Co in alkal. Lsg. eine außerordentliche Affinität zum Sauerstoff zeigt, u. sich die Co-Lsgg. infolge der B. sauerstoffreicherer Oxyde mehrmals umfärben. Die Rotationsdispersion bei den Ni-Verbb. scheint normal zu verlaufen. Während beim Co nur 1 Atom ohne Ausfällung von Kobalthydroxyd in Lsg. gehalten werden kann, gelingt es, 4 Atome Ni in Ggw. von 1 Mol. Weinsäure in alkal. Lsg. zu bringen. Auf Zusatz von NaOH zu einer

Lsg. von 2 Mol. Weinsäure und 1 Mol. $Al(NO_3)_3$ tritt bereits in saurer Lsg. eine erhebliche Drehungssteigerung ein, u. erreicht ein Maximum, um dann wiederum zu sinken. Ein zweites Maximum tritt in alkal. Lsg. auf und liegt in den Lsgg., welche 2 Mol. Weinsäure auf 1 Mol. Al-Nitrat enthalten, erheblich höher. Die Rotationsdispersion ist, wie die der meisten farblosen Lsgg., normal.

Die Beobachtungen für Ferrisalzlsgg. konnten infolge der intensiven Färbung nur für rote u. gelbe Strahlen gemacht werden. Bei verschiedenen Konzentrationen der Lsg. ergibt sich ein analoger Verlauf der Zahlenwerte der spez. Drehung. Es findet allgemein mit steigender Menge NaOH Zunahme und Verminderung der Rechtsdrehung statt. Der erste Maximalpunkt liegt auch hier in saurer, der zweite in alkal. Lsg. Sobald die Lsgg. 2 Atome Fe auf 1 Mol. Weinsäure enthalten, bewirkt ein einziger Tropfen Alkalihydroxyd die Ausfällung von Eisenhydroxyd, und nur bei Ggw. von Alkalihydroxyd geht das Eisenhydroxyd kolloidal in Lsg. Die Verss. mit dem Ferrisalz lassen auf die Existenz verschiedener optisch-aktiver Komplexionen schließen.

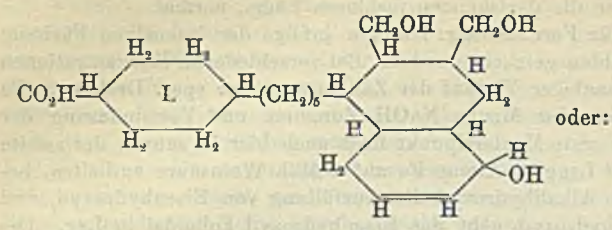
Im Anschluß an diese Unterss. der komplexen Tartrate werden auch noch einige Verss. mitgeteilt, welche unternommen wurden, um die B. von Komplexsalzen des Aluminiums, Eisens u. Chroms mit Mannit kennen zu lernen. Weitere Einzelheiten u. zahlreiche Tabellen im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 93—112. 22/3. 1910. [Dez. 1909.] Berlin. Inst. f. Zuckerind.) LEIMBACH.

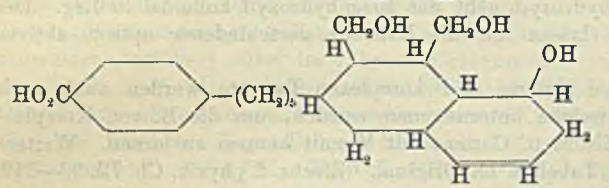
Julius Meyer, *Zur Theorie der Rohrzuckerinversion. II.* Vf. verteidigt sich gegen eine Kritik, welche BODENSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 413) u. HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1160; C. **1908**. II. 770) an seiner Theorie der Rohrzuckerinversion als einer komplizierten Folgerk. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 59; C. **1908**. I. 2147) geübt haben, und teilt dann für die *Mutarotation der Lävulose* an Stelle früherer Werte neue Messungsresultate mit. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 117—23. 22/3. [Jan.] Berlin.) LEIMBACH.

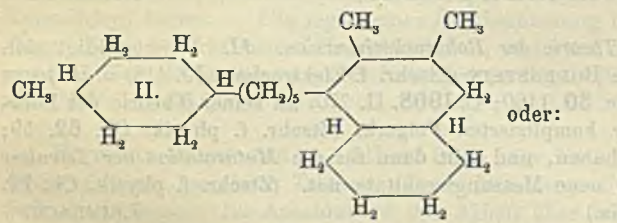
Fritz Pregl, *Über die gemeinsame Konstitution der drei spezifischen Gallensäuren.* Die aus der Rindergalle beim Kochen mit Alkali entstehenden spezifischen *Gallensäuren* sind die Cholalsäure, die Choleinsäure und die mit letzterer isomere Desoxycholsäure. Vf. weist nach, daß die Isomerie der Cholein- und der Desoxycholsäure auch in den entsprechenden Oxydationsprodd., den Dehydrocholeinsäuren C u. D fortbesteht. Durch noch energischere Oxydation gelangt man sowohl von der Cholein- und Desoxycholsäure, als auch von der Cholalsäure und Biliansäure aus zur Choloidansäure, $C_{18}H_{28}O_8$, die von anderen Forschern mit verschiedener Formulierung als Cholecamphersäure (PANZER, Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 192; C. **1906**. II. 607) und als Pseudocholoidansäure beschrieben worden ist. Die Konstitution der drei Gallensäuren wird demnach in bezug auf die 18 C-Atome der Choloidansäure als identisch angenommen. Wird die Choloidansäure über ihren F. erhitzt, so erhält man die Brenzcholoidansäure, $C_{15}H_{20}O_4$, die bei der Oxydation eine optisch inaktive S. liefert.

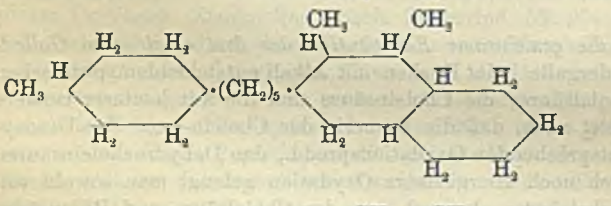
Auf Grund dieser Befunde und den Feststellungen anderer Forscher (PANZER, l. c., Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 389; C. **1909**. II. 511; LETSCHE, Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 215; C. **1909**. II. 1214; LANGHELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 378. 1023; C. **1908**. I. 939. 1681; SCHRÖTTER, WEIZENBÖCK, Monatshefte f. Chemie **29**. 245. 395. 749; C. **1908**. II. 495. 1016. 1500) diskutiert Vf. die für die Gallensäuren und ihre Oxydationsprodd. in Frage kommenden Formeln. Nach Erwägungen, deren Einzelheiten im Original und teilweise auch untenstehend im experimentellen Teil ersichtlich sind, gelangt Vf. zu folgenden Konstitutionsformeln: 1. Für *Cholalsäure* (I.). Die Stellung der Substituenten und der doppelten Bindungen ist willkürlich.

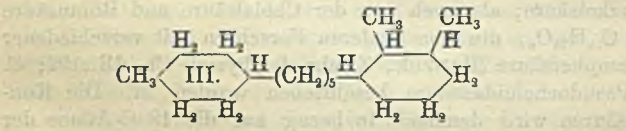
— 2. Für den Grundkohlenwasserstoff der *Biliansäure*, $C_{24}H_{34}O_8$ (II.). — 3. Für den Grundkohlenwasserstoff der *Ciliansäure*, $C_{20}H_{28}O_8$ (III.). Die Stellung der Methylgruppen in 2. und 3. sind willkürlich. — 4. Für *Choloidansäure* (IV.) und 5. für *Brenzcholoidansäure* (V.).

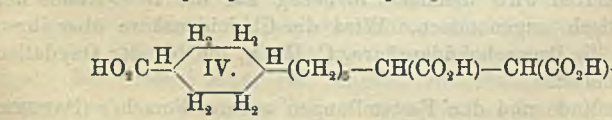


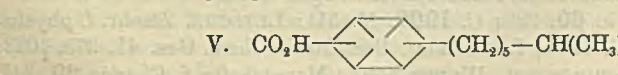












Experimentelles. *Dehydrocholeinsäure*, $C_{24}H_{36}O_7$. 2 g Choleinsäure oder Desoxycholsäure gel. in 20 ccm Eg., wurden mit 16 ccm einer 10%ig. Lsg. von Chromsäure in Eg. versetzt (Temp. unterhalb 45°). Krystalle aus A. + W. — *Dehydrocholeinsäure C.* aus Choleinsäure. F. 178°. $[\alpha]_D = +66{,}76°$ (alkoh. Lsg., Konzentration = 6,786 %). — *Dehydrocholeinsäure D.* aus Desoxycholsäure. F. 186°. $[\alpha]_D = +94{,}40°$ (alkoh. Lsg., Konzentration = 6,8505%). — *Choloidansäure* $C_{18}H_{28}O_8$, aus Desoxycholsäure oder Choleinsäure oder Cholalsäure (vergl. LANGHELD, l. c.) mit HNO_3. Aus Eg. Krystalle. F. (unter Zers.) 324° (bei raschem Erhitzen). Mol.-Gew. in A. 369. $[\alpha]_D = +35{,}3$ (alkoh. Lsg., Konzentration = 1,177%). — *Choloidansäurediäthylester*, $C_{22}H_{36}O_8$; unl. in Wasser. Krystallisiert aus verd. Eg. F. 247—248°. Aus den Eg.-Mutterlaugen der aus den verschiedenen Ausgangsprodukten erhaltenen Choloidansäure wurde ein in feinen Nädelchen krystallisierendes Prod. erhalten, F. 240° bei raschem, 230—231° bei langsamem Erhitzen. Das Prod. ist wahrscheinlich identisch mit der von LETSCHE (l. c.) beschriebenen *Säure* $C_{19}H_{28}O_{10} \cdot 2H_2O$. Der Ester dieses Prod. schmolz bei 195—196°.

Brenzcholoidansäure (*α-Methyl-ζ-p-benzoesäure, Normalcaprinsäure*), $C_{15}H_{20}O_4$ = $COOH \cdot C_6H_4(CH_2)_5 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CO_2H$. B. durch Schmelzen von Choloidansäure. Ausbeute ca. 20%. Krystallisiert aus h. A. Feine Nädelchen, zu sternförmigen Drusen angeordnet. F. 217°; ll. in A. und verd. Eg., in Ä. vor der Reinigung ll., rein swl., l. in wss. Alkalien. Das bestimmte Molekulargewicht ist um die Hälfte größer als das berechnete. $[\alpha]_D^{20}$ = +45,6° (Konzentration der alkoh. Lsg. = 3,904%), nachdem ca. 66% der bei Annahme von 2 Carboxylgruppen berechneten Alkalimenge zugefügt war. Wurde etwas mehr als die hierfür berechnete Menge Alkali zugegeben und erwärmt, so zeigten sich bei der Rücktitrieruug 92,74% der Alkalimenge verbraucht. Die aus dem Alkalisalz wieder isolierte S. hatte einen F. von 267° u. gab in alkal. Lsg. das berechnete Mol.-Gew. Vf. erklärt das Verhalten der Säure durch die Annahme einer komplexen Verb. $2(C_{15}H_{10}O_4) \cdot C_{15}H_{10}O_4$, in welcher das Doppelmolekül mit 2 COOH-Gruppen zusammengehalten wird. Bei der Oxydation der Brenzcholoidansäure mit 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. in alkal. Lsg. wurde eine optisch inaktive S. erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 157—79. 21/3. [16/2.] Graz. Univ.-Inst. f. med. Chemie.) GUGGENHEIM.

Gabriel Bertrand und **M. Holderer**, *Untersuchungen über die Cellase, ein neues, die Cellose spaltendes Enzym.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 612 und 1005.) Nachzutragen ist folgendes. Das Reduktionsvermögen der Cellose, nach dem Verf. von BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 1285; C. **1907**. I. 763) bestimmt, entspricht 1,38 mg Cu pro mg Zucker. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 177—84. 5/3.) DÜSTERBEHN.

J. Ville und **W. Mestrezat**, *Über die Fluorwasserstoffhydrolyse der Cellulose.* Vorverss. haben ergeben, daß *Filtrierpapier* durch 0,5—30%ig. HF bei Wasserbadtemp. nur ziemlich schwach angegriffen wird, während eine konzentriertere, 40 bis 50%ig. S. wohl stärker hydrolysierend wirkt, zugleich aber die entstehende Glucose rasch wieder zum Teil zers. Die beste Ausbeute, 41 g Glucose aus 100 g Cellulose, wurde bei 6-stdg. Einw. von 50%ig. HF erhalten. Andererseits wurde *Glucose* durch Erhitzen mit 50%ig. HF innerhalb 6 Stdn. zu 53,5%, innerhalb 12 Stdn. zu 78% zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 783—84. [21/3.*].) DÜSTERBEHN.

Carl G. Schwalbe und **W. Schulz**, *Der Abbau der Baumwollcellulose.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Zwecks vergleichender Charakteristik der wichtigsten Zellstoffarten, wie Baumwollcellulose, Holzzellstoff, Leinen, Ramie etc., wurde auch die Abbaurk. der *Baumwollcellulose* mit starker H_2SO_4 erneut studiert. — GUIGNETS Angaben (C. r. d. l'Acad. des sciences **108**. 1258) über seine typisch kolloide, *„lösliche Cellulose"* bestätigten sich. — Die Substanz ist gegen Hydrolyse sehr resistent; sie hat zwar ein relativ starkes Reduktionsvermögen (Kupferzahl 10,7), doch nimmt dieses beim Kochen mit verd. H_2SO_4 im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Cellulosen ab (Kupferzahl 7,2). Offenbar neigt der Stoff zu Reversionen. Er ist bei 105° noch beständig, zu 70% l. in 10%ig. Alkali, färbt sich in völlig schwefelfreiem Zustand mit Jod-Jodkaliumlsg. nur bei Schwefelsäurezusatz. Mit stärkerer Schwefelsäure entsteht nicht, wie GUIGNET angibt, Pergament; die entstehende Substanz reduziert stärker als Pergament und ist sehr schwer hydrolysierbar (Kupferzahl steigt von 18,8 auf 20,5, bei Pergament von 7,11 auf 17,63); mit J-KJ-Lsg. färbt sie sich schon ohne H_2SO_4. — *Pergament* ist charakterisiert durch leichte Hydrolysierbarkeit und relativ geringe Löslichkeit in 10%ig. NaOH (57,4%).

Verschieden von echtem Pergament ist das *Amyloid* von FLECHSIG (Ztschr. f. physiol. Ch. **7**. 524); es gibt die J-KJ-Rk. nur bei Zusatz von H_2SO_4, hat eine etwas kleinere Hydrolysierbarkeit als ersteres, ist fast völlig l. in 10%ig. Alkali,

zers. sich bei 105°. — Die *Acidcellulose* von EKSTRÖM (DRP. 207354; C. **1909**. I. 1296) ist stark hydrolysierbar (Kupferzahl steigt von 11,2 auf 30,4), bei 90°, nicht aber bei 105° beständig, nur in 10%ig. NaOH völlig l., färbt sich mit J-KJ-Lsg. ohne Schwefelsäurezusatz blau. — FLECHSIGS Amyloid und Acidcellulose wurden zur Erzielung eines möglichst glatten Abbaues zum Traubenzucker andauernder Hydrolyse unter wechselnden Bedingungen unterworfen. Beim Vers. nach FLECHSIG erhält man nur dann hohe Reduktionswerte, wenn man Baumwollcellulose mit 69%ig. H_2SO_4 längere Zeit (21 Stdn.) stehen läßt. Nach beendeter Hydrolyse wurde mit NaOH reduziert, FEHLINGsche Lsg. zugesetzt und $^1/_4$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Neutralisieren mit Alkali und Aufheizen der sehr schwach alkal. Lsg. kann Reversion eintreten; Neutralisation mit $BaCO_3$ führt zu höheren Reduktionswerten. Bei längerem Stehen der H_2SO_4-Cellulosemischung konnten ca. 20% Zucker teils krystallisiert, teils als Osazon erhalten werden. Übertragung des EKSTRÖMschen Verf. auf Baumwollcellulose ergab bei nachträglicher Erhitzung im Autoklaven in einem Fall 44% *Glucose*. Diese höchste Zuckerausbeute wurde in einem Vers. erhalten, dessen Reaktionsprod. ein sehr kleines Reduktionsvermögen aufwies; Verwendung von $BaCO_3$ zur Neutralisation führte auch hier zu starker Steigerung des Reduktionswertes. — Das Reduktionsvermögen von Gemischen aus Glucose und GUIGNETscher Cellulose ist kleiner als die berechnete Summe; anscheinend reagiert die zu Reversionen neigende GUIGNETsche Cellulose mit dem Traubenzucker.

Bei den Hydrolysen kommen 2 Fälle in Betracht: Man kann hohe Reduktionswerte erhalten, der Zucker ist aber nicht isolierbar, weil ihn Nebenbestandteile am Krystallisieren etc. hindern, oder diese Nebenbestandteile (Dextrine) selbst Ursache des hohen Reduktionsvermögens sind, der Abbau also noch unvollständig ist; er bleibt es auch bei längerer Hydrolyse, da schon gebildeter Zucker durch die anhaltende Säurekochung wieder zerstört wird. Im zweiten Fall findet man niedere Reduktionswerte, aber hohe Zuckerausbeute; hier wird das Reduktionsvermögen des Zuckers durch Nebenbestandteile (GUIGNETsche Cellulose etc.) gewissermaßen maskiert. Die lockeren Verbb. werden aber anscheinend schon beim Neutralisieren und Eindampfen der Lsgg. zerstört. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 913—17. 9/4. [29/3.] Darmstadt. Inst. für organ. Chem. der Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Heinrich Goldschmidt und **Halfdan Larsen**, *Die Reduktion der Nitrogruppe durch Schwefelwasserstoff. Ein Beitrag zur Kenntnis der Katalyse.* (Vgl. GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 866; **9**. 725; C. **1903**. II. 785.) Die Vff. geben folgende Zusammenfassung: Bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Sulfhydraten und H_2S entstehen als Hauptprodukte *Hydroxylaminverbindungen* (Aminoverbindungen entstehen nur in untergeordneter Menge). Die Reduktionsgeschwindigkeit ist ungefähr proportional der Konzentration des Sulfhydrats, steigt aber doch etwas rascher an als diese. Die Geschwindigkeit der Reduktion im H_2S-Strom ist von der Konzentration des Schwefelwasserstoffs in Lsg. so gut wie unabhängig. — Bei der Reduktion von Salzen nitrierter Basen läßt sich der zeitliche Verlauf durch die Gleichung für Rkk. erster Ordnung zum Ausdruck bringen; Zusatz gleichioniger Elektrolyte verlangsamt die Rk. Salze nitrierter Säuren werden bei Anwesenheit gleichioniger Elektrolyte schneller reduziert; der Reaktionsverlauf ist bei diesen Verbb. durch eine kompliziertere Gleichung als die von erster Ordnung zum Ausdruck zu bringen; in vielen Fällen gibt die Gleichung:

$$kct = \ln \frac{a}{a-x} - \ln \frac{a+b}{a+b-x}$$

befriedigende Resultate; die Abweichung vom einfachen Reaktionsverlauf wird auf

die Wrkg. des während der Rk. entstehenden Polysulfids zurückgeführt, das mit 2 Mol. Nitrokörper zu reagieren scheint. — Bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Sulfiden oder Polysulfiden bei Abwesenheit von H_2S entstehen Aminoverbb. Das als Endprod. auftretende Thiosulfat ist sekundär gebildet; die primären Prodd. sind Hydroxyde und höhere Polysulfide, die sich verhältnismäßig langsam zum Thiosulfat umsetzen. — Die Vff. erörtern noch die Möglichkeiten, unter denen sich die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefelwasserstoffkonzentration reaktionskinetisch erklären läßt.

Aus den Einzelheiten sei herausgehoben: Nitrobenzol wird in alkoh. Lsg. von H_2S allein auch nach tagelangem Einwirken nicht zu Anilin reduziert; auf Zusatz von etwas Schwefelammonium dagegen schon nach kurzer Zeit; Schwefelammonium, resp. ein anderes Sulfhydrat wirkt daher als Katalysator. — Die Reduktion zur Hydroxylaminverb. aus überschüssigem H_2S und Sulfhydrat wurde nachgewiesen am *m-nitrobenzolsulfosauren Kalium*; es ergab sich als Zwischenprod. m-Hydroxylaminobenzolsulfosäure, $C_6H_4 \cdot SO_3H^1 \cdot NHOH^3$, die als 4-Aminophenol-2-sulfosäure nachgewiesen wurde; direktes Einwirkungsprod. von H_2S ist Metanilsäure, $C_6H_4 \cdot SO_3H^1 \cdot NH_2^3$. Verläuft die Reduktion unter ausschließlicher B. von Hydroxylaminverb., so ist das Verhältnis gebildeter $S : NO_2 = 2$, bei ausschließlicher B. von Aminoverb. $S : NO_2 = 3$; Na_2S reduziert die Hydroxylaminverb. weiter zur Aminoverb., was Sulfhydrat und H_2S allein nicht vermögen. — *m-nitrobenzoesaures Kalium* ergab intermediär *m-Hydroxylaminobenzoesäure*, $C_7H_7O_3N = C_6H_4 \cdot CO_2H^1 \cdot NHOH^3$, die sich zu 5-Aminosalicylsäure, $C_6H_3 \cdot CO_2H^1 \cdot OH^2 \cdot NH_2^5$, umlagerte; die B. der Hydroxylaminoverb. ergab sich auch durch Kondensation mit Benzaldehyd in der Lsg. nach Vertreiben des H_2S durch CO_2 zu *Benzal-m-hydroxylaminobenzoesäure*, $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO_2H) \cdot \underset{\underset{O}{\diagup\!\diagdown}}{N \cdot CH} \cdot C_6H_5$; farblose, zugespitzte Prismen (aus Methylalkohol), zers. sich bei etwa 180°, sind bei 209—211° zu einer dunkel gefärbten Fl. geschmolzen; zers. sich beim Erhitzen mit HCl in Benzaldehyd und Aminosalicylsäure. — *p-nitrobenzoesaures Kalium;* auch hier ist das Hauptprod. *p-Hydroxylaminobenzoesäure;* ihre *Benzalverb.* bildet farblose, viereckige Tafeln (aus Methylalkohol), die sich bei 190° zers. und bei 222° schm. — *m-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid*, $C_9H_{13}O_2NBr = NO_2C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3Br$; l. in W. bei 25° zu $^{0,0417}/_1$-n.; das *Chlorid*, $C_9H_{13}O_2NCl$; farblose Säulen; l. in W. bei 25° zu $^{0,28}/_1$-n.; beide geben als Hauptprod. der Rk. die reduzierende Hydroxylaminverb. $HONH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3X$. — *Nitrobenzol* liefert mit H_2S und Sulfhydraten *Phenylhydroxylamin*, das als *Benzalphenylhydroxylamin*, $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5N\underset{\underset{O}{\diagup\!\diagdown}}{—CHC_6H_5}$, F. 108 bis 109°, nachgewiesen wurde (vgl. auch WILLSTÄTTER, KUBLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1936; C. **1908**. II. 235); daneben entsteht Anilin.

Die *Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in Natriumsulfhydratlsgg.* bei 15—45° wurde bestimmt; hydrolytische Konstante des NaSH bei 25° $1,2 \cdot 10^{-7}$ (Affinitätskonstante des W. $1,3 \cdot 10^{-14}$); die Konzentration des freien Hydroxyds in diesen Lsgg. ist also praktisch gleich Null. — In den Lsgg. von Natriumsulfhydrat, -polysulfid und H_2S, wie sie bei den Reduktionsverss. im H_2S-Strom vorhanden sind, ist Polysulfid nur in verhältnismäßig kleinen Konzentrationen enthalten. Es werden die Leitfähigkeiten von reinen Lsgg. von *Natriumhydroxyd*, *Natriumsulfid*, *Natriumsulfhydrat*, *Natriumdisulfid* und *m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium* bei 25° angegeben. Na_2S u. Na_2S_2 sind weitgehend in NaSH u. NaOH gespalten. Man muß die Existenz von Sulfiden mit einer viel größeren Zahl von S-Atomen als 4 oder 5 annehmen.

Die reaktionskinetischen Versuche im H_2S-Strom wurdem mit Salzen

der m-Nitrobenzolsulfosäure, der drei Nitrobenzoesäuren und der Nitrotoluolsulfosäure, $C_6H_3 \cdot SO_3H^1 \cdot NO_2^3 \cdot CH_3^6$, sowie mit m-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid und -chlorid und verschiedenen Sulfhydraten als Katalysatoren ausgeführt.

Bei Versuchen der Reduktion der Salze der m-Nitrobenzolsulfosäure durch Natriumsulfhydrat und Polysulfide wurden Salze der Metanilsäure erhalten; die Sulfide, bezw. Polysulfide gingen dabei erst in höhere Sulfide, eventuell unter Schwefelausscheidung über, als Endprod. entsteht ein Thiosulfat. Mit Natriumsulfid erfolgt die Rk. nach:

$$4R \cdot NO_2 + 6Na_2S + 7H_2O = 4R \cdot NH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH.$$

Thiosulfat entsteht hierbei sekundär durch Umsetzung von höheren Polysulfiden mit NaOH. — Die Vff. besprechen diese Rkk. ausführlicher, besonders auch die Zus. der entstehenden höheren Polysulfide; die mittlere Zus. eines solchen *Wasserstoffpersulfids* berechnet sich z. B. zu $H_2S_{7,7}$ u. $H_2S_{8,1}$; es entstehen zuerst immer höhere Polysulfide, die ein Maximum passieren, um zum Schluß fast vollständig wieder in Monosulfid überzugehen. — Schwefelwasserstoff beschleunigt die reduzierende Wrkg. des Sulfhydrats.

Es wird zum Schluß diskutiert, wie die Sulfhydrate ihre reduzierende Wrkg. ausüben, und warum die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des H_2S unabhängig ist. Die eine Erklärung für letzteres ist, daß sowohl H_2S u. Polysulfid am Reduktionsprozeß teilnehmen, letzteres aller Wahrscheinlichkeit nach in Form einer Doppelverb. mit dem Nitrokörper; die Konzentrationen des H_2S u. Polysulfids sind reziprok, so daß ihr Prod. stets dieselbe Größe behält. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 437—512. 8/2. 1910. [Sept. 1909.] Kristiania. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Otto Mumm, *Umsetzung von Säureimidchloriden mit Salzen organischer Säuren und mit Cyankalium.* Vf. hat gefunden, daß sich in Imidhalogeniden das Halogen unter der Einw. von Alkalisalzen verschiedener Carbonsäuren gegen Acylgruppen austauschen läßt, genau wie bei den Anlagerungsprodd. von Jodmethyl an α-alkylierte Isoxazole (vgl. MUMM, Inaug.-Dissert. Kiel 1902). Durch Einw. von Cyankalium entstehen die sonst schwer zugänglichen Cyanazomethine. Die Rk. verläuft glatt, wenn man das Imidchlorid in Ä. oder Lg. löst und mit überschüssiger, wss. Salzlsg. 24 Stdn. schüttelt. I. *Umsetzungen von Benzanilidimidchlorid.* 1. Mit ameisensaurem Na entsteht *Formylbenzanilid*, $C_6H_5CO \cdot N(C_6H_5) \cdot COH$ oder: $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \cdot COH \end{array}$.

Weiße Prismen aus A.; F. 112°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in W. Beim Erhitzen über den F. wird unter Abspaltung von CO Benzanilid gebildet. Dabei tritt infolge einer Nebenrk. intensiver Isonitrilgeruch auf. Diese Tatsache spricht für die zweite Formel. 2. Mit essigsaurem Na bildet sich *Acetylbenzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)CO \cdot CH_3$. Weiße Nadeln aus Lg.; F. 82°. 3. Mit benzoesaurem Na entsteht *Dibenzanilin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$; Prismen aus A.; F. 161—162°; l. in A., Aceton, Essigester, Eg., Bzl., PAe., unl. in W. 4. Mit glykolsaurem Na bildet sich *Oxyacetylbenzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)CO \cdot CH_2OH$. Weiße Prismen aus A.; F. 151°; l. in A., Bzl., Ä., unl. in W. 5. Mit zimtsaurem Na entsteht das *Phenylbenzoylamid*, $C_6H_5CH : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln aus A.; F. 136°; l. in A., Bzl., Essigester, wl. in Ä., unl. in W. und Lg.

II. *Umsetzungen von Benzoyl-p-nitranilidimidchlorid.* 1. Mit ameisensaurem Na entsteht *Formylbenz-p-nitranilid*, $C_6H_5CO \cdot N(C_6H_4NO_2)COH$. Weiße Nadeln aus Eg.; F. 165°; l. in Aceton, A., Essigester, Bzl. und Eg., unl. in W., wl. in Ä. 2. Mit essigsaurem Na bildet sich *Acetylbenz-p-nitranilid*, $C_6H_5CO \cdot N(C_6H_4NO_2)CO \cdot CH_3$; weiße Tafeln aus Essigester; F. 180°; l. in A., Bzl., Essigester, Aceton, unl. in W.,

Ä. und PAe. 3. Mit benzoesaurem Na bildet sich *Dibenzoyl-p-nitranilin*, $C_6H_5CO \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2)CO \cdot C_6H_5$; weiße Prismen aus Essigester; F. 203°; l. in Essigester, Aceton, Eg., Bzl., unl. in W., A. u. Ä. Beim Erwärmen mit alkoh. NaOH liefert es Benz-p-nitranilid. *Einw. von Cyankalium auf:* 1. Benzanilidimidchlorid. Es bildet sich *Phenyl-μ-cyanazomethinphenyl*, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CN \\ \| \\ N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CN \\ \| \\ C_6H_5 \cdot N \end{matrix}$. Gelbe Tafeln aus A.; F. 72°; l. in A., Ä., Bzl., PAe., unl. in W. 2. Benz-p-nitranilidimidchlorid. Das gebildete *Phenyl-μ-cyanazomethin-p-nitrophenyl*, $C_6H_5 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_4NO_2$, krystallisiert in citronengelben Prismen aus A.; F. 140°; l. in A., Bzl., Ä., unl. in W. und PAe. 3. Benz-p-chloranilidimidchlorid. Es entsteht fast ohne jede Nebenrk. das *Phenyl-μ-cyanazomethin-p-chlorphenyl*, $C_6H_5 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_4Cl$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 94°; l. in A., Ä., Bzl., PAe., unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 886—93. 9/4. [24/3.] Kiel. Univ.-Lab.) ALEFELD.

Eug. Bamberger, *Herrn G. Hellers neueste Versuche auf dem Gebiet der Anthranilchemie. 17. Mitteilung über Anthranil.* (16. Mitteilung s. S. 639.) Im Gegensatz zu HELLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 320; C. **1909**. II. 2145) bestätigt Vf. seine früheren Angaben über die B. von *Anthranil* durch Decarboxylierung von *Anthroxansäure*. Bei einer größeren Anzahl von Verss. wurde unter den aus Anthroxansäure mit W. im Rohr bei ca. 150° entstehenden Prodd. Anthranil als $HgCl_2$-Verb. etc. sicher identifiziert. — Der Nachweis der B. von diazotiertem o-Aminoacetophenon aus Iz-Methylanthranil mit Nitrit und rauchender HCl gelingt nur bei kleinem Versuchsmaßstab. — Auf die Einwände HELLERS bzgl. der verschiedenen Wrkg. von Gemischen aus Nitrit und 23%ig., bezw. 39%ig. HCl hin wurde die Einw. von 23%ig. HCl auf $NaNO_2$ speziell untersucht (durch VONDERWAHL): Zu 1,75 g reinsten *Natriumnitrits* ließ man innerhalb ½ Stde. 37 g 23%ig. HCl bei —16 bis —17° tropfen und absorbierte die erzeugten Gase in alkal. H_2O_2. Es ergab sich, daß 1,75 g Nitrit im Mittel 0,0075 g Cl entwickelten. Unter den bei den Verss. mit Anthranil etc. in Frage kommenden Bedingungen wirkt also HNO_2 nicht nennenswert auf 23%ig. HCl ein. — Bezüglich der Diazotierbarkeit der *Homoanthroxansäure* (vgl. HELLER, TISCHNER, S. 438) ist zu vermuten, daß diese mit HNO_2, dann alkal. Naphtholat bei zweckmäßiger Versuchsanordnung eine normale Kupplungsfarbe geben wird. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 254—65. 22/2. Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

G. Darzens, *Über eine neue Methode zur Synthese der ungesättigten Ketone.* Während Acetylchlorid auf Hexahydrobenzol in Ggw. von $AlCl_3$ nicht reagiert, bildet sich beim vorsichtigen Eintragen von 133 g $AlCl_3$ in ein unter 0° abgekühltes Gemisch von 78 g *Acetylchlorid*, 82 g *Tetrahydrobenzol* und 600 g CS_2 zunächst ein Additionsprod., $CH_3 \cdot CO \cdot \overline{CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, welches dann mit dem $AlCl_3$ eine komplexe, ziemlich beständige Verb. in Form eines in CS_2 unl. braunen Öles bildet. Zersetzt man die Reaktionsmasse mit Eiswasser und behandelt das chlorhaltige Keton mit Diäthylanilin, so spaltet sich ersteres in HCl und *Tetrahydroacetophenon*, $C_6H_9 \cdot CO \cdot CH_3$, farblose, nach Acetophenon und Amylacetat riechende Fl., Kp. 201—202°; *Semicarbazon*, F. 220°; *Oxim*, F. 99°. Dieses Tetrahydroacetophenon ist identisch mit dem von WALLACH (LIEBIGS Ann. **360**. 46; C. **1908**. I. 2160) auf einem anderen Wege erhaltenen Prod. — Die gleiche Rk. vollzieht sich auch bei anderen aliphatischen und hydroaromatischen Äthylen-KW-stoffen. Noch besser als $AlCl_3$ wirkt hierbei $SnCl_4$ als Kondensationsmittel. So erhält man z. B. aus 250 g $SnCl_4$, 600 g CS_2, 78,5 g Acetylchlorid und 82 g Tetrahydrobenzol, 60 g Tetrahydroacetophenon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 707—10. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

L. Mascarelli und **I. Musatty**, *Über das gegenseitige kryoskopische Verhalten von Verbindungen, die sich untereinander durch die Gruppen —CO— und —CH_2— unterscheiden.* (Vgl. S. 1024 und 1252.) Die Untersuchungen mit *Diphenylmethan*, $C_6H_5CH_2C_6H_5$, und *Benzophenon*, $C_6H_5COC_6H_5$, sowie mit *Dibenzyl*, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, und *Benzil*, $C_6H_5COCOC_6H_5$, ergaben, daß derartige Verbb., die sich untereinander nur durch die Gruppen —CH_2— u. —CO— unterscheiden, normales kryoskopisches Verhalten zeigen, wenn sie ineinander gel. werden.

Experimenteller Teil. Nach privaten Mitteilungen von BRUNI ergaben Naphthalin, Diphenyl, p-Dichlor- und p-Dibrombenzol, in Diphenylmethan gel., für dieses als Mittel mehrerer Bestimmungsreihen, die von AMADORI mit Präparaten verschiedener Herkunft ausgeführt wurden, die kryoskopische Konstante $k = 67{,}2$. Dieser Wert ist etwas höher als der von EYKMAN (Ztschr. f. physik. Ch. **4**. 497), aber niedriger als der von PADOA (Dissertation). Für *Benzophenon* wurde aus den Angaben von PADOA und GALEATI (Gaz. chim. ital. **35**. I. 181; C. **1905**. I. 1580) die kryoskopische Konstante zu 98,0 berechnet, in Übereinstimmung mit dem Werte EYKMANS. Für *Dibenzyl* fanden Vff. mit darin gel. Naphthalin k im Mittel zu 72,3 (GARELLI und CALZOLARI [Gaz. chim. ital. **29**. II. 268; C. **99**. II. 953]: $k = 72$); die daraus berechnete Schmelzwärme $\omega = 29{,}3$ entsprach dem von BOGOJAWLENSKI und WINOGRADOW (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 251; C. **1908**. II. 1967) gefundenen Werte. Für *Benzil* benutzten Vff. den Wert von AUWERS (Ztschr. f. physik. Ch. **30**. 300; C. **99**. II. 1013) $k = 105$. Bei der kryoskopischen Best. des Mol.-Gew. von *Benzophenon*, gel. in *Diphenylmethan*, erhielten Vff. n. Werte (182,3 bis 183,6, ber. für $C_{13}H_{10}O$ 182), ebenso für *Benzil*, $C_{14}H_{10}O_2$ (gef. 206,3—217,1, ber. 210) in *Dibenzyl*, wie für Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$ (gef. 194—202, ber. 182) in Benzil. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 213—18. 20/2. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Paul Rabe und **Julius Hallensleben**, *Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der Ammoniumbase des Diphenyloxäthylamins.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. RABE u. SCHNEIDER, LIEBIGS Ann. **365**. 377; C. **1909**. I. 1820.) Die quartäre Base aus Diphenyloxäthylamin zerfällt beim Kochen ihrer wss. Lsg. im Sinne der Gleichung: $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot OH \\ | \\ C_6H_5\cdot CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH \end{matrix} = N(CH_3)_3 + H_2O + \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ | \\ C_6H_5\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!O$; aus jedem der beiden bekannten stereoisomeren Diphenyloxäthylaminen entsteht je ein besonderes Oxyd, von denen das eine das rac. Gemisch, das andere die nicht spaltbare Mesoform darstellt. — *Diphenyloxäthylamin* vom F. 161° (vgl. GOLDSCHMIDT u. POLONOWSKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 492) gibt mit mehr als 3 Mol. CH_3J und 2 Mol. Natriummethylat in Methylalkohol das *Jodmethylat*, $C_{17}H_{22}ONJ$; Nadeln, aus h. W., F. 194°, l. in W. im Verhältnis 1 : 15. Die durch Schütteln desselben mit Silberoxyd in W. in Freiheit gesetzte freie Ammoniumbase gibt beim Kochen mit W. das *Diphenyläthylenoxyd*, $C_{14}H_{12}O$; weiße Blättchen, aus 70%ig. A., F. 69°; mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. — *Isodiphenyloxäthylamin* vom F. 129° (vgl. ERLENMEYER jun., LIEBIGS Ann. **307**. 114; C. **99**. II. 298) gibt ein *Jodmethylat*, $C_{17}H_{22}ONJ$, vom F. 219°; Nadeln aus h. W. (darin l. im Verhältnis 1 : 10). Das daraus, wie oben dargestellte *Isodiphenyläthylenoxyd*, $C_{14}H_{12}O$, bildet Nadeln, aus 70%ig. A., F. 42°. — Die beiden neuen Verbb $C_{14}H_{12}O$ sind neutral gegenüber Lackmus, geben mit alkoh. $FeCl_3$ keine Farbrk. u. werden weder durch FEHLINGsche Lsg., noch durch ammoniakal. Ag-Lsg., noch durch $KMnO_4$ angegriffen; bei längerer Einw. von Chromsäure in verd., schwefelsaurer Lsg. geben sie mehr als 50% Benzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 884—86. 9/4. [18/3.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

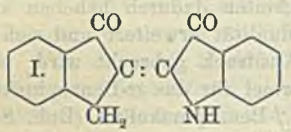
M. Delacre, *Über eine neue Isomerisierung der Benzopinakoline und das Gesetz von Le Chatelier.* Vf. legt unter Hinweis auf seine eigenen Arbeiten u. diejenigen anderer Forscher dar, daß keines der beiden Benzopinakoline absolut beständig sei. So ist bei der Synthese von SCHMIDLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4183; C. **1907**. I. 255) der CH-Benzoyltypus der beständigste, während bei der Dest. (S. 537) der Arylbenzoyltypus im Gegenteil allein beständig bleibt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 163—66. 5/3.) DÜSTERBEHN.

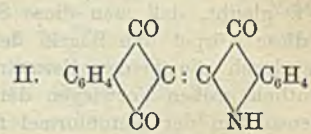
M. Delacre, *Über die wahre Konstitution des α- und β-Benzopinakolins.* Vf. ist der Ansicht, daß es nicht möglich sei, jedem der beiden Benzopinakoline eine einfache Formel, dem einen eine Oxyd-, dem anderen eine Ketonformel, zuzuerteilen und für die Isomerisierungen, welche man sowohl in dem einen, wie auch in dem anderen Sinne beobachtet, eine rationelle und rein experimentelle Erklärung zu geben. Vf. glaubt, daß man diese Schwierigkeiten dadurch beheben kann, daß man für diese Körper den Begriff der Individualität erweitert und sich vorstellt, daß diese durch die beiden Formeln zum Ausdruck gebracht wird, mit einem außerordentlich großen Vorwiegen der Oxydformel für das α-Benzopinakolin, und einem ebensolchen der Ketonformel für das β-Benzopinakolin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 167—71. 5/3.) DÜSTERBEHN.

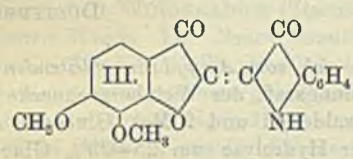
Jean Giaja, *Über die Isolierung einer sich vom Amygdalin ableitenden Biose.* Wie das Emulsin spaltet auch der Verdauungssaft der Weinbergschnecke (Helix pomatia L.) das Amygdalin in HCN, Benzaldehyd und 2 Mol. Glucose. Jedoch entsteht im letzteren Falle zu Beginn der Hydrolyse um 25—33% Glucose zu wenig im Verhältnis zum HCN und Benzaldehyd, während nach ARMSTRONG und HORTON (Proc. Royal Soc. London Serie B **80**. 321; C. **1908**. II. 1254) bei der Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin im Gegenteil zu Beginn ein Überschuß an Glucose beobachtet wird. Vf. erklärt das Verhalten des Amygdalins gegenüber dem Schneckensaft damit, daß sich das Amygdalin zuerst in HCN, Benzaldehyd und eine Biose spaltet, welch letztere weiterhin in 2 Mol. Glucose zerfällt. Diese Biose reduziert weder FEHLINGsche Lsg., noch wird sie durch Bierhefe vergoren. Zur Isolierung der Biose, welche bisher nur in sirupösem, bezw. amorphem Zustande erhalten werden konnte, hemmt man die Einw. des Schneckensaftes auf Amygdalin durch Hitze in dem für die Ausbeute am günstigsten Augenblicke, entfernt die gebildete Glucose durch Bierhefe, reinigt die Fl., engt sie im Vakuum zur Sirupdicke ein, behandelt diesen Sirup mit absol. sd. A. und kocht den entstehenden, amorphen Nd. wiederholt mit 95 und 90%ig. A. aus. Diese Biose ist unl. in starkem A., ll. in W. u. verwandelt sich bei der Einw. von verd. Mineralsäuren, ebenso wie unter dem Einfluß von Schneckensaft in Glucose, bildet hierbei aber weder HCN, noch Benzaldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 793 bis 796. [21/3.*].) DÜSTERBEHN.

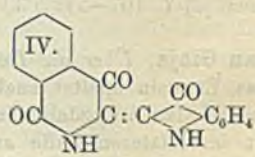
A. Felix und **P. Friedländer**, *Über indigoide Farbstoffe.* VI. Mitteilung. *Aliphatisch-aromatische Verbindungen.* (V. Mitteilung siehe S. 1256.) Durch Einw. von α-Isatinchlorid, bezw. α-Isatinanilid auf *Keto-* u. *Diketohydrinden*, *Cumaranone*, *Dioxyisochinolin* entstehen indigoide Verbb., die den Inden-, Cumaron- und Isochinolinrest enthalten: *2-Indan-2-indolindigo* = I., *2-Indanon-2-indolindigo* = II., *Dimethoxycumaran-2-indolindigo* = III., *Oxyisochinolin-2-indolindigo* = IV. Diese Farbstoffe stehen dem Indigblau auch physikalisch noch recht nahe, sind wl., sublimierbar, gut krystallisierend, aber von wesentlich röterer Nuance und empfindlicher gegen Alkalien; mit alkal. Reduktionsmitteln liefern sie leicht oxydierbare Hydroderivate. — Den Übergang zu den rein aliphatischen indigoiden Farbstoffen

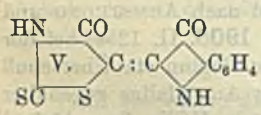
bilden die Einwirkungsprodd. von Isatinchlorid (-anilid) auf *Rhodaninsäure, Methylpyrazolon, Phenylmethylpyrazolon, Barbitursäure: 5-Thiazolthiol-2-indolindigo* = V., *Methylpyrazol-2-indolindigo* = VI., *Phenylmethylpyrazol-2-indolindigo* = VII., *Dioxypyrimidin-2-indolindigo* = VIII. Die Empfindlichkeit gegen SS. und namentlich Alkalien hat hier mit Steigerung des aliphatischen Charakters erheblich zugenommen; die Farbstoffe geben mit Alkalien zuerst wenig gefärbte Lsgg., die wahrscheinlich einfache Additionsprodd. von NaOH etc. enthalten, und aus denen sie durch Ansäuern regeneriert werden können, aber beim Erwärmen erfolgt Aufspaltung. Phenylmethylpyrazol-2-indolindigo (VII.) spaltet sich analog dem 2-Naphthalin-2-indolindigo in Anthranilsäure und *Phenylmethylpyrazolonaldehyd* = IX., 2-Indanon-2-indolindigo = II. bei energischer Einw. von NaOH in Anthranilsäure und *Oxyketohydrindenaldehyd* = X., während sich der sauerstoffärmere Farbstoff I. resistent erwies.

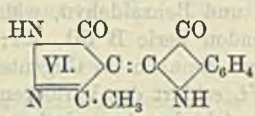


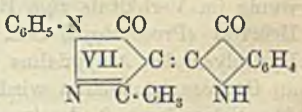


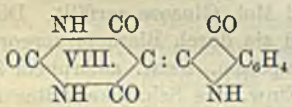


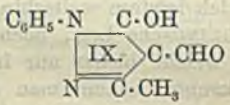


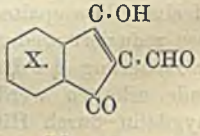








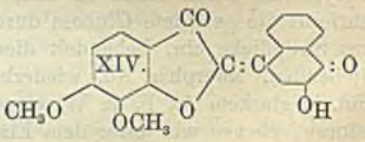




XI. $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_5$

XII. $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

XIII. $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$



XV. $C_6H_5\cdot N—C\cdot OH$ | $N=C\cdot CH_3$ $>C\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

XVI. $HN—CO$ | $SC—S$ $>C:C<$ CO, S $>C_6H_4$

Die blaue Nuance des *Indigos* wird bei Substitution der NH-Gruppe durch ·CH:CH· am wenigsten verändert; diese Gruppe ist also dem NH in bezug auf coloristische Wrkg. am ähnlichsten. Denen folgt ·CO·NH· mit einer Nuancenverschiebung nach Blauviolett, S nach Carminrot, ·CH_2· und ·CO· nach Rotorange. — Die Absorptionskurven der obigen indigoiden Farbstoffe fallen sämtlich gegen Rot hin steiler ab als gegen Grün, wo namentlich bei wechselnder Konzentration die Grenze schwer zu bestimmen ist. Maxima der Absorption (Kurven im Original): *Bis-2-indolindigo* bei λ = 6120, *2-Naphthalin-2-indolindigo* λ = 6440 und 5910,

2-Isochinolon-2-indolindigo λ = 5840, *2-Thionaphthen-2-indolindigo* λ = 5790, *2-Indan-2-indolindigo* λ = 4920, *2-Indanon-2-indolindigo* λ = 5080. Die übrigen aliphatisch-aromatischen, indigoiden Farbstoffe zeigen nur flache, verschwommene Absorptionsbänder im Grün oder Blau.

2-Indan-2-indolindigo, $C_{17}H_{11}O_2N$ = I., aus äquivalenten Mengen Ketohydrinden und Isatinchlorid (bezw. der aus gleichen Mol. Isatin und PCl_5 in Bzl. resultierenden $POCl_3$-haltigen Lsg.) bei kurzem Kochen in Bzl.; rote Nadeln (aus Xylol), zll. in h. Xylol mit braunroter, in Chlf. und Eg. mit blaustichig roter Farbe, swl. in A., kaum in Ä. Sublimiert bei trockenem Erhitzen unter Zers. in feinen Nädelchen. Gelblichgrün l. in k. konz. H_2SO_4, mit W. blau, bei weiterem Verdünnen fällt der Farbstoff wieder in rotbraunen Flocken aus; Erwärmen mit H_2SO_4 führt unter Violettfärbung zur B. einer wasserlöslichen Sulfosäure. NaOH, selbst 40%ig., greift auch bei längerem Kochen nicht an; auf Zusatz von etwas Hydrosulfit entsteht eine gelbe Küpe mit roter Blume, aus der sich Baumwolle bläulichrot färbt. — Durch Kochen gleicher Moleküle Diketohydrinden und α-Isatinanilid in Xylol erhält man *2-Indanon-2-indolindigo*, $C_{17}H_9O_3N$ = II.; braunviolette, bronzeglänzende Nädelchen (aus wenig sd. Nitrobenzol), swl. in niedrig sd. Lösungsmitteln, etwas leichter in Eg.; die Lsgg. sind etwas blaustichiger rot als die von I. Gibt beim Erhitzen unter geringer Zers. einen gelben, sich wieder zu Nädelchen kondensierenden Dampf. Konz. H_2SO_4 löst k. blauviolett, h. rotviolett. Schon k. 5%ig. NaOH löst mit braungelber Farbe, läßt aber beim Ansäuern den Farbstoff wieder ausfallen; kurzes Kochen bewirkt unter Aufhellung der Farbe völlige Zers., auf Zusatz von NaCl oder konz. NaOH scheidet sich das gelbe Na-Salz des *1-Keto-3-oxyhydrinden-2-aldehyds* krystallinisch ab, in der Mutterlauge bleibt Anthranilsäure. — Der Aldehyd, $C_{10}H_6O_3$ = X., bildet schwach rötliche Nädelchen (aus Lg.), F. 139,5°; zwl. in k. Lg., ll. in organischen Lösungsmitteln und in h. W., woraus er bei schnellem Operieren in weißen Nadeln krystallisiert. Bei Ggw. selbst von Spuren von Mineralsäuren erfolgt leicht Kondensation unter B. eines wl., ziegelroten Körpers, lange, rote Nadeln aus Xylol, ohne Veränderung l. in NaOH. Das Verhalten gegen Hydrazin und Phenylhydrazin ist normal. Als Oxyaldehyd färbt sich die Verb. mit $FeCl_3$ kirschrot. Sie ist stark sauer und wird aus ihrer gelben, alkal. Lsg. durch Essigsäure nicht gefällt.

Wegen der schwierigen Darstellbarkeit des Cumaranons wurden als Ausgangsprodd. für die Darst. von Cumaranonindigos Methylderivate des Dioxycumaranons dargest. Durch gelindes Erwärmen von Trioxychloracetophenon aus Pyrogallol u. Chloressigsäure mit wenig W. unter Zugabe von fester Soda bis zur Lsg. u. Schütteln mit überschüss. Dimethylsulfat ($2^1/_2$ ccm auf 1 g) in der Wärme bei stets alkal. Rk. entsteht unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung u. Methylierung *Dimethoxycumaranon*, $C_{10}H_{10}O_4$ = $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}>CH_2$, bezw. $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}C(OH)\\O\end{smallmatrix}>CH$; schwach gelbliche Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure), F. 122,5—123°; ll. in den gebräuchlichen Mitteln, swl. in k. W., kaum flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert beim Erhitzen über den F. in langen Nadeln, dest. bei 17 mm fast unzers. bei ca. 235°. — Methyliert man bei schwach alkal. Rk. mit weniger Dimethylsulfat, so entsteht gleichzeitig das durch seine geringe Löslichkeit, besonders in CS_2 und Dichloräthylen, vom Dimethylderivat trennbare *Monomethyldioxycumaranon*, $C_9H_8O_4$ = $(OH)(CH_3O)C_6H_2<\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}>CH_2$; Nädelchen (aus viel h. W.), F. 197°. — Dimethoxycumaranon gibt mit FEHLINGscher Lsg. die rote Farbenrk. des Cumaranons; beim Ansäuern der alkal., roten Lsg. des Oxydationsprod. fallen gelbrote, amorphe Flocken aus, ll. in A., Eg. etc. Biscumaranindigo konnte nicht erhalten werden. — Mit 1 Mol. Br in Bzl. liefert Dimethoxycumaranon anscheinend die *Monobromverb.*,

$(CH_3O)_2C_6H_2<^{CO}_{O}>CHBr$, F. ca. 50°, zwl. in den gebräuchlichen Mitteln mit Ausnahme von Eg., zers. sich sehr leicht unter Entw. von HBr und Rotfärbung. — Wesentlich beständiger ist das Einwirkungsprod. von 2 Mol. Br, *Verb.* $C_{10}H_8O_4Br_2$ = $(CH_3O)_2C_6H_2<^{CO}_{O}>CBr_2$; orangegelbe Prismen mit 2 Mol. Benzol (aus Bzl. + Lg.), F. 106°; ll. in den gebräuchlichen Mitteln, wl. in Lg.

Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen α-Isatinanilid u. Dimethoxycumaranon in Solventnaphtha erhält man *Dimethoxycumaran-2-indolindigo*, $C_{18}H_{13}O_5N$ = III.; kupferrot glänzende, u. Mk. im durchfallenden Licht blauviolett erscheinende Kryställchen (aus Xylol), ll. mit blaustichig roter Farbe in Nitrobenzol u. Eg., zll. in A. u. Ä., wl. in Bzl., blaugrün in konz. H_2SO_4. Die alkoh. Lsg. wird mit NaOH gelbgrün, mit SS. wieder rot. Alkal. Hydrosulfit gibt eine hellgelbe Küpe. Bei trocknem Erhitzen geht der Farbstoff fast ohne Zers. in einen rotvioletten Dampf über, der sich zu rotvioletten Nädelchen verdichtet. — Oxymethoxycumaranon liefert mit Isatinanilid unter gleichen Bedingungen nicht so glatt einen ähnlichen indigoiden *Farbstoff* $C_{17}H_{11}O_5N$; dunkelbraune Kryställchen (aus Xylol), die Lsgg. erscheinen etwas röter als die des Dimethoxyderivats. Von Alkalien wird er viel leichter angegriffen als III.

Nach Beobachtungen von **J. Prochazka** reagieren Dimethoxy- und Oxymethoxycumaranon leicht und glatt mit Aldehyden unter B. von Sauerstoffisologen der Indogenide. Die Rk. erfolgt sowohl durch Einw. von Soda wie von HCl auf Lsgg. beider Komponenten in A., bezw. Eg. — *Verb.* $C_{17}H_{14}O_4$ = XI., aus Dimethoxycumaranon und Benzaldehyd, lange, vierkantige, schwach gelbe Prismen (aus Eg.), F. 148—149°; leuchtend orangegelb l. in konz. H_2SO_4. — *Verb.* $C_{17}H_{14}O_5$ = XII., aus Dimethoxycumaranon und Salicylaldehyd, hellorangegelbe Nadeln (aus Eg.), F. über 240°; wl. in Sodalsg., ll. in NaOH und H_2SO_4 mit gelbstichig roter Farbe. — *Verb.* $C_{17}H_{14}O_5$ = XII., aus Dimethoxycumaranon u. m-Oxybenzaldehyd, gelbe Nadeln (aus A.), F. 202,5—203°; l. in NaOH mit orangegelber, in H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. — *Verb.* $C_{17}H_{14}O_5$ = XII., aus Dimethoxycumaranon u. p-Oxybenzaldehyd, citronengelb, orangerot l. in NaOH. Wie bei den enstprechenden Thionaphthenderivaten ist die o-Oxyverb. am intensivsten, die m-Verb. am schwächsten gefärbt. — *Verb.* $C_{17}H_{14}O_6$ = XIII., aus Dimethoxycumaranon und Protocatechualdehyd, orangegelbe Nadeln (aus Eg.), F. 217°; kaum l. in h. W., ll. in Eg.; l. in Sodalsg. mit orangeroter Farbe, die durch NaOH in Blauviolett umschlägt. H_2SO_4 löst orangerot. Tonerdebeizen werden orangerot, Eisen- u. Chrombeizen olivbraun angefärbt. — Der Methylenäther dieses Dioxyderivats, *Verb.* $C_{18}H_{14}O_6$, aus Piperonal und Dimethoxycumaranon, krystallisiert aus Eg. in gelben Nadeln, F. 144—144,5°; ll. in h. A., Xylol und Eg., eosinrot in H_2SO_4, unl. in NaOH. — Oxymethoxycumaranon liefert mit Piperonal die analoge *Verb.* $C_{17}H_{12}O_6$; feine, gelbe Nadeln (aus A.), F. 190—190,5°; unl. in NaOH. — Mit β-Naphthochinon-4-sulfosäure reagiert das Dimethoxycumaranon unter B. von *2-Oxynaphthalin-2-dimethoxycumaranindolignon*, $C_{20}H_{16}O_6$ = XIV. Das Na-Salz des Farbstoffs scheidet sich in dunkelblauen Nädelchen aus, wenn man die verd. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen beider Komponenten in der Wärme tropfenweise mit Sodalsg. versetzt. Der mit SS. freigemachte Farbstoff bildet orangebraune Nadeln (aus viel Eg.), swl. in den gebräuchlichen Mitteln.

1-Oxy-3-isochinolin-2-indolindigo, $C_{17}H_{10}O_3N_2$ = IV., entsteht leicht aus α-Isatinchlorid oder -anilid mit Dioxyisochinolin; dunkelblaue Nadeln (aus Solventnaphtha), sublimiert beim Erhitzen in rotvioletten Dämpfen unter teilweiser Zers. — *1,3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo*, $C_{18}H_{13}O_2N_3$ = VII., aus 10 g Phenylmethylpyrazolon in 30 ccm Xylol mit 12,8 g Isatin-α-anilid in 15 ccm Xylol bei kurzem

Kochen; Ausbeute 97% der Theorie. Glänzende, fast schwarze Tafeln (aus Bzl.), ll. in w. Nitrobenzol, Xylol und Eg., schwerer in A. und Bzl., kaum l. in Ä. und Ligroin mit schwach bläulichroter Farbe; fast. unl. in Wasser, etwas l. in konz. HCl. Konz. H_2SO_4 löst ohne Veränderung mit rotbauner, beim Verdünnen blaurot werdender Farbe; rauchende H_2SO_4 sulfuriert. W., Sodalsg. und Hydrosulfit liefern eine hellgelbe Küpe. Beim Digerieren mit k., rascher beim Erwärmen mit 10%ig. NaOH entsteht eine blaue Lsg., aus der sich der Farbstoff beim Ansäuern wieder abscheidet; bei längerem Stehen oder Aufkochen erfolgt unter Gelbfärbung Zers. in Anthranilsäure und das in W. sll., in 10%ig. NaOH oder NaCl-Lsg. k. swl., h. ll. Na-Salz des *1,3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds*, der mit SS. rein abscheidbar ist. $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = IX., weiße Nädelchen (aus verd. A. oder Bzl.), F. 173—174°; ll. in A., Ä., Eg., schwerer in Bzl. u. Lg., zll. in h. W. ohne Färbung; die Lsgg. in organischen Lösungsmitteln sind hellgelb, werden durch W. entfärbt. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. braun. Der Aldehyd hat basische und saure Eigenschaften; letztere überwiegen. Er ist l. in Soda u. NH_3 u. gibt in ammoniakal. Lsg. mit $AgNO_3$ ein ziemlich beständiges, wl., weißes Ag-Salz.

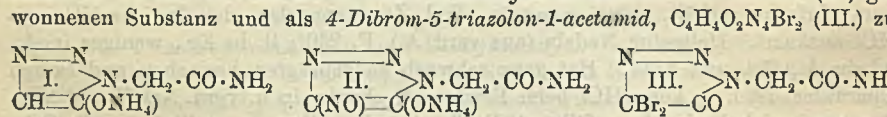
Phenylhydrazon, $C_{17}H_{16}ON_4$, hellgelbe Nädelchen (aus verd. A.), F. 159°; ll. in A., Eg., Ä., Bzl., unl. in W. und Lg. — *Aldazin*, $C_{22}H_{22}O_2N_6$, aus dem Aldehyd und wss. Hydrazinsulfat in A.; orangefarbige Nädelchen, F. 290°; ll. in Eg. und Bzl., zwl. in A., Ä. und Lg. Fällt aus der Lsg. in verd. NaOH mit HCl erst gelb aus und geht bei weiterem Zusatz wieder farblos in Lsg. — Phenylmethylpyrazolonaldehyd vereinigt sich bei Ggw. von verd. SS. mit Anthranilsäure schon in der Kälte unter Wasseraustritt quantitativ zu dem *Azomethin* $C_{18}H_{15}O_3N_3$ = XV., das man einfacher erhält, wenn man die alkal. Zersetzungslsg. des Indigos VII. mit HCl ansäuert. Hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 240°; ll. in Eg., weniger in A., wl. in Ä., Bzl. und h. W. Hat ganz schwach ausgeprägten basischen und sauren Charakter, ist l. in konz. HCl beim Erwärmen, ebenso in h. verd. NaOH und NH_3. Aus ammoniakalischer Lsg. fällt mit $BaCl_2$ ein wl., gelbes, krystallinisches Ba-Salz.

Erwärmen äquivalenter Mengen von 3-Methylpyrazolon und Isatinanilid auf 150° in Nitrobenzol führt in 86%ig. Ausbeute zu *3-Methyl-4-pyrazol-2-indolindigo*, $C_{12}H_9O_2N_3$ = VI.; längeres oder höheres Erhitzen bewirkt Zers. unter Braunfärbung. Dunkelviolette, metallglänzende Nadeln (aus verd. Essigsäure), gibt beim Erhitzen einen orange gefärbten, sich wieder zu dunkelvioletten Nadeln kondensierenden Dampf. Ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Nitrobenzol mit carminroter Farbe, ebenso carminrot etwas l. in h. W. Ziemlich ausgeprägt basisch; carminrot l. in konz. HCl, rotbraun, beim Verdünnen carminrot in H_2SO_4, wird beim Erhitzen nicht sulfuriert. Sehr empfindlich gegen Alkalien; schon Soda, NH_3, ferner NaOH und $Ba(OH)_2$ entfärben die alkoh. Lsg. vollständig in der Kälte zunächst ohne Spaltung, die beim Erwärmen rasch erfolgt. Die Isolierung des vermutlich entstandenen Methylpyrazolonaldehyds gelang nicht, da die Löslichkeit seines Na-Salzes von der des anthranilsauren Na nicht erheblich verschieden ist. — *5-Thiazolthiol-2-indolindigo*, $C_{11}H_6O_2N_2S_2$ = V., aus Rhodaninsäure und α-Isatinanilid in wenig sd. Essigsäureanhydrid. Fast schwarze, feine Nadeln (aus Eg.), gibt beim Erhitzen einen braunen Dampf und sublimiert zu violettschwarzen Stäbchen. Ll. in Nitrobenzol und Eg. mit blaustichig roter Farbe, wl. in A., Ä., Chlf., Benzolkohlenwasserstoffen, unl. in Lg.; schmutziggelb in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen mit W. bläulichrot. Die rote Lsg. in Sodalsg. wird mit überschüssigem 10%ig. NaOH hellgelb und scheidet bei Zusatz von SS. den Farbstoff wieder aus. Sodaalkal. Hydrosulfit gibt eine hellgelbe Küpe.

5-Thiazolthiol-2-thionaphthenindigo, $C_{11}H_5O_2S_3$ = XVI., entsteht bei kurzem Kochen äquivalenter Mengen Thioisatinanilid und Rhodaninsäure in Essigsäure-

anhydrid; rotbraune Nädelchen (aus sd. Solventnaphtha), wl. in niedrig sd. Lösungsmitteln, zll. in h. Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe. Ohne Veränderung l. in k. konz. H_2SO_4 mit olivbrauner Farbe. Alkal. Hydrosulfitlsg. gibt eine gelbe Küpe. — Die Kondensation äquimolekularer Mengen von Barbitursäure und α-Isatinanilid in Essigsäureanhydrid verläuft nicht einheitlich. Beim Stehen der Lsg. scheidet sich allmählich *Dioxypyrimidin-2-indolindigo*, $C_{12}H_7O_4N_3$ = VIII., in carminroten, metallglänzenden Kryställchen, u. Mk. orangerot durchscheinenden Nadeln aus, unl. in den gebräuchlichen Mitteln, Ausbeute 50%. (Aus der vom Farbstoff abfiltrierten Acetanhydridlauge scheidet sich bei längerem Stehen eine zweite Verb. in hellrosa Kryställchen aus, leichter l. in den gebräuchlichen Mitteln, aus A. krystallisierbar.) Nur h. Nitrobenzol, Benzoesäureester und Chinolin lösen spurenweise mit orangeroter Farbe. Die blauviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen unter völliger Zers. hellgelb. H. konz. HCl löst etwas mit carminroter Farbe. Mit 10%ig. NaOH färben sich die Krystalle erst grünlichschwarz und gehen rasch mit hellgelber Farbe in Lsg., aus der der Farbstoff anscheinend unverändert wieder fällbar ist; bei längerem Kochen erfolgt völlige Zers., als Reaktionsprod. ließ sich nur Anthranilsäure nachweisen. (Monatshefte f. Chemie **31**. 55—79. 28/2. 1910. [2/12.* 1909].) HÖHN.

Theodor Curtius und **Ernst Welde**, *Über 4-Brom-5-triazolon-1-acetamid.* Im Anschluß an frühere Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1197; C. **1907**. I. 1263) haben Vff. festgestellt, daß der bei der Einw. von Bromwasser auf das *Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids* (*5-Triazolon-1-acetamids*) (I.) entstehende Körper identisch ist mit der aus Br u. *4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamidammonium* (II.) gewonnenen Substanz und als *4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid*, $C_4H_4O_2N_4Br_2$ (III.) zu



betrachten ist; in beiden Fällen werden 4 At. Br auf 1 Mol. des Salzes verbraucht, im Filtrat finden sich 1 Mol. HBr, 1 Mol. NH_4Br und im zweiten Falle außerdem salpetrige S. Die Verb. (III.) bildet weiße Nadeln, aus h., absol. A., färbt sich von 120° an bräunlich, F. 151° (Zers.); wl. in k. A. u. W., unl. in Ä.; wird an der Luft bald bräunlich, desgleichen beim Erwärmen der alkoh. Lsg.; verpufft auf dem Pt-Blech beim Erhitzen. Bei der Hydrolyse durch Kochen mit verd. H_2SO_4 oder auch schon beim längeren Kochen mit W. wird es gespalten in Stickstoff, Ammoniak, Glycin und Dibromglykolsäure, welch letztere hierbei weiter in HBr u. Oxalsäure zerlegt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 857—62. 9/4. [14/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Theodor Curtius und **Ernst Welde**, *Über Diazoacetylglycinhydrazid und 5-Oxy-1,2,3-triazol-1-acethydrazid. Diazoacetylglycinester*, B. aus salzsaurem Glycylglycinester in Natriumacetatlsg. und $NaNO_2$ in W. + Eg. in einer Kältemischung; aus absol. A., F. 107°. — *Diazoacetylglycinhydrazid*, $C_4H_7O_2N_5$ (I.), B. aus Diazoacetylglycinester (8,5 g) in h. absol. A. und 5 g Hydrazinhydrat durch Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (20 Min.); gelbe Blätter, aus 30 Tln. absol. A., färbt sich von 120° an dunkler, F. 147° unter Aufschäumen, verpufft beim Erhitzen auf dem Pt-Blech; bei jedesmaligem Umkrystallisieren aus h. A. entsteht immer eine kleine Menge des nachstehend beschriebenen Diammoniumsalzes des 5-Oxytriazol-1-acethydrazids (II.); das Diazoacetylglycinhydrazid ist ll. in W., zll. in h. A., wl. in k. A., Ä. u Aceton; die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus neutral, braust mit verd. SS. oder Jodlsg. auf unter stürmischer Entw. von N u. wird von NaOH

beim Erwärmen ohne Gasentw. entfärbt; durch längeres Kochen mit verd. H_2SO_4 wird Hydrazinsalz abgespalten; beim Schütteln der erkalteten Lsg. mit Benzaldehyd erhält man nur mehr Benzalazin vom F. 93°. Die wss. Lsg. wird durch $AgNO_3$ sofort in der Kälte reduziert.

I. $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!CHCO\cdot NHCH_2CO\cdot NHNH_2$ II. $\begin{matrix} N{=}N \\ | \\ CH{=}C(ON_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHNH_2$

III. $\begin{matrix} N{=}N \\ | \\ CH{=}C(OH) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHNH_2$ IV. $\begin{matrix} N{=}N \\ | \\ C(NO){=}C(ONa) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot CH_2CO\cdot N_3$

Benzaldiazoacetylglycinhydrazid, $C_{11}H_{11}O_2N_5$ = $N_2CHCO\cdot NHCH_2CO\cdot NHN:CHC_6H_5$, fast weiße, winzige Nädelchen, F. 199—200°, fast unl. in allen Lösungsmitteln. — *Acetondiazoacetylglycinhydrazon*, $C_{17}H_{11}O_2N_5$ = $N_2CHCO\cdot NHCH_2CO\cdot NHN:C(CH_3)_2$, B. aus dem Diazohydrazid in absol. A. u. Aceton auf dem Wasserbade; hellgelbe Blättchen, aus A. + Aceton, F. 178° unter Gasentw.; zwl. in W., swl. in k. A., Aceton, Ä., ll. in h. A.; beim Versetzen der warmen, gelben, alkoh. Lsg. mit Kali tritt Entfärbung ein. — *Salzsaures Monochloracetylglycinhydrazid*, $C_4H_9O_2N_3Cl_2$ = $CH_2ClCO\cdot NHCH_2CO\cdot NHNH_2, HCl$, B. aus Diazoacetylglycinhydrazid in absol. A. und Einleiten von trocknem HCl-Gas; weißes Pulver, F. 168°; ll. in W., unl. in A. und Ä.; l. in A. unter Dissoziation; ammoniakal. Silberlsg. wird schon in der Kälte reduziert. — *Benzalmonochloracetylglycinhydrazid*, $C_{11}H_{12}O_2N_3Cl$ = $CH_2ClCO\cdot NHCH_2CO\cdot NHN:CHC_6H_5$, weißes, amorphes Pulver, ist bei 300° noch nicht geschm., wl. in W., A. und Ä. — *Benzaloxyacetylglycinhydrazid*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$ = $CH_2(OH)CO\cdot NHCH_2CO\cdot NHN:CHC_6H_5$, B. aus Diazoacetylglycinhydrazid in konz. wss. Lsg., Ansäuern mit wenig H_2SO_4 u. Schütteln mit Benzaldehyd nach dem Aufhören der N-Entw.; farblose Nädelchen, F. 143°; mäßig l. in W. u. A. in der Kälte, ll. in der Wärme, unl. in Ä.

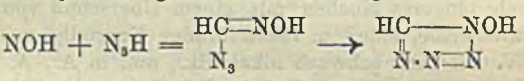
5-Oxytriazol-1-acethydrazid-Diammonium, $C_4H_{11}O_2N_7$ (II.), B. aus Diazoacetylglycinester durch längeres Kochen mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg.; rötlichweiße, feder- u. fächerförmige Krystalle, aus W. + A., F. 175° (Zers.); sll. in W. mit ganz schwach alkal. Rk., unl. in A., Ä. etc.; die wss. Lsg. reduziert $AgNO_3$ beim Erwärmen. Bei der Behandlung des Diammoniumsalzes mit 3 Mol. Benzaldehyd spaltet es 1 Mol. Hydrazin als Benzalazin ab unter gleichzeitiger B. von *Benzaloxytriazolacethydrazid* (s. u.). — *5-Oxytriazol-1-acethydrazid-Kalium*, $C_4H_6O_2N_5K$ = $C_2HN_3(OK)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHNH_2$, B. aus Diazoacetylglycinhydrazid, aufgekocht mit absol. A., Zusatz einer Lsg. von KOH in absol. A., bis Entfärbung eintritt, u. Kochen am Rückflußkühler; weiße Nädelchen, F. gegen 245° unter Aufschäumen, sll. in W. mit schwach alkal. Rk., unl. in A. u. Ä. Reagiert mit Benzaldehyd nach dem Ansäuern der wss. Lsg. mit Essigsäure wie das Diammoniumsalz. Spaltet auf Zusatz von Mineralsäure Hydrazin ab. — *5-Oxytriazol-1-acethydrazid-Silber*, $C_4H_6O_2N_5Ag$, B. aus der wss. Lsg. des Diammoniumsalzes oder der mit Eg. angesäuerten Lsg. des K-Salzes oder der wss. Lsg. des freien Oxytriazolacethydrazids + $AgNO_3$-Lsg.; weißer, amorpher Körper, färbt sich von 150° an dunkler u. verpufft, ohne zu schm., gegen 200°; unl. in W., A., Ä., färbt sich am Licht hellrötlich, schwärzt sich beim Erwärmen mit W.; die ammoniakal. Lsg. wird schon in der Kälte langsam reduziert; ll. in verd. HNO_3; verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

5-Oxytriazol-1-essigsäure, B. durch Kochen von Diazoacetylglycinester mit $^4/_1$-n. KOH und Zusatz von konz. HCl. Diammoniumsalz, $C_4H_{13}O_3N_7$ = $C_2HN_3(ON_2H_5)\cdot CH_2COO\cdot N_2H_5$, B. aus der freien S. in absol. A. u. Hydrazinhydrat; rötlichweiße, prismatische Nadeln, aus W. + A., F. 172°; sll. in W. mit ganz schwach alkal.

Rk., unl. in sonstigen Lösungsmitteln. Gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd 2 Mol. Benzalazin u. 1 Mol. Oxytriazolessigsäure. Gibt in wss. Lsg. mit 10%ig. $AgNO_3$ das Ag-Salz. — *5-Oxytriazol-1-acethydrazid*, $C_4H_7O_2N_5$ (III.), B. aus Oxytriazolacethydrazid-Silber durch Einleiten von H_2S in seine wss. Suspension; farblose, rechteckige Täfelchen, aus h. W., F. 147°, enthält 1 Mol. Krystallwasser; anisotrop; mäßig l. in k., ll. in h. W.; wl. in w. A., Ä., Aceton; die wss. Lsg. reagiert sauer und entwickelt bei anhaltendem Kochen Gas. Salzsaures Salz, $C_4H_8O_2N_5Cl$ = $C_2HN_3(OH)\cdot CH_2CO\cdot NHNH_2$, HCl, B. aus dem Hydrazid in h. A. u. W. u. HCl-Gas in Ä.; weißes, amorphes Pulver, F. 174° (Zers.); sll. in W., fast unl. in A. u. Ä. — *Benzal-5-oxytriazol-1-acethydrazid*, $C_{11}H_{11}O_2N_5$, B. aus dem freien Hydrazid oder dem Diammonium- u. K-Salz (s. o.); weißes, amorphes Pulver, F. 190° unter Aufschäumen; unl. in W. und Ä., mäßig l. in k., leichter in w. A. — *Aceton-5-oxytriazol-1-acethydrazon*, $C_7H_{11}O_2N_5$ = $C_2HN_3(OH)\cdot CH_2CO\cdot NHN:C(CH_3)_2$, B. aus Oxytriazolacethydrazid mit Aceton bei Siedetemp.; strahlig-krystallinische Masse, F. 155—160°; sll. in k. W., wl. in k. A., l. beim Aufkochen, wobei sich nach dem Erkalten das nicht ganz reine freie Hydrazid ausscheidet, fast unl. in Ä. u. Aceton.

Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf das 5-Oxytriazol-1-acethydrazid in wss. Lsg. färbt sich die Fl. allmählich violett, wobei offenbar das Na-Salz des *4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetazids* (IV.) entsteht; durch Zusatz von Essigsäure wird die Rk. vervollständigt. Beim Schütteln mit Ä. färbt sich dieser intensiv gelb u. hinterläßt beim Verdunsten ein gelbes Öl, das mit $AgNO_3$ ein grünes Ag-Salz gibt und wohl das freie Nitrosooxytriazolacetazid darstellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 862—80. 9/4. [11/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

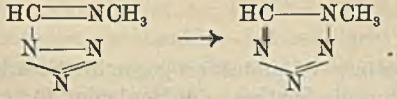
F. Carlo Palazzo, *Über die Kondensation von Stickstoffwasserstoffsäure mit Knallsäure.* I. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 545; Gazz. chim. ital. **39**. II. 249; C. **1907**. II. 135; **1909**. II. 1984.) Bei Einw. von Carbyloxim auf Stickstoffwasserstoffsäure entsteht statt des erwarteten Triazoformoxims das isomere *N-Oxytetrazol* gemäß der Gleichung:



Zur Darst. des Tetrazols wurde aus einer Lsg. von 20 g mit Schwefelsäure angesäuertem NaN_3 N_3H gewonnen, dieses destilliert u. zu etwa 50 ccm des Destillats bei —12° auf einmal eine auf dieselbe Temp. abgekühlte Lsg. von Natriumfulminat (40—45 ccm, bereitet aus 20 g reinem Knallquecksilber) zugefügt. Die so erhaltene *Verb.*, weiße Nadeln, der Zus. CH_2ON_4, F. 145° unter Zers. u Entflammung, ll. in. Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester, wl. in Ä., fast unl. in Bzl. und CS_2, entspricht in Eigenschaften u. Verhalten den N-Oxytetrazolen. In wss. Lsg. gibt die Verb. mit $FeCl_3$ eine schwache rotbraune Färbung; in stark alkal. Lsg. tritt beim Erwärmen eine lebhafte N-Entw. ein, wobei etwa die Hälfte des vorhandenen N als solcher, die andere Hälfte als NH_3 abgespalten wird. Dieselbe Zers. tritt beim 4-stdg. Erhitzen der Verb. im Einschmelzrohr mit rauchender HCl bei 190 bis 205° ein. Bei der Spaltung mit konz. H_2SO_4 bei niedrigerer Temp. wurde unter anderen Prodd. auch Hydroxylamin beobachtet. — Neben dem beschriebenen Oxytetrazol entsteht bei der Einw. von N_3H auf Knallsäure noch anscheinend ein isomeres Tetrazol, über das noch Mitteilungen folgen sollen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 218—22. 20/2. Rom. Chem.-Pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

E. Oliveri-Mandalà, *Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf das Methylcarbylamin. Synthesen von Homologen des Tetrazols.* Bei der Rk. zwischen N_3H und

Methylcarbylamin entsteht wohl zunächst ein *Additionsprod.* $N_3H \cdot CNCH_3$, alsbald aber tritt eine intramolekulare Kondensation unter B. des *Tetrazols* ein, nach dem

Schema: 

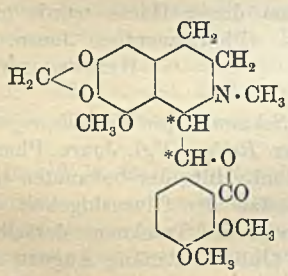
Man läßt allmählich Methylcarbylamin auf wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure, mit dem gleichen Volumen absoluten Ä. verd., zutropfen u. erhitzt noch etwa $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade. Das bei der Dest. unter vermindertem Druck zurückbleibende hellgelbe Öl erstarrt bald zu Krystallen der Zus. $C_2H_4N_4$, harte Prismen, F. 36—37°, ll. in W. u. A., unl. in k., wl. in w. Ä., Mol.-Gew. gefunden kryoskop. in Bzl. 99, berechnet 84. Liefert beim Kochen mit konz. Alkalien N, NH_3 und Methylamin, nach der Gleichung: $C_2H_4N_4 + H_2O = N_2 + CH_3NH_2 + NH_3 + CO_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 228—31. 20/2. Palermo. K. Chem. Inst.)

ROTH-Cöthen.

C. Reichard, *Über die Entwicklung flüchtiger Riechstoffe aus den Lösungen der Morphinsalze.* Beim Erwärmen einer ca. 5%ig. Lsg. von salzsaurem Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$, auf dem Wasserbade auf ca. 30—40° nehmen die entstehenden Dämpfe einen spezifischen Geruch an, der entfernt mit einem äußerst schwachen Moschusgeruch zu vergleichen ist. Die Ursache ist vielleicht in der Verflüchtigung sehr kleiner Mengen des Morphinsalzes mit Wasserdämpfen zu suchen. Bei der Reinbase tritt der Geruch nicht auf. — *Phenanthren* besitzt schon ohne weitere Operationen einen starken Eigengeruch, der beim Schmelzen bei 90° u. Zugabe von W. verstärkt wird; *Phenanthrenchinon* riecht weder an sich, noch bei Behandlung mit h. Wasserdämpfen. (Pharm. Zentralhalle **51**. 128—30. 17/2.)

BUSCH.

Paul Rabe und **Andrew Mc Millan**, *Zur Kenntnis des Gnoskopins (racemischen Narkotins).* Aus ihren im nachstehenden mitgeteilten Verss. schließen Vff., daß das Gnoskopin als rac. Narkotin aufzufassen ist. Da das Narkotin (siehe nebenstehend) zwei asymm. C-Atome enthält, sind vier optisch aktive u. zwei racemische Formen möglich; welche im linksdrehenden Narkotin und in dem optisch inaktiven Gnoskopin vorliegt, bleibt vorläufig unentschieden. Wahrscheinlich entsteht letzteres erst bei der Aufarbeitung des Opiums durch Racemisierung aus Narkotin.



Gnoskopin, $C_{22}H_{23}O_7N$, B. aus Narkotin in absol. A. im Rohr bei 175° (6 Stdn.) oder durch Kochen in verd. A. am Rückflußkühler (8 Tage), wobei aus 50 g 8,5 g Gnoskopin, 3,0 g Nornarcein, 1,8 g Mekonin und 2,0 g Kotarnin erhalten werden; aus Chlf.-A., F. 232—233°, swl. in A., wl. in Bzl., ll. in h. Chlf.; verhält sich SS. u. Alkalien gegenüber wie das Narkotin. $C_{22}H_{23}O_7N \cdot HCl$: Nadeln, F. 238° (Zers.), erleidet beim Übergießen mit W. fast momentan Hydrolyse; Pikrat: F. 185°; Pikrolonat: F. 232° (Zers.); Jodmethylat: F. ca. 168° (Zers.). Die Spaltungen des Gnoskopins verlaufen in ganz der gleichen Weise wie die des Narkotins (Literatur vgl. im Original). Bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,4) bei 50° liefern beide *Kotarnin*, beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 140° *Hydrokotarnin* u. *Mekonin*. — *Narkotinmethylbromcamphersulfonat*, $C_{33}H_{40}O_{11}NBrS$, B. aus Narkotinjodmethylat und bromcamphersulfosaurem Silber in wss.-alkoh. Lsg.; farblose Nädelchen, F. ca. 231° (Zers.); swl. in W.; $[\alpha]_D^{23} = +101{,}0°$ (in absol. A., C = 2,515). — *Gnoskopinmethylbromcamphersulfonat*, $C_{33}H_{40}O_{11}NBrS$, ließ sich durch Abkühlen seiner übersättigten wss. Lsg. in zwei Fraktionen von

verschiedenem Drehungsvermögen zerlegen; die Drehungsrichtung ist die nämliche wie bei dem Salz aus Narkotin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 800—4. 9/4. [14/3.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

E. Léger, *Zur Synthese des Hordenins.* Vf. protestiert gegen die Nichtbeachtung seiner Bitte durch BARGER (S. 660), ihm die Synthese des Hordenins für einige Zeit zu überlassen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 172—73. 5/3.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Werner Magnus und **Hans Friedenthal**, *Verhalten sich die somatischen und Geschlechtszellen der Pflanzen serobiologisch wie artfremde Zellen?* (Vgl. auch DUNBAR, S. 1150.) Die männlichen Geschlechtszellen der höheren Pflanzen (Pollen) verhalten sich zu den somatischen Zellen der gleichen Art als artverwandte Zellen. Pflanzenpollenimmunserum aus lebenden Pollenkörnern gibt im homologen eiweißhaltigen Pollenextrakt Präcipitine. Beim langsamen Trocknen, resp. Absterben der Pflanzenzellen werden die präcipitablen Eiweißsubstanzen der Zelle stark geschädigt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Teil. **4**. 505—8. 19/2. [24/3.].) PROSKAUER.

H. C. Prinsen Geerligs, *Über den Zusammenhang zwischen Kali- und Zuckergehalt des Zuckerrohres.* 891 Muster Zuckerrohrsaft aus allen Teilen Javas sind auf ihren K- und Zuckergehalt untersucht worden. In vielen Fällen ging hoher Zuckergehalt parallel mit niedrigem K-Gehalt; doch ergaben sich so viele Ausnahmen von dieser Regel, daß man keine allgemeinen Schlüsse ziehen kann. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie **1910**. 309—18. Sep. vom Vf.) HENLE.

H. N. Ridley, *Der giftige Bestandteil von Rhus* (vgl. WARREN, S. 37). Vf. weist auf die *giftigen Harze der Anacardiaceen* Gluta, Mangifera und Melanorrhaea hin und beschreibt ihre Wrkg. Durch das Studium dieser Harze würde man voraussichtlich Näheres über die Rhusgifte erfahren. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 360. 19/3. Singapore.) HEIDUSCHKA.

Em. Bourquelot und **J. Vintilesco**, *Über die Schwankungen des Oleuropeingehaltes in der Olive von ihrem Erscheinen bis zu ihrer Reife.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 303; C. **1909**. I. 376.) Vff. haben mit Hilfe der bekannten biochemischen Methode von BOURQUELOT festgestellt, daß der Glucosidgehalt der Olive mit dem Fortschreiten ihrer Entw. und während des Trocknens derselben abnimmt, daß derselbe vor dem Erhärten des Kernes (Juli bis Anfang August) am größten ist, daß etwa ein Drittel des Glucosids während des Trocknens der Oliven verschwindet, und daß die Oliven des Handels keine Spur von Glucosid mehr enthalten. Die Rückkehr der Drehung nach Rechts unter dem Einfluß des Emulsins entspricht nach den neueren Beststt. pro Grad 0,35—0,38 g Glucose. Die Best. der reduzierenden Zucker mittels FEHLINGscher Lsg. liefert nach der gewöhnlichen Methode infolge der Ggw. einer Phenolverb., welche die blaue Färbung in Grüngelb verwandelt, zu hohe Werte, es muß daher die Methode von MOHR-BERTRAND benutzt werden. — Vff. haben außerdem den bei der Spaltung des Oleuropeins unter dem Einfluß von Emulsin oder verd. H_2SO_4 entstehenden Zucker als d-Glucose identifiziert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 292—96. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Maurice Holderer, *Über die Filtration der Enzyme.* (Vgl. S. 1151.) In einer Phenolphthalein gegenüber neutralen Rk. passieren, wie Vf. l. c. gezeigt hat, die

Enzyme des Aspergillus niger und des Malzes das Porzellanfilter, während sie in einer Methylorange gegenüber neutralen Rk. von diesem Filter zurückgehalten werden. Das Gleiche ist der Fall bei der *Schweinekatalase*, dem *Pepsin* und dem gefällten *Emulsin* der Mandeln. Indessen geht das Pepsin, welches in einer Methylorange gegenüber neutralen Rk. nicht filtriert, sehr glatt durch das Porzellanfilter hindurch, wenn man dieser neutralen Lsg. Neutralsalze oder 2‰ HCl zusetzt. Ebenso filtriert das nicht gefällte Emulsin der Mandeln sehr gut, ganz abgesehen von der Rk., wenn man zuvor die Caseine der Mandelmilch dadurch entfernt, daß man dieselbe bis zur neutralen Rk. in Ggw. von Methylorange mit Essigsäure versetzt. Es ist also nicht allein die Rk. des Milieus, welche einen Einfluß auf die Filtration der Enzyme ausübt, sondern in gewissen Fällen spielt hierbei auch der mehr oder weniger vollkommene Lösungszustand der die Enzyme begleitenden Substanzen eine Rolle. Im allgemeinen wird man durch Alkalisieren die Auflösung und Filtration der Enzyme begünstigen, doch kann man in gewissen Fällen das gleiche Resultat auch durch Zusatz von Neutralsalzen oder SS. erreichen. Das äußere Aussehen einer Lsg. ist häufig ein Anzeichen für die Filtrierbarkeit eines Enzyms, jedoch nicht in allen Fällen. So ist eine mit 1% Essigsäure angesäuerte 24-stdge. Maceration von Aspergillus niger sehr klar, passiert aber die Porzellanfilter nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 790—92. [21/3.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Abderhalden und **Hans Pringsheim**, *Beitrag zur Technik des Nachweises nitrocellulärer Fermente.* Die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **59**. 249; C. **1909**. I. 1767) auf ihr peptolytisches Verhalten untersuchten 14 Pilze geben zum großen Teil Preßsäfte, die keine Einw. auf Glycyl-l-tyrosin u. auf dl-Leucylglycin zeigten. Positive Resultate geben nur die Preßsäfte von Aspergillus Wentii, Fusarium vasinfectum u. Sclerotina sclerotinorum. Bei Verwendung von Seidenpepton wurde in den meisten Fällen Spaltung erzielt. Nur in 5 Fällen blieb die Peptolyse aus. Auf WITTE-Pepton gezüchtete Pilze (Penicillium glaucum, Mucor javanicus) spalteten das Seidenpepton. — In mehreren Fällen erwiesen sich die Preßsäfte inaktiv, während der Preßrückstand — Kieselgur, zerriebenes Gewebe — Seidenpeptonlsg. unter Tyrosinabscheidung spaltete. Das Verhalten von Preßsäften allein ist deshalb kein entscheidendes Kriterium beim Nachweis intracellulärer Fermente. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 180—84. 21/3. [15/2.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule u. chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

David M. Balch, *Über die Chemie gewisser Algen der pacifischen Küste.* Vf. führt nach kurzer Beschreibung einiger der bedeutendsten an der Westküste Nordamerikas sich findenden Algen Nereocystis gigantea (Pelagophycus Porra Setchell), Nereocystis Leutkeana und Macrocystis pyrifera nach Fundort, Aussehen etc. zahlreiche Analysen der anorganischen Bestandteile jeder dieser Algen in verschiedenen Stadien ihrer Entw. an. Die Asche dieser Algen erweist sich als ungemein reich an KCl, so daß dieses Salz schon beim Trocknen der Algen zum Teil auswittert (das im Seewasser in überwiegender Menge vorhandene NaCl wird also von den Algen in weit geringerem Maße assimiliert, als das darin nur in geringen Mengen enthaltene KCl). Dann folgt eine Erörterung über den wirtschaftlichen Wert gewisser dieser gigantischen Laminariaceen, sowie über Maßnahmen zur Ausbeutung dieser Meeresschätze u. Nutzbarmachung ihrer Prodd. für die Zwecke des Handels. Auch die Verwendung der getrockneten Algen (Kelp) an Stelle von Holz als Material zur trockenen Dest. wird erwogen, und schließlich bespricht Vf. Vor- u. Nachteile der Kaligewinnung aus diesem im Überflusse vorhandenen und unausgesetzt sich erneuernden Ausgangsmaterial. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 777—87. Dezember. [13/9.] 1909. Coronado Beach, Calif.) HELLE.

Henri Micheels, *Wirkung des galvanischen Stromes auf die Keimung.* Vf. berichtet in Fortsetzung seiner Verss. (S. 666) ausführlich über eine große Anzahl Versuchsreihen, aus denen hervorgeht, daß die Wrkg. des Stromes auf keimende Körner nicht den elektrischen Ladungen der Ionen zuzuschreiben ist, sondern den durch den Durchgang des Stromes veranlaßten kathodischen und anodischen Veränderungen in den Lsgg. der wss. Elektrolyse. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1910**. 51—101. 15/3. [8/1.*], Lüttich. Physik. Inst. d. Univ.) LOB.

G. André, *Über die Entwicklung einer Zwiebelpflanze; Schwankungen des Gehaltes an Stickstoff und Mineralsubstanz.* (Forts. von S. 1536.) Vf. ergänzt seine ersten Angaben über diesen Gegenstand und berichtet über die Schwankungen des Gehaltes der ober- und unterirdischen Teile der *Speisezwiebel* an Gesamtasche, Gesamt-N, H_3PO_4, CaO, MgO u. K_2O im Verlaufe der Vegetation. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Zwiebel beteiligt sich anfänglich etwas an der mineralischen und organischen Ernährung des oberirdischen Teiles der Pflanze. Am 27. Mai, das ist ca. 6 Wochen nach dem Setzen der Zwiebeln, sind diese Verluste bereits teilweise durch eine aus dem Boden stammende Substanzzunahme ausgeglichen. Von diesem Zeitpunkte ab beobachtet man eine regelmäßige Zunahme der gesamten Mineralstoffe in den ober- u. unterirdischen Teilen. Letztere erhalten die Mineralstoffe direkt aus dem Boden, doch steigen dieselben größtenteils zuerst in die oberirdischen Teile der Pflanze, wo sie verarbeitet werden, um dann in die Zwiebel zurückzuwandern. Gleich nach der Blütezeit hört diese Wanderung von oben nach unten für alle festen Bestandteile und für den N fast vollständig auf, so daß in dieser Entwicklungsperiode die mineralischen und organischen Reservestoffe des Schaftes gegen die Samen zu transportiert werden, und die Ernährung der Zwiebel völlig zum Stillstand kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 713—15. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

L. Ravaz, *Untersuchungen über den gegenseitigen spezifischen Einfluß des Wildlings und Pfropfreises beim Weinstock.* Vf. hat einen Concordwildling auf eine Aramonrebe gepfropft und 7 Jahre lang die Blätter des Wildlings, sowie die Trauben des Pfropfreises gleich bei ihrem Erscheinen entfernt. Die Trauben des Wildlings wurden also ausschließlich von den Blättern des Pfropfreises ernährt. Jedes Jahr erwiesen sich die Trauben des Aramonwildlings als identisch in Form, Farbe und Geschmack mit den Trauben einer wurzelechten Aramonrebe. Auch beim Pfropfen von Arten mit weißen Trauben auf Gamayarten mit stark gefärbten Trauben beobachtete Vf. unter den gleichen Versuchsbedingungen keine wesentlichen und dauernden Veränderungen. Der Farbstoff und das Aroma der Trauben stammt also nicht aus den Blättern, sondern wird von ersteren selbst erzeugt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 712. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

Ernst J. Lesser, *Chemische Prozesse der Regenwürmer. IV. Der Gaswechsel der Regenwürmer in der Erholung nach vorausgegangener Anoxybiose.* Durch Respirationsverss. wurde nach dem REIGNAULT-REISETschen Prinzip festgestellt, daß der respiratorische Quotient beim Regenwurm (Hungertier, während der ersten 9. Hungertage) in der Erholung nach vorausgegangener Anoxybiose erhöht ist gegenüber dem normalen. Es findet mithin in der Erholung eine völlige Verbrennung der früher als Hauptprod. der Anoxybiose gefundenen Fettsäure nicht statt. (Ztschr. f. Biologie **54**. 1—17. 2/4. Halle a. S. Physiolog. Inst.) RONA.

Doyon, *Bildung einer antikoagulierenden Substanz in der Leber unter dem Einfluß eines Alkaloides.* Wird *Atropin* in eine Mesenterialvene oder in den Gallen-

gang eines Hundes injiziert, so wird das Blut unkoagulierbar. In vitro und nach Injektion in eine Vene der Hauptzirkulation ist das Atropin ohne Wrkg. auf das Blut. Der Einfluß der Leber wird ersichtlich bei einem Transfusionsvers., wo die Leber eines vollständig entbluteten Hundes mit dem von der Carotis eines normalen Hundes entnommenen Blut durchströmt wird. Erhält der normale Hund eine Atropininjektion (10 ccm 10%ig. Lsg.) in die Jugularis, so koaguliert das der Leber entströmende Blut nicht, während das vor der Transfusion entnommene Blut normalerweise koaguliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 348—50. [7/2.*].)
GUGGENHEIM.

J. Chevalier, *Über die Bestandteile des Petersilienöles.* (Vgl. LUTZ, S. 1275.) Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß in letzter Zeit Isomyristicin und Apiolbutter enthaltende Gemische als krystallinisches Apiol verkauft worden sind. Andererseits hat Vf. vor kurzem das Wasserfenchelöl und das in diesem enthaltene Apiol auf ihre pharmakodynamischen Wrkgg. hin untersucht. Aus diesen und früheren Experimentalunterss. geht hervor, daß die pharmakodynamische Wrkg. der verschiedenen Apiole u. Myristicine miteinander identisch u. nur in bezug auf ihre Intensität in geringem Maße verschieden ist. Alle diese Verbb. sind energische Erreger der motorischen Nerven. Das *Myristicin* ist weniger wirksam u. weniger giftig, als die Apiole, andererseits zeigen Isoapiol u. Isomyristicin weniger giftige Eigenschaften, als die isomeren Allylverbb. Auch das fl. *Apiol* des Wasserfenchelöles ist weniger giftig, als das krystallinische Apiol. Das letztere Apiol, welches schwer zu beschaffen ist, besitzt keine Vorteile vor den gut rektifizierten und von der Petersilienbutter befreiten Petersilienölen. Diese Butter besteht fast ausschließlich aus Apiin und kann Hämaturie erzeugen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 128—31. März.)
DÜSTERBEHN.

Adolf Oswald, *Über den Abbau des Dijodtyrosins im tierischen Organismus.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 399; C. **1909**. II. 2026.) Von 5,866 g als *Dijod-l-tyrosin* an ein Kaninchen verabreichtes Jod wurden 5,2427 g im Harn, 0,1769 g und 0,1769 g im Kot ausgeschieden. Vom Harn-J sind 40—45% anorganisch, 7% finden sich als Dijod-l-tyrosin, daneben wurden nachgewiesen: eine bei 75° schm. Verb., Nadeln, l. in A., Aceton, Essigäther; eine Substanz vom F. 95°. Nadeln, l. in A. und Aceton; eine in Ä. l., leicht zersetzliche Substanz und eine in weißen Schuppen krystallisierende, lichtunbeständige, phenolartige Verb. Die Ausscheidung des anorganischen Jods war nach 7 Tagen beendet, während die des organischen noch andauerte. Das Jod des Kots ist an eine eiweißartige Substanz gebunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 141—56. 21/3. [30/1.] Zürich. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Euler und **Beth af Ugglas**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme.* 1. Mitteilung. Das Bestehen einer optimalen H-Ionenkonzentration für die Wrkg. hydrolysierender Fermente veranlaßte die Vff. zu Verss. für die *Stabilität der Fermente* eine optimale H-Ionenkonzentration aufzusuchen. Wird die Enzyminaktivierung als monomolekulare Rk. aufgefaßt, so ist $k_E = \frac{1}{t} \ln \frac{E}{E-y}$, wo E die anfängliche Enzymkonzentration u. y die Enzymkonzentration zurzeit t bedeutet. Die Konstante k_E, die *Inaktivierungskonstante* ist das exakte Maß für die Stabilität der Enzyme, und wenn man statt den Enzymkonzentrationen vor u. nach der Rk. die ihnen proportionalen Inversionsgeschwindig-

keiten k_0 u. k_1 setzt, so ist $k_E = \frac{1}{t} \ln \frac{k_0}{k_1}$. Zur Messung der Inaktivierungskonstante k_E hält man die Lsg. der *Invertase* (wss. Hefeextrakt) während gewisser Zeit auf der zu untersuchenden Temp., kühlt dann ab und verwendet sowohl den nicht erwärmten Saft als die höheren Tempp. ausgesetzt gewesenen Säften in vergleichbarer Form als Katalysatoren. Als Resultat der Verss. ergab sich, daß Invertase im Hefeextrakt für $H^{\cdot}$-Konzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-4} nur sehr wenig empfindlich ist. $H^{\cdot}$-Konzentrationen von 10^{-3} vermindern schon die Stabilität, und Konzentrationen von 10^{-2} inaktivieren die Invertase schon bei 50° sehr rasch.

Außerordentlich empfindlich ist die Invertase gegen OH-Ionen. Schon OH-Konzentration von 10^{-6} rufen bei 50° fast dauernde Inaktivierung hervor. Dieses Verhalten von $H^{\cdot}$ u. OH-Ionen weist auf ein analoges Verhalten der Mutirotation bei den mutirotierenden Zuckern. In der Erwägung, daß die Inaktivierung der Enzyme ebenfalls eine der Umwandlung von α-Glucose entsprechende sterische Umwandlung sein könnte, wurde der *Temperaturkoeffizient A des Rotationsrückganges bei der reinen Glucose* mit dem *Temperaturkoeffizient A_1 der Inaktivierungskonstante k_E der Invertase* verglichen. Der Koeffizient $A = 17340$ u. ist ca. viermal kleiner als die Konstante $A_1 = 72000$.

Im 2. Teil der Arbeit wurde der *Einfluß der Temp. auf die Rohrzuckerspaltung durch Invertase untersucht.* Während die Inversion mit Mineralsäuren einen Temperaturkoeffizienten $A = 25600$ besitzt, ist der *Temperaturkoeffizient der enzymatischen Rohrzuckerspaltung* viel kleiner. Zwischen 0 u. 20° ist $A = 11000 \pm 200$ für Lsgg., deren $H^{\cdot}$-Konzentrationen etwa 10^{-6} bis 10^{-4} betragen. Mit steigender Temp. scheint A abzunehmen. Die für die Inversion optimalen Ionenkonzentrationen sind zugleich für die Stabilität der Invertase am günstigsten. Die günstige Wrkg. des Säurezusatzes beruht vielleicht auf einer Salzbildung mit der als Base fungierenden Invertase oder in einer Entbindung des als freie S. wirksamen Enzyms aus einer salzartigen Verb., als welche sie im neutralen Hefenextrakt vorkommt. Nach letzterer Erklärung wäre die optimale $H^{\cdot}$-Konzentration diejenige $H^{\cdot}$-Menge, welche die Invertase selbst zu bilden imstande ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 124—40. 21/3. [31/1.].) GUGGENHEIM.

L. Lindet, *Über die Rolle der Hefe in der Bäckerei.* Vf. hat die Verschlechterung und Verjüngung des Sauerteigs, sowie die Bedingungen für seine Aufbewahrung, insbesondere den Einfluß der Dichtigkeit des Sauerteigs, der Temp. u. Lüftung studiert und seine Ansicht über die Arbeit der Hefe in der Bäckerei wie folgt zusammengefaßt. Man knetet das Mehl entweder mit dem W., in welchem man Preßhefe verteilt hat, oder mit einem dünnen, mit Hefe versetzten Teig, dem sog. Vorteig (pouliche), welchen man vorher hat gären lassen. Die Menge der zugesetzten Hefe entspricht 4—6‰ vom Teig, und in dieser großen Masse kann sich die Hefe nicht mehr vermehren. Nach 18 Stdn. hatte sich die in Mengen von 1, 2, 4 u. 8‰ zugesetzte Hefe im Verhältnis von 8,4, 6,4, 3,7, bezw. 1,8 durch Sprossung vermehrt. Wenn zuviel Hefe vorhanden ist, so vermehren sich die Kügelchen nicht nur nicht, sondern sie nehmen sogar ab. Ist nur wenig Hefe vorhanden, so vermehren sich die Kügelchen, und die Hefe verteilt sich von selbst in dem Teig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 802—4. [21/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Trillat und **Sauton**, *Einfluß der verdorbenen Luft auf die Lebensfähigkeit der Mikroben.* (Forts. von S. 117.) Im weiteren Verlauf ihrer Arbeit haben Vff. den Einfluß der durch Beimengungen fauliger Gase verunreinigten Luft auf *Diphtherie-, Pest-* u. *Typhusbakterien* studiert. Als Quelle der verdorbenen Luft diente eine mit Bacillus vulgaris versetzte Bouillon. Es ergab sich, daß die genannten

Mikroben, welche der verdorbenen Luft ausgesetzt worden waren, sich nicht nur bei den darauf folgenden Kulturverss. schneller zu entwickeln vermochten, sondern auch, wenn sie zuvor entsprechend geschwächt worden waren, durch die Behandlung mit der fauligen Luft ihre Lebensfähigkeit länger behielten, als die Kontrollmikroben. Der Einfluß des Gases schwankt mit der Natur der Mikrobe u. bei ein und derselben Mikrobe auch mit der Natur des Gases. Immerhin scheint die erwähnte Wrkg. der fauligen Gase eine sehr allgemeine zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 743—46. [14/3.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. F. Weinland, *Über einen beträchtlichen Zinkgehalt eines Leitungswassers.* Zur *Best. des Zn* wurden 10, bezw. 20 l W. nach dem Ansäuern mit HCl verdampft, SiO_2 unl. gemacht und das Filtrat vom Unlöslichen mit NH_3 u. Schwefelammonium gefällt. Der Nd. wurde in verd. HCl gel., die Lsg. mit HNO_3 oxydiert und Fe und Al als basische Acetate gefällt. Aus dem Filtrate wurde das Zn zunächst mit H_2S aus essigsaurer Lsg. und nach dem Lösen in HCl mit Na_2CO_3 gefällt. Es wurden gefunden im W. des Laboratoriums in 10 l: 0,0540 g Zn, und $1^1/_2$ Jahr später in 20 l: 0,0960 g Zn. Das Leitungswasser ist Grundwasser des Neckars, besitzt hohen Härtegrad und viel Gips und Chlor, ist aber sonst normal. Das Leitungsnetz in den Häusern Tübingens besteht allgemein aus verzinkten Eisenröhren. Das W. tritt mit nur ganz geringen Spuren Zn in das Laboratorium ein und nimmt aus den verzinkten Eisenröhren des Leitungsnetzes rasch Zn auf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 362—63. 1/4. [28/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) RÜHLE.

L. Moreau und **E. Vinet**, *Das Bleiarseniat im Weinbau.* Die Unters. hatte den Zweck, nachzuweisen, wieviel Bleiarseniat nach ein- oder zweimaliger Behandlung der Trauben mit diesem Insektenvertilgungsmittel auf denselben zurückbleibt, wieviel von diesem Bleiarseniat während der Vegetation entfernt wird, und wieviel von diesem Gift sich in der Weinhefe u. im Wein noch wieder findet. Die Brühe, welche zu den Verss. benutzt wurde, enthielt 600 g Bleiarseniat pro hl. Die Ergebnisse waren folgende: Die auf den Trauben nach der erwähnten Behandlung zurückbleibende Bleiarseniatmenge ist im Verhältnis zum Gewicht der Ende Mai erst 1—2 g schweren Trauben hoch. Ein Teil dieses Arseniats wird im Laufe der Vegetation entfernt. 3—4 Wochen vor der Lese fanden sich auf 1 kg Trauben noch 1,68 mg Bleiarseniat. Da sich etwas von diesem Gift auch in der Weinhefe findet, muß noch bei der Lese etwas Bleiarseniat auf den Trauben haften. Im Wein fand sich dagegen keine Spur von Bleiarseniat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 787—90. [21/3.*].) DÜSTERBEHN.

Fonzes-Diacon, *Das Urotropin, ein unerlaubtes Entschweflungsmittel für den Wein.* Der Vf. bespricht die Bindung von schwefliger Säure durch Form- und Acetaldehyd und durch die Zuckerarten (Glucose und Lävulose) und die Gärung von Mosten in Ggw. von Urotropin (*Hexamethylentetramin*). Aus den letzteren Verss. geht hervor, daß Urotropin als Entschweflungsmittel für Moste verwendet werden kann, denn ein geringer Überschuß davon hindert ihre Gärung nicht; aber da das im Urotropin enthaltene Ammoniak durch die Gärung nur unvollständig zers. wird, ist bei so behandelten Weinen der Gehalt von NH_3 viel höher als in den korrespondierenden gewöhnlichen Weinen. — 1 g *Hexamethylentetramin*, $C_6H_{12}N_4$, fixiert etwa 2,7 g SO_2. — Zum Nachweis des Urotropins in halb-

vergorenen Weinen ist die von ROUJLLARD u. GOUJON (S. 1160) vorgeschlagene Methode der Anwendung von Rosanilinbisulfit nicht brauchbar, da die Färbung nicht nur von Formaldehyd gegeben wird; besser nimmt man seine Zuflucht zur Rk. von TRILLAT, der Färbung von Formaldehyd mit reinem Dimethylanilin und PbO_2 oder besser noch, wie oben angegeben, zur Best. des NH_3 oder zur Kombination der beiden. Oder man prüft die Gesamt-SO_2 $^1/_4$ Stde. nach dem Zusammenbringen mit KOH und nach 4—5 Stdn. nochmals; die Größe der Differenz in den Beststt. gibt ebenfalls einen Anhalt für die Anwendung von Urotropin. Volle, milde u. trockne Weine gaben im Destillat die Rk. mit Rosanilinbisulfit, auch ohne daß sie mit Urotropin behandelt worden waren, infolge des Gehalts an Acetaldehyd; auch hier ist die Kombination der eben erwähnten drei Methoden anzuwenden. (Ann. des Falsifications **3**. 100—6. März. Univ. Montpellier.) BLOCH.

Bonis, *Über eine praktische Methode zum Nachweis von Urotropin (Hexamethylentetramin) im Wein.* (Vgl. ROUILLARD, GOUJON, S. 1160.) Der Vf. bespricht die in Frankreich zu diesem Zwecke vorgeschriebenen Methoden u. den Einfluß der Menge der H_2SO_4 auf die Färbung von Rosanilinbisulfit mit Acetaldehyd u. Formaldehyd. Eine Lsg. von Acetaldehyd mit Rosanilinbisulfit, die im Verhältnis von 1 : 5 Vol. mit H_2SO_4 versetzt ist, gibt keine Färbung oder kaum eine bläuliche Färbung, die nach 2 Stdn. verschwindet, eine Lsg. von Formaldehyd, selbst nur in 10 mg pro Liter, gibt unter diesen Bedingungen eine sehr deutlich violette Färbung, die sich allmählich vermehrt und 8 Tage bestehen bleibt. Man muß zur Gewißheit des Vorhandenseins von Formaldehyd diese Mengenverhältnisse anwenden u. 12 Stdn. warten. — Zum Nachweis von Urotropin ist die Methode von FONZES-DIACON (vgl. vorst. Ref.) der Best. des NH_3 in den meisten Fällen nicht genügend, wird es aber in Verbindung mit der Best. des Formaldehyds, für welche die Methode von TRILLAT wohl als die beste erscheint. (Ann. des Falsifications **3**. 106—12. März. Lab. Centrale Serv. Répr. Fraudes.) BLOCH.

Eug. Collin, *Mikroskopische Untersuchung der Schokoladen und Kakaopulver.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 295; C. **1908**. II. 1472.) Vf. hat sein altes, etwas zeitraubendes Verf. dadurch wesentlich verbessert und vereinfacht, daß er jetzt das Unlösliche von 3 g entfettetem Kakao oder entfetteter Schokolade in W. verrührt, die M. auf ein Seidensieb Nr. 240 gibt und sie dort wiederholt durch einen dünnen Strahl W. so lange auswäscht, bis nichts mehr durch das Sieb hindurchgeht. Man untersucht darauf sowohl den vom Sieb zurückgehaltenen Anteil, als auch denjenigen, welcher das Sieb zusammen mit dem W. passiert hat, u. Mk. Das durch das Sieb hindurchgegangene Pulver besteht fast ausschließlich aus Kakaostärke und schwach gefärbter Eiweißsubstanz, vermischt mit wenigen, relativ dünnen, stark gefärbten Bruchstücken. Verteilt man den auf dem Sieb zurückgebliebenen Anteil in W., so fallen zuerst die schweren Bruchstücke der Kakaokeime zu Boden. Man hellt am besten vorher in der l. c. angegebenen Weise auf und unterwirft die M. sodann der mkr. Unters. 3 Figg. im Text geben mkr. Bilder des durch das Seidensieb hindurchgegangenen Anteils von Schokolade, sowie der durch das Sieb zurückgehaltenen Kakaoschalen und Kakaokeime wieder. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 329—34. 1/4.) DÜSTERBEHN.

A. Beythien, P. Atenstädt, K. Hepp und **P. Simmich**, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.* I. **A. Beythien** und **P. Atenstädt**, *Über Paprika.* Aus früheren Unterss. (vgl. BEYTHIEN, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 858; C. **1902**. II. 1144) war der Schluß gezogen worden, daß für den Nachweis einer Extraktion zumeist der alkoh. Extrakt

in Frage kommt, u. daß wesentlich geringere Mengen davon als 26,55% als Merkmal einer Verfälschung anzusehen sind. Neuerdings wurde festgestellt, daß gelegentlich ein Rückgang der in A. l. Stoffe eintreten kann, der möglicherweise auf einer infolge langen Lagerns eintretenden Zers. beruht. Bei daraufhin angestellten Verss. erlitten 5 Proben von 7 einen Rückgang des Alkoholextraktes, der nach 14—21 Monate langem Lagern zwischen 8,7 und 17% des Gesamtextraktes lag. Der Ätherextrakt blieb im allgemeinen konstant. Diese Tatsache mahnt zur Vorsicht bei der Beurteilung. Bei 101 Proben Paprika schwankte der Wassergehalt von 5,01—14,01%, er lag im Mittel bei 9,94%; bei 86% aller Proben lag er zwischen 8 und 12%. Der Aschengehalt lag zwischen 5,45 und 7,91%, im Mittel bei 6,40%. Diese Werte entsprechen den früher (l. c.) gefundenen völlig. Der Alkoholextrakt von 120 Proben lag zwischen 26—34% bei 72 Proben, zwischen 20—26% bei 42 Proben, unter 20% bei 6 Proben. Die früher (l. c.) angenommene Grenze dürfte somit wohl auf 20% herabzusetzen sein.

II. **A. Beythien**, *Zur Beurteilung des Safrans.* Neuerlich auftretenden Bestrebungen, den Begriff der normalen Beschaffenheit für Safran zu verschieben und die Griffel als wesentlichen Bestandteil des Safrans hinzustellen, ist rechtzeitig entgegenzutreten, ehe sich ein „Handelsgebrauch" herausbilden kann. Weitere Bestrebungen, den für den Wassergehalt nach SPAETHs Vorschlag angenommenen Höchstgehalt von 15% wieder auf den früheren von 16% festzusetzen, werden durch die tatsächlichen Verhältnisse nicht gerechtfertigt; denn von 120 Proben gemahlenen Safrans betrug der Wassergehalt 5,01—12,25%, im Mittel 8,90%; bei 90% der Proben lag er zwischen 7 und 12%. Der für den Aschengehalt festgesetzte Höchstgehalt von 8% entspricht den tatsächlichen Verhältnissen.

III. **A. Beythien** und **K. Hepp**, *Seychellenzimt.* Anatomisch unterscheidet sich dieser Zimt nur unwesentlich von den bekannten Cassiaarten; der Gehalt des hellbraunen, fein aromatisch riechenden Pulvers betrug in % an: W. 9,80, Asche 6,69, Sand 0,20, äth. Öl 0,42, in Zucker überführbare Stoffe (Glykose) 6,90, Rohfaser (WEENDERsches Verf.) 47,05, N-Substanz 2,41, alkoh. Extrakt 11,50. Die ganze Beschaffenheit der Droge läßt vermuten, daß hier eine infolge klimatischer Verhältnisse entartete Zimtrinde vorliegt.

IV. **A. Beythien** und **P. Simmich**, *Zur Untersuchung von Campherspiritus.* Zur Prüfung auf denaturierten Spiritus wurden $1^1/_2$—2 l Campherspiritus längere Zeit mit der gleichen Raummenge W. geschüttelt und nach dem Abscheiden des Camphers filtriert. 2-mal je 1000 ccm des Filtrats wurden nach der amtlichen Anweisung abdestilliert, mit der Abweichung, daß zur Zurückhaltung geringer, in Lsg. gebliebener Campherspuren ein GLINSKYscher Destillationsaufsatz Verwendung fand. Die weitere Unters. erfolgte genau nach der Anweisung. Hiernach konnte bei einer Probe der Nachweis der Verwendung von denaturiertem Spiritus erbracht werden. Der Einwand der liefernden Firma, daß sich der Campher nicht völlig entfernen lasse und die Rkk. störe, konnte als nicht stichhaltig erwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 363—69. 1/4. [4/2.].) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Alfred Stephan, *Die Sterilisation in der Apotheke.* Vf. bespricht die wichtigsten pharmazeutischen Sterilisationsmethoden u. berichtet über einige Neuerungen und Vervollkommnungen aus seiner Praxis. (Apoth.-Ztg. **25**. 166—67. 9/3. Wiesbaden.) BUSCH.

Paul Jeancard und **Conrad Satie**, *Die Gewähr für Reinheit der ätherischen Öle.* Vff. prüfen u. diskutieren in dieser Abhandlung die Grundsätze, nach denen

die äth. Öle in jeder modernen Pharmakopöe behandelt werden sollten. Nach ihrer Meinung weisen die in den Jahren 1902—1909 erschienenen Gesetzbücher dieser Art die gleichen Fehler auf, nämlich Mangel an Gleichartigkeit und Bestimmtheit (in der Beschreibung), Anführung ungenauer Zahlen, übermäßige Verwendung des entbehrlichen Lateins. Eine Umgestaltung dieser Sammelwerke tut not sowohl in bezug auf die Form, als auf den Inhalt, um sie mehr in Einklang zu bringen mit den Angaben der Wissenschaft u. der Industrie. Vff. zählen die in die einzelnen Pharmakopöen aufgenommenen äth. Öle auf, lassen sich über ihre Beschreibung aus, erörtern eingehend den Begriff der „Konstanten" eines äth. Öles, sowie deren Best., und geben schließlich einen Entwurf zu einer Tabelle der offizinellen äth. Öle, die alle unumgänglich notwendigen Angaben enthält. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 105—16. 20/3.) HELLE.

J. Nerking, *Die Reinheit einiger „Lecithinpräparate" des Handels.* (Vgl. auch S. 938.) Zur *Best. des „Lipoidphosphors"* empfiehlt Vf., den nach FENDLER hergestellten alkoh. Auszug zu verdunsten, das Extrakt mit Ä. u. Chlf. auszuziehen und erst in diesem Auszug die Phosphorbest. vorzunehmen. — Vf. untersuchte *Agfa-Lecithin*, *Lecithin-Merck*, *Lecithol-Riedel*, ein von KAHLBAUM bezogenes „Lecithin aus Eidotter", *Ovolecithine Billon* von POULENC FRÈRES, Paris. Von Biocitin und Lecithin CLIN konnte Vf. kein Material erhalten. Die Prüfung erstreckte sich vornehmlich auf die Best. des N u. Phosphors, auf die Löslichkeit in A. u. Ä. Die Handelspräparate schwanken in ihrer Zus. nicht unwesentlich. Es enthielten:

	Lecithol (RIEDEL)	Ovolecithin (MERCK)	(AGFA)	Lecithin (KAHLBAUM)	Ovolecithine (BILLON)
Phophor	3,51	3,54	3,55	2,97	3,94 %
N . .	2,13	2,10	1,98	1,75	1,88 %

Den von ERLANDSEN berechneten theoretischen Werten für Distearyllecithin kommt das Präparat BILLON am nächsten. (Hygien. Rdsch. **20**. 116—18. 1/2. Düsseldorf. Biochem. Abtlg. d. Inst. f. exper. Therap.) PROSKAUER.

Erw. Richter, *Untersuchung einiger Geheimmittel. Dr. Buflebs Augenwasser* ist lediglich Fenchelwasser. — *Bodins Wurmpralinen* bestehen aus mit Kakao überzogenen, rot gefärbten Zuckerplätzchen mit rund 0,025 g Santonin pro Stück. — *Hühnerpulver* der „Chemischen Fabrik Isaria", ETZINGER & Co. in München, besteht in der Hauptsache aus kohlensaurem Kalk, dem etwa 5 Tle. phosphorsaurer Kalk und vermutlich 5 Tle. gepulverter Paprikapfeffer beigemengt sind. — *Verophenwundwasser* der Verophen Gesellschaft, Dresden-N., POLDRACK & Co., ist eine 0,2 %ig. Lsg. von Chinosol. (Apoth.-Ztg. **25**. 181—82. 16/3. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Derlin, *Über Extractum Hydrastis fluidum.* Vf. bespricht die bekanntesten Prüfungsvorschriften des Extraktes und stellt fernerhin an der Hand von Verss. fest, daß sich der Urtiter von Extr. Hydrastis fl. bei längerer Aufbewahrung nicht wesentlich ändert. Ein Rückgang um einen größeren Betrag ist keinesfalls die Regel. (Apoth.-Ztg. **25**. 190—91. 19/3. 201—2. 23/3. Stettin. Analyt. Lab. der Krankenhaus-Apotheke.) HEIDUSCHKA.

L. Derlin, *Zur Untersuchung von Drogen und galenischen Präparaten.* (Vgl. KUNZE, S. 1446.) Vf. hält die Forderung, daß das *Hydrastisrhizom* mindestens 20 % Extrakt liefere, für zu hoch gegriffen u. schlägt vor, sich mit einem Mindestgehalt von 18 % zu begnügen, zumal der Extraktgehalt des Fluidextraktes in den

ersten Monaten durch Absetzen zurückgeht u. der Alkaloidgehalt nicht immer mit dem Extraktgehalt korrespondiert. Letzterer bleibt für die Beurteilung des Präparates ausschlaggebend. Da Hydrastispulver mit einem Aschegehalt bis zu 12,6% im Handel anzutreffen sind, sollte das Rhizom stets in ganzem Zustande eingekauft werden. — Es folgen einige Angaben über Trockengewichte von Fluidextrakten und Tinkturen. (Pharmaz. Ztg. **55**. 244. 23/3. Stettin. Krankenhausapotheke.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Liebisch, *Über die Rückbildung des krystallisierten Zustandes aus dem amorphen Zustande beim Erhitzen pyrognomischer Mineralien.* Mit elektrischen Öfen und thermoelektrischer Temperaturmessung ließ sich feststellen, daß es sich beim Erglühen pyrognomischer Mineralien stets um eine Temperaturstrahlung handelt. Am stärksten (310°) war die Temperaturerhöhung während des Verglimmens beim Gadolinit von Ytterby. In wesentlich schwächerem Grade nachgewiesen wurde sie auch bei folgenden, teils lebhaft, teils schwach verglimmenden Mineralien: Samarskit von Miask, Äschynit von Miask, Pyrochlor von Miask, Euxenit von Arendal, Tritomit aus Syenit am Langesundfjord. Beim Orthit fehlte die Lichterscheinung, und zeigte damit übereinstimmend die Erhitzungskurve nur ein sehr allmähliches Ansteigen bis zur Ofentemp. Bekanntlich werden die pyrognomischen Mineralien zum Teil unter Erhaltung der idiomorphen Krystallbegrenzung allmählich isomorph; in solchen Fällen wird, wie namentlich am Gadolinit gezeigt wurde, während des durch Erhitzen hervorgerufenen Verglimmens der ursprüngliche krystallisierte Zustand wieder hergestellt, der isotrope Körper wird wieder anisotrop. Die mit der Zustandsänderung verbundene Volumenänderung (Zu-, resp. Abnahme der D. beim Glühen) wird an einer aus der Literatur zusammengestellten Tabelle gezeigt. Weiter ergibt sich aus den in der Literatur verstreuten Beobachtungen, daß der Energieverlust beim Erglühen pyrognomischer Mineralien nicht mit der Abgabe von Helium, sondern mit der Rückbildung des krystallisierten Zustandes aus dem amorphen verknüpft ist. Wesentlich verschieden von dem Verglimmen ist die Thermoluminescenz des Flußspats, das Leuchten tritt schon bei mäßiger Erwärmung ein und kann durch stärkere Erhitzung zuweilen mehrmals hervorgerufen werden. Bis 900° zeigte die Erhitzungskurve grönländischen Flußspats an keiner Stelle eine meßbare Wärmeentw., was nicht überraschen kann, da ja hier keine Umwandlung aus dem amorphen in den krystallisierten Zustand stattfindet. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 350—64. [14/4.*].) ETZOLD.

Emilio Repossi, *Der Andalusit von Musso (Comosee).* In dieser rein mineralogischen Arbeit beschreibt Vf. das V. von Andalusit, $D.^{20}$ 3,144, als dessen Umwandlungsprod. Vf. auch *Muscovit* ansieht. Vergesellschaftet mit Andalusit findet sich *Sillimanit.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 291—95. 6/3. Mailand. Mineralog. Lab. des Museo Civico di Storia Naturale.) ROTH-Cöthen.

L. Cayeux, *Die Kalkalgen (Girvanellen) und die Entstehung der Oolithen.* Vf. konnte die Kalkalgen in den oolithischen Eisenerzen studieren und vertritt die Meinung, daß die Girvanellen und die sonstigen ihnen nahestehenden Kalkalgen nichts mit der Herausbildung der oolithischen Struktur zu tun haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 359—62. [7/2.*].) ETZOLD.

Abel Lahille, *Das Wasser des Senegalflusses.* Vf. hat je eine Probe des W. am Ende der Trockenzeit, zu Beginn und am Ende der Regenzeit analysiert. Aus

den Ergebnissen dieser Analysen, die in einer Tabelle zusammengestellt sind, ist besonders die geringe Härte des W. und die Ggw. von Amiben in demselben hervorzuheben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 139—40. März.) DÜSTERBEHN.

R. J. Strutt, *Die Ansammlung von Helium in geologischen Zeiten.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 272; C. **1909**. I. 211.) Der Vf. sucht zu Schlüssen über das Alter vulkanischer Gesteine zu gelangen, indem er den *Heliumgehalt* von solchen Mineralien bestimmt, die in vulkanischen Gesteinen vorkommen und sich durch hohe Radioaktivität von der umgebenden Gesteinsmasse auszeichnen, wie dies z. B. beim *Zirkon* der Fall ist. Das Mineral wird gepulvert, mit Borax gemischt u. im Platinschiffchen in einer Quarzröhre erhitzt. Nachdem alles He ausgetrieben ist, wird die Röhre mit O gefüllt, dieser abgepumpt u. mit P absorbiert. Die Resultate für eine Anzahl Mineralproben werden tabellarisch mitgeteilt, und die Folgerungen, die sich in bezug auf das Alter der Gesteine hieraus ergeben, diskutiert. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 298—301. 10/2. 1910. [9/12.* 1909.] South Kensington. Imp. Coll. of Science.) BUGGE.

E. Erdmann, *Zwei neuere Gasausströmungen in deutschen Kaliumsalzlagerstätten.* Der Inhalt ist im wesentlichen bereits S. 1548 referiert. — Eine andere vom Vf. untersuchte Gasprobe entstammte dem im Anhydrit stehenden Schachtbau der Gewerkschaft Salzmünde; der Durchschnitt mehrerer Analysen ergab die Zus. 41,1% *Methan*, 11,3% *Wasserstoff*, 1,2% Sauerstoff, 46,4% Stickstoff. (Sonderdruck aus „Kali" **1910**. Heft 7. 6 Seiten. Halle a. S. Univ.-Lab. f. angew. Ch.) JOST.

Analytische Chemie.

C. G. Storm, *Kaliumjodidstärkepapier.* Wie eingehende Prüfung des Verhaltens ergeben hat, ist mit Sorgfalt dargestelltes, in dicht geschlossenen, dunklen Gefäßen aufbewahrtes *Jodkaliumstärkepapier* noch nach 8 Jahren von guter Beschaffenheit. Das Verf. zur Bereitung eines so lange haltbaren Reagenspapiers ist, abgesehen von einer geringfügigen Abänderung, das sonst übliche: Streifen des SCHLEICHER und SCHÜLLschen Papieres Nr. 597 werden zunächst 10 Sek. lang in destilliertes W. getaucht und dann in dunstfreiem Raume getrocknet. Ferner löst man von bestem, dreimal aus h. absol. A. umkrystallisiertem und getrocknetem KJ 1 g in 8 Unzen (etwa 230 g) destilliertem W.; andererseits verkleistert man 3 g mit destilliertem W. gewaschener und bei niederer Temp. wieder getrockneter Stärke, nachdem man sie mit wenig W. angerieben hat, ebenfalls mit 8 Unzen sd. destilliertem W., läßt den Kleister 10 Min. lang gelinde kochen u. mischt ihn nach vollständiger Abkühlung mit der KJ-Lsg. In die so bereitete Mischung taucht man die Streifen des vorher gewaschenen Papieres 10 Sek. lang ein und trocknet sie dann unter völligem Abschlusse vom Licht; das getrocknete Papier ist völlig farblos u., frisch bereitet, empfindlicher gegen Licht, als nach einiger Zeit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 802—3. Dezember [20/9.] 1909. Pittsburg, Penna. U. S. Geological Survey, Technologic Branch.) HELLE.

R. H. Mc Crea, *Modifizierter Apparat zur Bestimmung von Chlor.* Zur Dest. von Cl in KJ-Lsg. benutzt Vf. zur Aufnahme der KJ-Lsg., wie gewöhnlich, eine umgekehrte Retorte. Das in den Hals der Retorte eingeführte Ansatzrohr des kleinen Destillierkolbens, das durch ein mittels Gummischlauches angesetztes, am Ende etwas aufwärts gebogenes Glasrohr verlängert ist, wird mit Hilfe eines Gummi-

schlauches in dem Retortenhals festgeklemmt, wodurch der Destillationskolben ohne weitere Stütze festgehalten wird. (Chem. News **101**. 77. 18/2. [8/2.] Chesterfield.) BUSCH.

J. H. van't Hoff, *Ein Apparat zur Gipsprüfung.* Die Methode beruht auf der Verfolgung der Kontraktion in Gipswasser. Der App., Fig. 55, ist das für technische Zwecke geänderte früher benutzte Dilatometer (vgl. VAN'T HOFF, JUST, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss Berlin **1903**. 249; C. **1903**. I. 900). Reservoir *B* kann 10 g Gips fassen, der durch Trichter *F* in schon im konischen Gefäß *B* befindliches Gipswasser aus dem Wägerohr *G* eingestreut wird. *B* ist mit Vaseline bekleidet, um den abgebundenen Gips entfernen zu können mittels eines umgebogenen Metalldrahts, der den Gips mittels Metallplatte bedeckt. Wird der Stopfen *E* aufgesetzt, so füllt das Gipswasser über ein weiteres Glasrohr (hier Filtration von mitgerissenem Gips durch einen Baumwollpfropfen) die dickwandige Capillare *A*. *B* wird in die Bohrung eines Gummipfropfens *C* eingedrückt. Eine federnde Einklemmung *D* von Stahl sichert den Verschluß. Nachdem *A* am Ende mit Löschpapier abgewischt ist, wird an der angeklebten Millimeterskala abgelesen. Festzustellen sind die Kapazität der Capillare und die Ausdehnung an der Skala pro Grad; Temperaturschwankungen sind möglichst auszuschließen.

Fig. 55.

Mit künstlichem Halbhydrat, $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$, wurde bei Anbringung einer kleinen Korrektion für die Anfangsabnahme durch die Löslichkeit des Halbhydrats in Gipswasser gefunden, daß die Maximalgeschwindigkeit der Verb. mit den Perioden der halben Umwandlung zusammenfällt u. in 67—68½ Min. bei 18,4—19,9° lag. — Bei Stuckgips veranlassen sowohl capillare Zwischenräume zwischen den Körnchen, als auch das Auflösen (letzteres wie beim Halbhydrat) starke Anfangskontraktionen; die Gesamtkontraktion nimmt mehr Zeit in Anspruch als beim Halbhydrat; auch hier liegt die größte Geschwindigkeit unweit der halben Umwandlung. — Bei Estrichgips, der sehr langsam abbindet, war nach dem ersten Tag die umgewandelte Menge der vorhandenen Menge proportional nach $-\frac{dx}{dt} = k(1-x)$ (x = umgewandelte Menge). — Der Vf. bespricht noch verschiedentlich geäußerte Ansichten über die Bezeichnung Estrichgips. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 146—52. Februar 1910. [1/9. 1908.] Wilmersdorf.) BLOCH.

W. Weitbrecht, *Über die käuflichen Albuminimeter nach Esbach.* Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit käuflichen Albuminimetern und empfiehlt, diese App. einige Male an der Hand der gravimetrischen Best. zu prüfen, um zu einem Mittelwert zu gelangen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 209. 26/3.) HEIDUSCHKA.

Salle, *Allgemeine Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs.* Vf. erhebt Einspruch gegen die von POZZI-ESCOT (S. 474) an seiner vor kurzem in der Revue de chim. industr. veröffentlichten Methode geübten Kritik und gibt alsdann dieses Verf. nochmals bekannt. — Erhitzt man ein Nitrat in einer alkal. Fl. in Ggw. von nascierendem H, so wird sämtliche HNO_3 zu NH_3 reduziert. Der nascierende H wird in der alkal. Fl. durch gleichzeitige Einw. von Zinkstaub und Ferrosulfat hervorgerufen:

$$Zn + 2NaOH = 2H + Na_2ZnO_2; \qquad 3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 2H_2O + 2H.$$

Man trägt in einen 600—700 ccm fassenden Kolben 0,5 g des Nitrats, 200 ccm W., 5 g Zinkstaub, 1—2 g $FeSO_4$ und 50 ccm Natronlauge von 36° Bé. ein, befestigt in dem Kolbenhals ein Stückchen Drahtnetz u. darauf einen kleinen Bausch Glaswolle, um ein Mitreißen von Natronlauge durch den Wasserdampf zu verhüten, verbindet den Kolben mit einem Kühler, erhitzt zum Sieden u. destilliert das NH_3 in eine titrierte, H_2SO_4 enthaltende Vorlage. Die Dest. ist in 35 Min. beendet. — Die Verwendung von Al als Reduktionsmittel wird vom Vf. wegen starker Schaumbildung etc. verworfen. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 103—5. 15/3.) DÜSTERBEHN.

Ettore Selvatici, *Über eine neue maßanalytische Bestimmung von Bariumsalzen.* Vf. hat bei der Analyse von Barytwasser nach dem Verf. von GARELLI u. RAVENNA, bei dem die schwach essigsaure Ba-Lsg. mit $K_2Cr_2O_7$ gefällt, und der Überschuß an $K_2Cr_2O_7$ jodometrisch bestimmt wird, gute Resultate erhalten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 862—64. März. Pontelagoscuro.) FRANZ.

G. Fendler, L. Frank und **W. Stüber**, *Kürzere Mitteilungen aus der Praxis des Untersuchungsamtes der Stadt Berlin.* I. Eisenbestimmung in der Milch. 200 g Milch werden eingedampft, die Asche möglichst weißgebrannt, mit 5 ccm HCl (D. 1,125) befeuchtet und mit W. ausgelaugt; nach völligem Veraschen des Unl. samt Filter wird der Aschenauszug hinzugegeben und wiederholt nach Zusatz von rauchender HCl eingedampft. Dann wird der Rückstand mit 30 ccm konz. H_2SO_4 zunächst auf dem Wasserbade digeriert und dann bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Nach dem Verdünnen auf 110 ccm werden 100 ccm der Lsg. mit Zn reduziert u. das Eisen mit $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ titriert. Sog. „Eisenmilch" (vgl. MAI, S. 851) enthielt 0,00050—0,00079% Fe_2O_3, gewöhnliche 0,00040—0,00120% Fe_2O_3. Die colorimetrische Eisenbestimmung versagt bei Ggw. von Phosphaten; das von EWERS (Apoth.-Ztg. **13**. 536; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **2**. 215. [1899]) zur Entfernung der Phosphate angegebene Verfahren hat die Vff. nicht befriedigt. — H. Flüssiges Butterschmalz. Die Konstanten des geringen nicht erstarrenden flüssigen Anteils eines Butterschmalzes waren (die Werte in Klammern entsprechen dem festen Anteile): Refraktion 45,3 (43,3), REICHERT-MEISZLsche Zahl 31,0 (26,6), VZ. 227,4 (223,2), Jodzahl 50,0 (36,7), Säuregrad 7,3 (5,5), E + 4,2° (+ 24,2°), F + 11,3° (+ 32,5°). Die Erhöhung der REICHERT-MEISZLschen Zahl im fl. Anteil eines Butterschmalzes hat auch RÖHRIG (Bericht d. Chem. Unters.-Anstalt Leipzig **1907**) beobachtet.

III. Nachweis von Aprikosen- oder Pfirsichkernen im Marzipan. Die mit entwässertem Na_2SO_4 verriebene Marzipanmasse wird mit niedrigsiedendem PAe. behandelt. Zur Unters. des erhaltenen Öles geben die Rk. des deutschen Arzneibuches u. die BIEBERsche Rk. einigermaßen zuverlässige Ergebnisse. Nach letzterer werden 5 Raumteile Mandelöl mit einem Raumteil eines frisch bereiteten Gemenges gleicher Gewichtsteile H_2SO_4, rauchender HNO_3 und W. geschüttelt. Reines Mandelöl verändert seine Farbe hierbei nicht, während mit Aprikosen- oder Pfirsichkernöl versetztes Mandelöl eine pfirsichblütenrote Färbung annimmt. — IV. Bestimmung des Jodgehaltes in Jodeiweißpräparaten. Die Zerstörung der organischen Substanz wurde erreicht durch langsames Erwärmen von 0,5 g Substanz mit 2 ccm rauchender HNO_3 im Einschlußrohre. — V. Bestimmung von Quecksiber und Stickstoff im „Mergal". Zur *Best. des Hg* wurden 0,5 g Substanz im KJELDAHLschen Kolben mit 20 ccm konz. H_2SO_4 und 4 g K_2SO_4 10 Stdn. stark erhitzt, dann wurde mit 100 ccm W. verd., das Filtrat auf 400 ccm verd., und das mit H_2S gefällte HgS auf bei 100° getrocknetem Filter gewogen. Auch bei der *N-Best.* ist 10-stdg. Erhitzen mit H_2SO_4 nötig. — VI. Terpentinölersatz. Das Präparat war eine Fraktion des Steinkohlenteerdestillates, offenbar

das als „Solventnaphtha“ oder „Schwerbenzol“ im Handel befindliche Prod. Derartige Prodd. sind geeignet, bei Verwendung zu Anstricharbeiten, Gesundheitsschädigungen und selbst Todesfälle zu verursachen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 369—73. 1/4. [10/2.].) RÜHLE.

E. Mannheim, *Die Bestimmung des Silbers durch Rhodanlösung.* Auf Grund der Ergebnisse seiner Unterss. empfiehlt Vf. für das neue Arzneibuch bei Argentum colloidale, A. proteinicum, Charta sinapisata, Oleum, Semen und Spiritus Sinapis für den Text in der Gehaltsbest. die Fassung: Nach Zusatz von 10 ccm Ferriammoniumsulfatlsg. müssen mindestens etc. In das Reagenzienverzeichnis wäre aufzunehmen: Ferriammoniumsulfatlsg.: Bei Bedarf ist 1 Teil in 9 Teilen W. zu lösen. Oder: Bei Bedarf ist 1 Teil Ferriammoniumsulfat in einem Gemisch von 8 Teilen W. und 1 Teil HNO_3 zu lösen. (Apoth.-Ztg. **25**. 200. 23/3. Bonn.) HEIDUSCHKA.

D. Sidersky, *Neues Verfahren zur raschen Bestimmung des Alkohols.* Vf. empfiehlt das Verf. von KAPELLER (DRP. Nr. 213259; C. **1909**. II. 1023), wobei er die Ansicht ausspricht, daß das Patent sich nur auf die für dieses Verf. konstruierte Bürette erstrecken dürfte, die man demnach durch eine gewöhnliche Bürette ersetzen müsse. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 105—6. 15/3.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Zum Nachweis von Aceton.* Vf. weist darauf hin, daß er schon früher (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 165; C. **1909**. I. 1116) die von FRITSCH (S. 1294) als neu beschriebene Farbenreaktion des Acetons mit Rhamnose und HCl mitgeteilt hat. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 299. April.) HEIDUSCHKA.

W. P. Jorissen und **J. Rutten**, *Die Bestimmung von Naphthalin im Gas mittels Pikrinsäure.* (K. Ref. nach Chemisch Weekblad **6**. 261; C. **1909**. I. 1607.) Nachzutragen ist, daß Naphthalinpikrat aus einer verd. Lsg. von Pikrinsäure umkrystallisiert werden kann. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 269—70. 19/3. [Januar] Leiden und Haag.) BLOCH.

G. Fouquet, *Über die einfachen Beziehungen zwischen der Dichte oder dem Brechungsindex einer Lösung und ihrem Volumengehalt.* Vf. stellt die Grenzen fest, innerhalb welcher man D. oder den Brechungsindex trotz der Kontraktion (S. 867) als lineare Funktionen der Konzentration ansehen kann. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 848—55. März.) FRANZ.

H. Pellet, *Über die Fällung des nichtkrystallisierbaren Zuckers durch den Bleiniederschlag. Bestimmung des nichtkrystallisierbaren Zuckers in Gegenwart reduzierender Stoffe.* Bei der Best. der reduzierenden Zucker darf nicht geklärt werden, weil der Bleiniederschlag merkliche Mengen derselben einschließt. Eine exakte Best. des krystallisierbaren Zuckers ist nur mittels der Clergetinversion möglich. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 856—60. März.) FRANZ.

H. Pellet, *Klärung von Zuckerfabriksprodukten, die reduzierende Zucker enthalten, mittels basischen Bleiacetats. Der Bleiniederschlag enthält reduzierende Zucker.* Ergänzungen zu S. 1386. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 861—62. März.) FRANZ.

August Auzinger, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Enzymreaktionen des Honigs* Die früher (S. 1058) ausgesprochenen Zweifel hinsichtlich des V. einer echten Peroxydase im Honig sind durch weitere Unterss. als begründet bestätigt

worden, da die Rkk. mit p-Kresol und H_2O_2, mit Benzidin und mit Guajacol negativ ausfielen. Jodzinkstärkelsg. ist hierzu nicht zu verwenden. Da ferner das Auftreten einer tiefblauen Färbung in Honiglsgg. nach Zusatz von p-Phenylendiamin und H_2O_2 nicht fermentativen Ursprungs zu sein schien, so wurden chemisch reine Zuckerarten mit beiden Reagenzien behandelt; hierbei gab nur Fructose eine tiefblauviolette Färbung, so daß die MARPMANNsche Rk. von Honiglösungen eine einfache chemische, durch Fructose bedingte Rk. ist. Wahrscheinlich ist auch die „Reduktaserk." auf rein chemische Ursachen zurückzuführen; denn, während verschiedene Farbstofflsgg. (Lackmus, Indigo etc.) durch Honiglsgg. nicht entfärbt wurden, wurde eine mittels Fe_2Cl_6 tiefblauviolett gefärbte Salicylsäurelsg., wie durch verschiedene organische SS. (vgl. KÜHL, S. 963), so auch durch Honiglösung entfärbt, bzgl. die Färbung wurde je nach der Menge der zugesetzten Lsgg. in Hellrosa, Hellorange oder Hellrötlichbraun umgewandelt. Da sich diese entfärbende Kraft am stärksten bei echten, unerhitzten reifen Honigen geltend macht u. durch Erwärmen auf 60—100° zunehmend stark geschwächt wird, so dürfte diese Farbenänderung durch reduzierende, zum Teil flüchtige organische SS. bedingt sein. Deshalb wird die frühere Bezeichnung „Peroxydaserk." aufgegeben und dafür „p-Phenylendiaminrk. I. Phase" oder kurz „Parareaktion I" gesetzt, und entsprechend für „Reduktaserk.", die II. Phase der Parareaktion bei 40°, „Parareaktion II". Bei den Pararkk. I und II ist auch auf B. flockiger schmutziger Ndd. und deren Färbung zu achten, da sie häufig bei der Parark. I auf gefälschte, und bei der Parark. II auf stark erhitzte oder gefälschte Honige deuten.

Weitere Verss. mit unerhitztem Schleuderhonig (Sommertracht) ergeben, daß bei normalen Honigen die Diastase, entgegen der früheren Annahme (l c.) bereits durch Erhitzen auf 50—60° zerstört wird, während die Katalase, wenn auch etwas geschwächt, nach bei 70° in gut meßbarer Menge vorhanden ist. Bei den Parareaktionen I und II nimmt die Entfärbungsfähigkeit nach 1-stdg. Erwärmung auf 70° erheblich ab. Schwache Mineralsäuren u. besonders schwaches Alkali befördern die Katalaserk. Die Herkunft der Katalase im Honig ist unbekannt; freie Katalase wird besonders bei Gärungshonigen gefunden.

Der *App. zur Katalasebest.* von HENKEL (Berliner Molkereizeitung **10**. Nr. 2 und 3 [1910]) eignet sich auch für Honig bei Massenbestst. — Die Ergebnisse der Unterss. von 79 Honigen (Prüfung auf Katalase und Diastase, Parark. I und II, Säuregrad) nach den früher (l. c.) angegebenen Verff. werden tabellarisch geordnet gegeben; sie bestätigen und ergänzen die Verwendbarkeit der Verff. Es wird hervorgehoben, daß sich auf diesem Wege die Zuckerfütterungshonige, auch die völlig reifen, deutlich von den reinen vollwertigen Honigen unterscheiden lassen. Während Vf. jene Honige früher (l. c.) im physiologischen Sinne als „echte" aber minderwertige Honige bezeichnete, da ihm keine reinen Zuckerfütterungshonige vorgelegen hatten, muß er sie jetzt als verfälscht („über die Biene verfälscht") bezeichnen. Denn ein völlig reifer Zuckerfütterungshonig verhält sich, nach den Verff. des Vfs. geprüft, wie ein unreifer Honig; er enthält an Enzymen nur wenig Diastase u. wahrscheinlich auch Invertase, beide aus dem Bienenspeichel stammend, während ihm die anderen biologischen Eigenschaften echten reifen Honigs fehlen. Unreifer Honig gibt die biologischen Rkk. nicht oder nicht in dem Maße wie reifer Honig; worin das Wesen des „Reifens" des Honigs beruht, ist noch völlig unbekannt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 353 bis 362. 1/4. [22/2.] Gut Berghof bei Polling [Oberbayern].) RÜHLE.

O. Rammstedt, *Über den Wassergehalt der Weizen- und Roggenmehle.* Vf. wendet sich gegen den von ARRAGON (S. 768) für den Wassergehalt der Mehle aufgestellten Höchstgehalt von 13%, der unberechtigt ist, da es vielfach, namentlich

kleinen und mittleren Mühlen, nicht möglich ist, den Wassergehalt des Mahlgutes willkürlich auf diesen Gehalt herabzusetzen. Der Beweis für eine stattgehabte Beschwerung kann nur erbracht werden, wenn der Wassergehalt des Mahlgutes bekannt war. Ein Mehl mit 15% Wassergehalt kann nicht als beschwert beanstandet werden, wenn das Mahlgut einen solchen von 16%, der für Weizen u. Roggen in Deutschland nicht selten ist, besaß. Ferner ist, streng genommen, kein normales Mehl als lagerfest zu bezeichnen, da es infolge „Atmung" u. auch durch Wasserverdunstung Gewichtsverluste erleidet. Das Anfeuchten und Waschen des Getreides braucht keinen höheren Wassergehalt des gewaschenen Getreides gegenüber nichtgewaschenem zu bedingen. Vf. stimmt MANRIZIO (Die Müllerei u. Bäckerei, Hannover **1909**, S. 26) zu, daß der Wassergehalt der Mehle zwischen 11 und 16% liege, und in seiner Höhe vom Mahlgute, dessen Herkunft, sowie der Art der Vermahlung u. der Jahreszeit abhänge. Im übrigen liegt es im Interesse der Müller selbst, das Mehl nicht feucht in den Handel zu bringen. (Chem.-Ztg. **34**. 337 bis 339. 2/4.) RÜHLE.

Erich Ewers, *Über den Nachweis von Palmfetten in Butter und Schweinefett, sowie von Schweinefett in Butter.* Die Best. der kritischen Lösungstemperatur nach CRISMER führte nicht zum Ziele. A. Bariumverfahren. Bereits FIRTSCH, sowie KÖNIG und HART (BENEDIKT ULZER, 4. Aufl., S. 185) haben die l. Bariumsalze der Butterfettsäuren an Stelle der flüchtigen Fettsäuren bestimmt. Um das Äquivalent der löslichen Bariumsalze der Butterfettsäuren und sein Verhältnis zur REICHERT-MEISZLschen Zahl zu bestimmen, fällt Vf. die bei Best. der VZ. erhaltene, neutralisierte u. entgeistete Seifenlsg. mit $^1/_2$-n. $BaCl_2$-Lsg. in geringem Überschusse, ermittelt das Äquivalent des Ba-Gehaltes in der abfiltrierten Lsg. nach Abzug des aus der VZ. berechneten Überschusses und rechnet dieses auf 5 g Fett und $^1/_{10}$-n. Lauge um. Die so ermittelte Zahl ist die *Bariumzahl* für 5 g Fett. Durch Multiplikation mit 1,123 erhält man die den Fettsäuren aus den l. Bariumsalzen entsprechenden mg KOH für 1 g Fett (VZ. der löslichen Bariumsalze). Bei 14 Butterproben lag die REICHERT-MEISZLsche Zahl bei 26,5—30,0, die Bariumzahl bei 30,6—38,7; letztere lag im Durchschnitt 5,5 ccm höher als erstere. Wird die Lsg. der l. Ba-Salze mit HCl angesäuert und mit leichtsd. PAe. ausgeschüttelt, so gewinnt man die Petroläther-Bariumzahl für 5 g Fett. Von den Fettsäuren der unl. Barytseifen wurde ferner das mittlere Mol.-Gew. bestimmt. Bei 17 Butterfetten schwankte die Bariumzahl, berechnet auf 4 g Fett in $^1/_{10}$-n. ccm, von 17,4—20,6, die Petroläther-Bariumzahl, berechnet für 4 g Fett in $^1/_{10}$-n. ccm, von 6,8—10,4, die Differenz beider von +10,1 bis +10,9. Für Palmfett wurde für die erstere Zahl gefunden in 3 Fällen 0,3, 0,5, 0,5, für die zweite 24,3, 23,7, 24,1, die Differenz war —24,0, —23,2, —23,6; für Schweinefett wurde entsprechend gefunden 0,4 und 0,1, Differenz +0,3. Die Verss. haben ergeben, daß durch die Best. dieser Zahlen ein scharfer Nachweis von Palmfetten in Butterfett und auch in Schweinefetten zu führen ist.

B. Magnesiumverfahren. Das Bariumverf. ist für Massenunterss. nicht geeignet; eine wesentliche Vereinfachung wurde erreicht durch Ersatz des $BaCl_2$ durch $MgSO_4$. Hierdurch wird eine direkte Titration der nach Ausschütteln mit PAe. in wss. Lsg. verbleibenden Fettsäuren mittels einer Dest. ermöglicht, und die bei dem Bariumverf. ausgeführte indirekte Best. mit ihren Fehlern vermieden. Es wird wie folgt verfahren: 5 g Fett werden mit 20 ccm alkoh. KOH verseift, mit $^1/_2$-n. H_2SO_4 titriert, der A. verjagt u. die Seifenlsg. in einem 250 ccm-Kolben auf etwa 180 ccm verd. Nach Zusatz von 50 ccm etwa $^1/_2$-n. $MgSO_4$-Lsg. (61,5 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ auf 1 l) wird aufgefüllt u. geschüttelt. 200 ccm der Lsg. werden abgesaugt und in einem Scheidetrichter nach Zusatz von 10 ccm $^1/_2$-n. H_2SO_4 zweimal mit je

50 u. einmal mit 25 ccm leichtsd. PAe. ausgeschüttelt. Die PAe.-Lsg. wird mehrmals mit W. gewaschen und diese Waschwässer mit der sauren, wss. Lsg. vereinigt (310 ccm). Von dieser wss. Lsg. werden nach dem Ansäuern mit 1 ccm H_2SO_4 (1 + 3) 250 ccm abdestilliert u. das Destillat mit $^1/_{10}$-n. KOH titriert. Die erhaltene „*Destillat-Magnesiumzahl*" (DMZ.) gibt die Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. Lauge an, die nötig sind, um die in wss. Lsg. bleibenden, in PAe. unl. Fettsäuren der l. Mg-Salze aus fast genau 4 g Fett zu neutralisieren. Die PAe.-Lsg. wird mit 50 ccm etwa 50%ig. neutralen A. versetzt und mit $^1/_{10}$-n. KOH titriert. Es ergibt sich die „*Petroläther-Magnesiumzahl*" (PMZ.). Die Summe beider Zahlen ist die „*Gesamt-Magnesiumzahl*" (GMZ.).

Aus den Verss. ergibt sich, daß die DMZ. und PMZ. u. somit auch die GMZ. mit der VZ. und REICHERT-MEISZLschen Zahl steigen und fallen. Es schwankten:

bei Butterfetten		Palmfetten	Schweinefetten
DMZ.	von 17,8— 20,8	DMZ. . . . von 1,3— 1,4	0—0,3
PMZ.	„ 7,7— 10,1	PMZ. . . . „ 25,3—25,9	0—0,1
GMZ.	„ 25,5— 30,4	DMZ.—PMZ. „ —23,9—24,6	0—0,2
VZ.	„ 225,2—232,5		
REICHERT-MEISZLsche Zahl . . .	„ 26,4— 30,4		

Die Differenz DMZ.—PMZ. ist fast konstant, sie liegt für Buttesfett zwischen 10 und 12. Durch Best. der DMZ. und PMZ. (und VZ.) ist ein Zusatz von 10% Palmfett zu Butter leicht und sicher nachzuweisen. Durch Best. der PMZ. werden 5% Palmfett in Schweinefett sicher ermittelt. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 154—71. April. Magdeburg. Öffentl.-chem. Lab. ALBERTI & HEMPEL.) RÜHLE.

L. Derlin, *Arachisöl.* Vf. fand in verschiedenen Arachisölen des Handels 1—8% Sesamöl, das nach Angabe eines Fabrikanten von Sesamölfabrikationen stammt, die vor der Arachisölpressung mit der gleichen Apparatur vorgenommen wurden. Vf. empfiehlt ferner für das 5. Arzneibuch, bei Angabe der Sesamölreaktion nicht von starker Rotfärbung zu sprechen, sondern folgende Fassung zu wählen: Die Säureschicht darf nicht gefärbt werden. (Apoth.-Ztg. **25**. 210. 26/3. Stettin. Analyt. Lab. der Krankenhaus-Apotheke.) HEIDUSCHKA.

L. de Jager, *Die Formoltitration im Harn.* Neben der von V. HENRIQUES u. S. P. L. SÖRENSEN (S. 870) ermittelten Quelle des vom Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 333; C. **1909**. II. 1703) gefundenen Fehlers bei der *Formoltitrierung* sieht Vf. auch im Hexamethylentetramin eine Ursache des Fehlers. — Bei der Titrierung nach SÖRENSEN werden unbekannte, für Phenylphthalein sauer reagierende Substanzen des Harns zu den Aminosäuren gezählt. Wenn (nach Zusatz von Kaliumoxalat) bis zur sichtbar (nicht stark) roten Farbe titriert wird, so gibt die Methode bessere Werte. (Ztschr. physiol. Ch. **65**. 185—88. 21/3. 17/2. Stiens.) GUGGENHEIM.

F. Lehmann, *Über den einfachsten Modus der Zuckerbestimmung im Harn* (vgl. RUPP und LEHMANN, S. 303). Vf. gibt folgende Arbeitsweise und eine den neuesten Atomgewichten angepaßte Zuckertabelle an: Der klare Harn wird mit W. verd., so daß der Zuckergehalt 1% im Maximum beträgt. Dann bringt man ein Gemisch aus je 15 ccm FEHLINGscher Lsg. I und II nebst 25 ccm W. zum Sieden, läßt 20 ccm Harnverdünnung zufließen und kocht genau 2 Minuten, kühlt sofort ab und gibt 2,5 g KJ zu. Nach dessen Lsg. fügt man 25 ccm verd. H_2SO_4 zu und titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat, Stärkelsg. als Indicator, auf „milchweiß". (Apoth.-Ztg. **25**. 209. 26/3. Königsberg. Pharmaz.-chem. Inst.) HEIDUSCHKA.

Frank Tutin, *Die Prüfungen von Chininsalzen auf Reinheit.* Die Resultate der Unterss. lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Ammoniakmethode bei Chininsulfat, wie sie von der französischen Pharmakopöe angegeben wird, ist denen der anderen Arzneibüchern vorzuziehen. Die kleinste Menge 10%ig. NH_3, die eine klare Lsg. bei 15° mit 5 ccm gesättigter Chininsulfatlsg. gibt, sind 4,4 ccm, und es ist daher unmöglich, die Forderung des deutschen Arzneibuches (4 ccm) zu erfüllen. Ein Minimum von 6 ccm NH_3 würde bei der französischen Arbeitsweise als eine gerechte Forderung anzusehen sein. Die Ammoniakprobe zeigt nicht nur die Ggw. anderer Chininalkaloide an, sondern auch eine Basizität des Salzes erzeugt dieselbe Rk., wie diese Verunreinigungen. Auch wird sie durch geringe Mengen anorganischer Salze beeinflußt und ist bei anderen Salzen des Chinins wertlos. Es ist daher die von der englischen Pharmakopöe angeführte Probe auf Cinchonin und Cinchonidin vorzuziehen, die für jedes Salz anwendbar ist, sie wird noch empfindlicher bei Anwendung von Aether purificatus. Die Ammoniakprobe ist indessen die einzige Probe zum Nachweis von Hydrochinin, ohne daß eine Isolierung dieses Stoffes nötig ist. Doch bleibt es dahingestellt, ob es wirklich nötig ist, daß das Chininsulfat frei von den Spuren Hydrochininsulfat ist, welche stets angetroffen werden. (Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 600—3. 13/11. 1909. Sep. v. Vf.)
HEIDUSCHKA.

John R. Rippetoe, *Die chemische Untersuchung von Mutterkornfluidextrakt.* Vf. beobachtete bei der Prüfung der Wrkg. von Fluidextrakten auf den Hahnenkamm Unterschiede zwischen frischen und alten Präparaten, letztere erforderten eine größere Dosis als die frischen. Bei der Unters. der Extrakte nach WOOD (Amer. Journ. Pharm. **81**. 215; C. **1909**. II. 154) waren die Mengen der Benzolextrakte dem Alter der Extrakte entsprechend niedriger. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 119—20. März. New-York. Analyt. Abt. d. Firma SCHIEFFELIN & Co.) HEIDUSCHKA.

Paul Nicolardot und **Louis Clément**, *Bestimmung der Petrolderivate und Harzprodukte in den Terpentinölen.* (Vgl. S. 1389.) Die vollständige Umwandlung des Terpentinöles in mit Wasserdämpfen nicht mehr flüchtige Prodd. zum Zweck einer Best. der Petrolderivate gelingt am besten mit Hilfe von CrO_3, HNO_3 oder Mercuroacetat in Ggw. von Eg. — Chromsäureoxydation. Man löst 50 ccm Öl in 100 ccm Eg., gibt langsam unter Kühlen eine Lsg. von 100 g CrO_3 in 50 ccm Eg. u. möglichst wenig W. hinzu, läßt $^1/_2$ Stde. stehen, erhitzt darauf gelinde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und unterwirft die Fl. der Wasserdampfdest. Das übergegangene Öl wird abgehoben und über K_2CO_3 getrocknet; sein Volumen beträgt bei reinen Terpentinölen konstant 2 ccm, ein Mehr ist Verfälschung. — Salpetersäureoxydation. Man löst 50 ccm Öl in 50 ccm Eg., erhitzt die Lsg. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, läßt HNO_3, D. 1,2, zutropfen, bis nach etwa 1 Stde. nitrose Dämpfe erscheinen, unterwirft die Fl. der Wasserdampfdest. und behandelt das Destillat weiter wie oben. 50 ccm reines Terpentinöl liefern 3,5 ccm campherartig riechendes Destillat. — Eine noch genauere Best. wird dadurch erreicht, daß man diese Destillate einige Augenblicke mit dem gleichen Volumen rauchender HNO_3 schüttelt, darauf mit W. verd. u. dekantiert. Der jetzt aus reinem Petrolderivat bestehende Rückstand besitzt einen campherartigen Geruch, hat aber seinen Brechungsindex nicht geändert.

Bestimmung der Harzprodukte. Die oben angegebene Behandlung mit HNO_3 ermöglicht auch eine Best. des Gehaltes an Harzprodd., welche in schlecht gereinigten oder alt gewordenen Ölen enthalten sind. Zu diesem Zweck filtriert man das im Kolben zurückgebliebene Magma ab, wäscht es aus, löst es in Chlf., dampft die Lsg. in einer tarierten Schale ein u. wägt. 50 ccm reines Terpentinöl hinterlassen rund 10 g Rückstand. — Oxydation durch Quecksilberacetat.

Mercuroacetat eignet sich zur Oxydation des Pinens weit besser als Mercuriacetat. Man löst 70 g Mercuroacetat in 150 ccm Eg., trägt 50 ccm Öl ein, erhitzt 1 Stde. am Rückflußkühler im sd. Wasserbade, unterwirft die Fl. der Wasserdampfdest. u. bestimmt das Volumen der übergegangenen KW-stoffe. Letzteres entspricht direkt den zugesetzten Petrolderivaten, da reines Terpentinöl völlig oxydiert wird. White spirit wird nicht völlig mit den Wasserdämpfen übergetrieben, da gewisse Bestandteile desselben sich mit Hg-Acetat verbinden, doch ist der Fehler gering. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 173—76. 5/3.) DÜSTERBEHN.

Marie Paul, *Verwendung von Wasserstoffperoxyd zum Nachweis von künstlichen Farbstoffen in gewissen Medikamenten und insbesondere in den Pflanzensäften.* Vf. hat festgestellt, daß die lege artis bereiteten Tinkturen, Weine, Sirupe, Säfte des Kodex in Mengen von 1—10 ccm durch 20 ccm des offizinellen, schwach sauren H_2O_2 innerhalb 48 Stdn., soweit sie kein Chlorophyll enthalten, völlig entfärbt werden, während die chlorophyllhaltigen Präparate schwach grünlich gefärbt bleiben, ihren Farbstoff aber beim Schütteln mit 2—3 ccm Bzl. an dieses abgeben. Waren die genannten Medikamente aber mit künstlichen Farbstoffen, wie Orcein, Bismarckbraun, Rosanilin, Bordeauxrot, Fuchsin, Pikrinsäure, Methylgrün, Kupfersulfat, gefärbt, so trat in 48 Stdn. eine Entfärbung nicht ein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 289—92. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Frederick B. Kilmer, *Untersuchung über medizinische Pflaster.* Es werden Untersuchungsmethoden von Pflastern mitgeteilt: Belladonnapflaster. Vf. benutzt das Verf. der 8. U. S.-Pharmakopöe. Zur Herst. des Pflasters werden schon genau bestimmte Drogen und Extrakte verwendet. — Salicylsäurepflaster. 5 g Pflaster werden in 50 ccm Chlf. gel. und 40 ccm 94%ig. A. zugegeben. Die sich ausscheidende Pflastermasse wird noch 2-mal in je 25 ccm Chlf. gel. u. mit je 20 ccm A. gefällt. Die Pflastermasse läßt man trocknen und wägt sie. Die Lsgg. werden vereinigt u. auf 250 ccm mit A. aufgefüllt und dann colorimetrisch mit einer Lsg. von Salicylsäure in 50%ig. A. (1 ccm = 0,001 g) und je 50 ccm einer Eisenchloridlsg. (1 Tropfen auf 100 ccm) verglichen. — Quecksilberpflaster. 5 g Pflaster werden 4-mal mit je 50 ccm Bzl. durchgeknetet. Das zurückbleibende Pflaster wird getrocknet und gewogen. Das Bzl. läßt man stehen, bis sich alles Hg abgesetzt hat, gießt das Bzl. ab, löst das Hg in Königswasser und bestimmt es darin als HgS. — Stärkendes Pflaster. Die Best. des Eisengehaltes wird als Fe_2O_3 in der Asche einer bestimmten Menge Pflaster vorgenommen. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 112 bis 118. März.) HEIDUSCHKA.

Azor Thurston, *Jodtinktur. Jodtinktur* ist zu prüfen auf ihren Gehalt an freiem Jod, an Jodkalium, Äthyljodid, Jodwasserstoff und A. Das freie Jod wird in 5 ccm der Tinktur durch Titration mittels $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlsg. bestimmt. Den Gehalt an KJ ermittelt man nach dem Verf. von LA-WALL oder besser noch nach demjenigen des Vfs.: Man dampft 5 ccm Tinktur nach Zugabe von 2 ccm verd. H_2SO_4 im Platintiegel auf dem Wasserbade ein, bis der A. und das meiste freie Jod sich verflüchtigt haben, bringt über freier Flamme zur Trockne, glüht bis zum Weißwerden des Rückstandes, läßt abkühlen und wägt; die Menge des erhaltenen K_2SO_4, multipliziert mit 1,9, ergibt den Gehalt an KJ in 5 ccm Tinktur. Die Menge des Gesamtjods findet man nach einem ebenfalls vom Vf. angegebenen Verf., wenn man 5 ccm Tinktur in einem Scheidetrichter mit 15 ccm verd. H_2SO_4 und 30 ccm $^1/_{10}$-n. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. versetzt, nach etwa 10 Min. langem Stehen mit 20 ccm CCl_4 und dann noch dreimal mit je 10 ccm ausschüttelt u. in den vereinigten Auszügen das Jod durch Titration mittels $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlsg. bestimmt. Zieht man

von der so erhaltenen Menge des Gesamtjods diejenigen des als frei, bezw. im KJ als gebunden vorhandenen Jods ab, so ergibt sich die als Jodäthyl oder als HJ vorhandene Menge Jod. Zur Best. des Alkoholgehaltes befolgt man das von ALCOOK angegebene Verf: Man schüttelt eine bestimmte Menge der Tinktur mit Hg-Metall bis zur Entfärbung, gibt dann etwas NaOH oder KOH hinzu und destilliert den A. ab. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 789—90. Dezember [31/7.] 1909.) HELLE.

M. Löwy, *Der Champignon, eine indolbildende Pflanze.* Die früher beschriebene Rk. auf Champignons (S. 127) beruht auf der Ggw. von *Indican.* (Chem.-Ztg. **34**. 340. 2/4. Melle i. H.) RÜHLE.

Technische Chemie.

George S. Jamieson, *Nitrate im Kesselspeisewasser.* Die Best. von Nitraten in W., das zur Speisung von Dampfkesseln dient, ist noch nicht üblich und kann auch als nicht notwendig angesehen werden, solange es sich um Trinkwasser mit nur Spuren von Nitraten handelt; bei Verbrauch von Grundwasser, namentlich solchem von dicht bewohnten Bezirken, ist sie aber durchaus nötig. Die in derartigen Wässern vorkommenden Nitrate — Vf. untersuchte 20 Proben aus Connecticut und fand darin reichlichen Gehalt an Nitraten, 8,85 — 68,2 Tle. NO_3 auf 1 Million Tle. — gehen trotz ihrer Löslichkeit in W. in den Kesselstein über und bewirken bei der hohen Temp., die das mit Kesselstein belegte Metall annimmt, infolge ihrer oxydierenden Eigenschaften Korrosion des Metalles. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 787—88. Dezember [25/10.] 1909. New-Haven, Conn. Sheffield Lab.) HELLE.

Hermann Eisenlohr, *Beitrag zur Kenntnis der bleifreien Glasuren.* Der Vf. beschreibt einige Unterss. über bleifreie Glasuren von SK 09, besonders für Steingut; es wird besonders die Wirkung der einzelnen flußbildenden Basen auf die Schmelzbarkeit der Glasuren geschildert. (Sprechsaal **43**. 151—53. 17/3. Chem.-techn. Vers.-Anst. d. Porzellanmanufaktur Charlottenburg.) BLOCH.

E. Grieshammer, *Über die Löslichkeit von Metallsulfiden im Glase.* Der Vf. wählte *Borax*, $Na_2B_4O_7$, ein Phosphatglas mit 8,00% Al_2O_3, 15,00% Na_2O und 77,00% P_2O_5, ein Bleikrystallglas von 36,00% PbO, 13,00% K_2O, 2,00% Na_2O und 49,00% SiO_2 und ein Kronglas von 12,00% Na_2O, 12,00% K_2O, 9,00% CaO und 67,00% SiO_2 zu seinen Verss. Er verschmolz die Glasgrundmasse zuerst, fügte dann in einem FLETCHERschen Ofen den zur Aufnahme bestimmten Körper in das in einem Strom reduzierender Gase befindlichen Schmelzgefäß zu u. rührte mit einem Porzellanrührer durch. Geschmolzener Borax nimmt *Schwefel* leicht auf und gibt ein anfangs schwach gelb gefärbtes, bei mehr S rot bis schwarz gefärbtes, oberflächlich getrübtes Glas. Phosphatglas bleibt unverändert; doch ist Phosphorgeruch wahrzunehmen, wohl infolge Reduktion von Phosphat durch S. Bleisilicatglas ist beständig gegen S; Kalksilicatglas färbt sich braun. Zum Nachweis des S im Boraxglas behandelt man mit angesäuertem W., worauf sich H_2S entwickelt. Freier S wird im Glase also erst dann in geringen Mengen gelöst, wenn im Flusse die Möglichkeit einer Vereinigung mit einer Base gegeben ist. — *Schwefelnatrium* und *Schwefelkalium* l. sich unter Schmelzen in beträchtlicher Menge im Glase und erteilen ihm die gleichen Färbungen wie S; bei großen Zusätzen wird das Glas schwarz u. hygroskopisch. Mit Phosphatglas wandelt sich auch (Phosphorgeruch!)

das Sulfid in Sulfat um. Bleisilicatglas nimmt Na_2S oder K_2S_3 ohne Oxydation auf, tauscht Blei gegen Alkali aus u. färbt sich schwarz. — Barium- u. Calciumsulfid werden von Borax gel. Die S-Verbb. der eigentlichen Erden sind im Glasfluß nicht beständig.

Schwefeleisen tritt in fl. Glas ohne Zers. ein; es färbt in kleiner Menge grünlichgelb, in größerer schwarz, kaum weniger als CoO und viel mehr als die Oxyde des Eisens; die Färbung kommt zustande durch Ausscheidung unl. gewordenen Sulfürs in globulitischer Gestalt. Im Phosphatglas erhält man infolge von Oxydation die gelben und rotbraunen Farben des Eiseroxyds, die Oxydation erfolgt langsamer als bei Alkali- und Erdalkalisulfiden. — *Schwefelmangan* verhält sich wie FeS, nur nimmt es im Flusse leichter O auf als dieses; die gleichen Resultate ergeben Schwefelnatrium und Manganoxyd. Im Phosphatglas rufen nur große Sulfidmengen Schwarzfärbung hervor. — *Zinksulfid* wird von allen Glasflüssen gelöst und kommt in gelblichweißem Zustande emailartig zur Abscheidung; ein zinksulfidhaltiges Glas wird durch Zusatz von Arsensäure auripigmentgelb gefärbt, bezw. getrübt durch B. von Arsensulfid. Im Kalksilicatglas scheidet sich das ZnS in dicht aneinandergrenzenden Körnchen, im Boraxglas dagegen in farblosen, hexagonalen Prismen ab; reguläre Krystalle wie die natürliche Zinkblende ließen sich in keinem Dünnschliff wahrnehmen; daher ist anzunehmen, daß die *Zinkblende* katogenen (sedimentären) Ursprungs (Gneis) ist. Im Bleisilicatglas gibt ZnS seinen S an Blei ab (metallglänzende Würfel von Schwefelblei), und die Masse färbt sich schwarz. — *Cadmiumsulfid* verhält sich dem Schwefelzink ähnlich, löst sich leicht und reichlich im Glase u. scheidet sich während der Erhärtung wieder aus. Mit Ausnahme des Bleisilicats, welches wieder schwarz gefärbt wird, sind die Färbungen gelb und zeigen, wie das Mineral Greenockit, vorübergehende purpurrote Anlauffarbe. In der Glastechnik dient CdS als Färbungs- u. gleichzeitig Trübungsmittel zur Erzeugung eines tiefgelben Farbentones. Borax wird von CdS charakteristisch gelb gefärbt. Im Phosphatglas erfolgt eine langsame Oxydation des gelösten Sulfids auf Kosten der Phosphorsäure. Die Dünnschliffe der CdS-Gläser zeigen Dichroismus, das Glas erscheint im reflektierten Lichte gelb, im durchfallenden blau. — *Schwefelblei* löst sich im Glasfluß leicht und reichlich auf und scheidet sich beim langsamen Erhärten wieder aus. Es ist zur Erzeugung schwarzen Glases sehr zu empfehlen. Sogar Alkalisulfid gibt in Bleigläsern seinen Schwefel an das Blei ab. Im Boratglas finden sich fertig ausgebildete Würfel, in anderen Dünnschliffen die reguläre Krystallform von Bleisulfid.

Mit Sulfiden finden also je nach der Natur des Glases, der Höhe der Temp. und der Einw. der entstehenden Gase sehr leicht Umsetzungen mit unerwarteten Farbwandlungen statt, und sulfidisch gefärbte Gläser werden sich sicher auch im Großbetriebe herstellen lassen. (Sprechsaal **43**. 153—56. 17/3. 165—67. 24/3. 1910. [2/8.* 1909.] Glaswerk Jena. SCHOTT & Gen. u. Elgersburg.) BLOCH.

Rohland, *Die Kolloidstoffe in den Tonen.* (Vgl. S. 1064.) Bemerkungen zu RIECKE, GUKE und GREINER (S. 1065. 1392). (Sprechsaal **43**. 165. 24/3. Stuttgart.) BLOCH.

Harry H. Hughes und **Harrison Hale**, *Rohpetroleum als Reduktionsmittel für Zinkerze.* In kleinem Maßstabe angestellte Laboratoriumsverss. der Vff., *Zinkerze* — sie benutzten Zinkoxyd — *mittels rohen Petroleums zu reduzieren*, hatten Erfolg, wenn das Gemisch aus ZnO u. Rohpetroleum in den auf hohe Temp. gebrachten Ofen kontinuierlich eingetragen wurde. Das bei diesem Verf. aus dem überschüssigen Petroleum gebildete Gas, das infolge des Reduktionsprozesses CO-haltig ist, läßt sich vorteilhaft zu Heizzwecken verwenden. Vff. glauben, daß ein auf dieses Prinzip gegründeter kontinuierlicher Reduktionsprozeß billiger ist, erheblich

schneller vor sich geht u. sich besser überwachen läßt als irgendeines der bisher üblichen Verff.; der Prozeß soll daher im Großen in einem HUGHESschen Ofen ausprobiert werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 788—89. Dezember [17/9.] 1909. Springfield, Missouri. Whitcomb Chem. Lab., Drury College.) HELLE.

W. Borchers, *Das elektrische Verschmelzen von Kupfererzen und Zwischenerzeugnissen der Kupferhütten.* I. **W. Wolkow**, *Das elektrische Verschmelzen eines sulfidischen Kupfererzes mit saurer Gangart.* Zu den Unterss. wurde ein Erz verwendet, das 8,20% Cu enthielt und sehr kieselsäurereich war. Die Gesamtarbeit setzt sich zusammen aus 1. dem elektrischen Verschmelzen von Erz auf Stein, 2. dem Totrösten des Steins, 3. dem elektrischen Verschmelzen des Röstguts von 2. mit Erz von annähernd gleicher Menge wie bei der Verarbeitung nach 1.; 4. der Raffination des Kupfers. Das Verf. bietet vielfache Vorteile, besonders wird die Schlacke von großer Reinheit erhalten, u. die Flugstaub- u. Verdampfungsverluste an Kupfer sind praktisch vollständig beseitigt. (Metallurgie 7. 99—102. 22/2. Metallhüttenmänn. Lab. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

J. Dujardin, *Hundert Jahre Traubenzucker.* Geschichtliches über die Fabrikation des Traubenzuckers. (Bull. d. l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 833 bis 842. März.) FRANZ.

E. Meyer, *Über „Universal-Wein-Schnellklärung".* Unter dieser Bezeichnung kursiert zurzeit ein Präparat einer Kopenhagener Firma NIELSEN im Handel. Dasselbe wird in verschiedenfarbigen, mit I. und II. bezeichneten Papierbeuteln verabreicht. Der Inhalt des Beutels I. (ca. 30 g) besteht aus Zinksulfat mit einem Zusatz von gepulverter Gelatine. Der Inhalt von II. (ca. 30 g) war lediglich Ferrocyankalium. Es handelt sich also um die alte HEINsche Schnellklärung (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 6. 453; C. 1903. I. 208; II. 134). (Apoth.-Ztg. 25. 210. 26/3. Königsberg. Pharmaz.-chem. Inst.) HEIDUSCHKA.

Jean Meunier, *Über die Gesetze der Verbrennung in konvergierender Bewegung.* (Vgl. S. 211.) Bei dieser Art der Verbrennung ist die Annahme einer Anziehung der Gasmoleküle nicht zu entbehren, da die gleiche Erscheinung auch dann stattfindet, wenn man einen zuvor erhitzten Platindraht in ein mit einem Gemisch aus Leuchtgas und Luft gefülltes Reagensrohr hineinhält, gleichgültig, ob die Röhre nach unten oder oben gerichtet ist. In diesem Reagensrohr gibt es keine andere Gasbewegung, als die durch die Verbrennung selbst erzeugten Wirbel. Wäre die Verbrennung nur eine einfache Kontakterscheinung, so müßten die Glüherscheinungen um so lebhafter sein, je dicker der Platindraht wäre, während in Wahrheit das Gegenteil der Fall ist. Ersetzt man den Platindraht durch ein zylinderförmig aufgerolltes Stück Platinblech, so rötet sich dieses um so stärker, je mehr sich die Entfernung zwischen Blech und Glaswand einem bestimmten Werte, z. B. 5 mm, nähert.

Die Intensität des Glühens hängt bekanntlich von der Zus. des Gasgemisches ab. Diese Beziehung besteht nicht nur für Leuchtgas, sondern auch für alle anderen brennbaren Gase oder Dämpfe, und zwar steht das katalytische Erglühen in direkter Beziehung zur Explosionskraft des Gasgemisches. Die konvergierende Verbrennung hängt ferner von der Natur des erglühenden Drahtes ab. Es ist nicht notwendig, daß dieser Draht aus Pt besteht; die meisten nicht oxydierbaren Substanzen rufen die gleiche Erscheinung, freilich erst bei höheren Tempp., hervor. Am nächsten steht dem Pt das Ni. Außerdem dürfen die Substanzen bei ihrer Glühtemp. nicht flüchtig sein. Die Verbrennung des Leuchtgases durch den Auer-

strumpf ist ein solcher Fall von konvergierender Verbrennung und nicht eine Verbrennung durch Flamme, wie sich aus dem Spektrum ohne weiteres ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 781—83. [21/3.*].) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 221614 vom 19/12. 1908. [3/5. 1910].

Henri Chaumat, Paris, *Verfahren zur Reduktion gelöster Körper und besonders zur Reduktion des Natriumbisulfits.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lsg. des zu reduzierenden Körpers durch eine Schicht eines leitenden Pulvers, z. B. Graphit, zirkuliert, die in einem porösen Gefäß um eine leitende, mit dem negativen Pol einer Elektrizitätsquelle verbundene Elektrode angehäuft ist, während der positive Pol dieser Quelle in ein das poröse Gefäß umgebendes leitendes Bad, z. B. Natriumcarbonatlsg., eingehängt ist. Das Verf. ist besonders geeignet für die Darst. von *Natriumhydrosulfit* aus *Natriumbisulfit.*

Kl. 12i. Nr. 221615 vom 19/6. 1909. [28/4. 1910].

Steaua Romana Petroleum-Gesellschaft m. b. H., Regensburg, *Verfahren zur Wiedergewinnung einer technisch reinen Schwefelsäure aus den Abfallsäuren von der Erdölraffination.* Das Verfahren zur Wiedergewinnung einer technisch reinen *Schwefelsäure* aus den *Abfallsäuren* von der *Erdölraffination* durch Zerstörung der in der auf üblichem Wege durch Wasserverdünnung von den Säureharzen getrennten schwarzen S. enthaltenen organischen Verbb. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die schwarze S. in verd. Zustande oder nach vorheriger Konzentration in bis zum Kp. erhitzte Schwefelsäure, unter gleichzeitigem Einleiten eines Luftstromes, ununterbrochen einlaufen läßt u. die übergehenden Dämpfe in geeigneten Vorlagen auffängt. Es destilliert eine reine Schwefelsäure über. Der Zufluß der schwarzen S. wird so reguliert, daß die Temp. im Kessel konstant bleibt. Der Zusatz reiner konz. Schwefelsäure ist nur zur Einleitung des Prozesses nötig.

Kl. 12q. Nr. 221384 vom 7/1. 1909. [23/4. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212422 vom 26/5. 1907; C. **1909**. II. 569.)

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von jodacidylierten Salicylsäuren.* Gemäß dem Hauptpatent werden bromacidylierte Salicylsäuren dargestellt. Es wurde gefunden, daß man in ähnlicher Weise zu jodacidylierten Salicylsäuren gelangt, wenn man *Salicylsäure* oder deren Salze mit Halogeniden oder Anhydriden jodierter SS. der Fettreihe behandelt. Die jodacidylierten Salicylsäuren haben in bestimmten Krankheitsfällen eine bessere Wrkg. als die entsprechenden jodfreien Präparate; diese bessere Wrkg. tritt besonders in solchen Fällen rheumatischer Erkrankungen zutage, welche an sich auf Jodkalium besser reagieren als auf Salicylsäure.

Jodacetylsalicylsäure (I.) aus salicylsaurem Natrium u. *Jodacetylchlorid*, krystalli-

I. $C_6H_4<^{CO_2H}_{O\cdot CO\cdot CH_2\cdot J}$ II. $C_6H_4<^{CO_2H}_{O\cdot CO\cdot CH(J)\cdot CH(CH_3)_2}$

siert aus 70° h. Bzl. in weißen Nadeln, F. 138° (unter Zers.); wl. in Bzl., fast unl. in Lg. — *α-Jodisovalerylsalicylsäure* (II.) bildet weiße Krystalle, die unscharf bei 102° schmelzen.

Kl. 12q. Nr. 221385 vom 11/2. 1909. [25/4. 1910].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Alkyl- und Aryloxyacidylsalicylsäuren.* Läßt man Anhydride oder Halogenide von Alkyl- oder Aryloxyfettsäuren auf *Salicylsäure* oder deren Salze einwirken, so erhält man Alkyl- oder Aryloxyacidylsalicylsäuren. An Stelle der Anhydride oder Halogenide der Alkyl- oder Aryloxyfettsäuren können auch Gemische verwendet werden, aus denen sich diese Stoffe intermediär bilden. Die gewonnenen Verbb. sind frei von dem kratzigen, besonders den Gaumen reizenden Nachgeschmack der Acetylsalicylsäure. — *Phenoxyacetylsalicylsäure* (I.) aus salicyl-

I. $C_6H_4<^{O\cdot CO\cdot CH_2\cdot OC_6H_5}_{CO_2H}$ II. $C_6H_4<^{O\cdot CO\cdot CH_2\cdot OC_2H_5}_{CO_2H}$

saurem Natrium und *Phenoxyacetylchlorid*, krystallisiert aus Bzl. in feinen, weißen Nadeln, F. 143°; l. in Aceton, h. Bzl.; wl. in Lg. u. PAe. — *Äthoxyacetylsalicylsäure* (II.) aus *Salicylsäure*, Dimethylanilin und *Äthoxyacetylchlorid*, weiße Nadeln (aus Bzl. und Lg.), F. 91°; l. in W., ll. in Bzl., wl. in Lg.

Kl. 18b. Nr. 221758 vom 9/11. 1906. [7/5. 1910].

Rombacher Hüttenwerke und **Jegor Israel Bronn**, Rombach, Lothr., *Verfahren zum Umschmelzen und Raffinieren von Eisenlegierungen im elektrischen Rinnenofen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der zur Lichtbogenbeheizung bestimmte elektrische Strom durch eine von oben herabhängende Elektrode (oder mehrere gleichpolige) zugeführt und durch den neutralen Punkt des Wechselstromnetzes zurückgeführt wird.

Kl. 21f. Nr. 221489 vom 4/3. 1909. [26/4. 1910].

Otto Vogel, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Umwandlung der unsichtbaren ultravioletten Strahlung in sichtbare Lichtstrahlen.* Bei dem Verf. werden luminescierende Stoffe in evakuierten Gefäßen von Quarz oder Flußspat unter Einfluß ultravioletter Strahlen, z. B. einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe, zur intensiven Luminescenz angeregt, u. zwar finden die Oxyde von Scandium, Lanthan, Gadolinium, Beryllium, Samarium, Thorium u. Zirkonium mit Spuren von einfach- oder doppelt- (arsen- oder phosphor-) sauren Salzen des Wolframs oder Molybdäns Verwendung. Man kann auch die erwähnten Oxyde mit den bekannten Stoffen, z. B. wolframsaurem Calcium, Barium, Strontium, Blei, Natrium und Kalium oder mit Chlorophyll, Äsculin, Anthracen oder Phenanthren auf irgendeine Weise verbinden, um besondere Effekte zu erreichen.

Kl. 22a. Nr 221491 vom 1/11. 1908. [27/4. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Diazoverbb. von Aminoaryläthern der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihren Homologen oder Substitutionsprodd. oder den Sulfosäuren dieser Körper mit der *2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure* oder den alkylierten oder arylierten Derivaten dieser S. in alkal. Lsg. zu wertvollen Farbstoffen gelangt, die Wolle in saurem Bade in braunen Tönen von guten Echtheitseigenschaften anfärben. Die aus den nichtsulfurierten Aminoaryläthern erhältlichen Prodd. werden event. sulfiert. Bezüglich Darst. der Aminoaryläther und ihrer Sulfosäuren vgl. Patentschrift 220722 (C. **1910**. I. 1566). Das Beispiel betrifft die Anwendung von *o-Aminophenyläthersulfosäure* einerseits und *2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure* andererseits.

Kl. 22a. Nr. 221492 vom 8/1. 1909. [27/4. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden o-Oxyazofarbstoffen.* Das Verf. besteht darin, daß man

die Diazoverb. des *Dinitro-o-amino-m-kresols* mit *2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren* kuppelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von *2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure* und erwähnt deren Ersatz durch *2-p-Tolylamino-5-naphthol-7-sulfosäure* und von *2-o-Anisylamino-5-naphthol-7-sulfosäure.*

Kl. 28a. Nr. 221345 vom 5/7. 1908. [27/4. 1910].

Hermann Damköhler und **Hugo Schwindt**, Bremen, *Verfahren zur Behandlung gerbstoffhaltiger Auszüge aus Pflanzenteilen, insbesondere der Mangroverinde.* Die Behandlung erfolgt in einer mit Gleichstrom gespeisten Zersetzungszelle, in welcher die Gerbbrühe als Bad für die von der Anode durch eine poröse Scheidewand getrennte Kathode dient, und zwar werden den Bädern für die beiden Elektroden Metallsalzlsgg. zugesetzt, deren Metalle die der Elektroden sind. Es wird so die Fällung der für die Gerbung des Leders unerwünschten Farbstoffe in genügendem Maße bewirkt.

Kl. 30h. Nr. 221390 vom 17/1. 1909. [25/4. 1910].

F. Meyer-Waldeck, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Tierlinsenpräparaten zur Behandlung des beginnenden Altersstars.* Das gesamte Linsenprotoplasma wird mit sämtlichen in ihm enthaltenen Antitoxinen durch Peptonisierung in l. Form übergeführt. Es gelingt so, die tierische Linse mit allen sie zusammensetzenden Teilen zur Lsg. zu bringen, so daß man die Fl. mit den in ihr enthaltenen Antitoxinen unmittelbar am Auge, sei es in Form von subkonjunktivalen Injektionen, sei es durch Einträufelung in den Bindehautsack, aber auch durch sonstige Injektionen zur Verwendung bringen kann. Zur Herst. eines festen Präparats kann man das Pepton aus der Lsg. durch viel A. oder andere Lösungsmittel ausfällen.

Kl. 48a. Nr. 221472 vom 22/1. 1907. [26/4. 1910].

Franz Salzer, Ujpest b. Budapest, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Chromniederschlägen mittels eines Chromsäure und Chromoxyd enthaltenden Bades.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Bad im wesentlichen aus *Chromsäure* u. *Chromoxyd* im Gewichtsverhältnis der Chromsäure zu Chromoxyd ungefähr zwischen den Grenzen 2 : 1 und 1 : 1 zusammengesetzt und während des Betriebes möglichst in dieser Zus. gehalten wird. Es können so haftende, beliebig dicke Niederschläge erzielt werden, die viel härter als Stahl, sehr elastisch u. von schöner Farbe sind.

Kl. 80b. Nr. 221329 vom 24/12. 1908. [23/4. 1910].

Adolf Müller, Wetzlar a. L., *Verfahren zur Herstellung von Schlackenzement aus feuchter Schlacke und Ätzkalk.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß feuchter *Schlacken*sand mit griesigem Kalk, der dessen jeweiligem Wassergehalt entsprechend vorgelöscht ist, gemischt wird, so daß nach der Mischung der Kalk völlig abgelöscht ist. Ein so gewonnenes Erzeugnis soll sich durch den Vorzug der Lagerbeständigkeit auszeichnen.

Kl. 80b. Nr. 221461 vom 10/4. 1908. [26/4. 1910].

„Ortoclor“ Impresa Litosilo Sbertoli, Genua, *Verfahren zur Herstellung von Magnesiazement.* Das Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen u. versandfähigen Magnesiazements ist dadurch gekennzeichnet, daß Magnesiumoxychlorid, aus gleichen Molekülen Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid bestehend, entwässert, mit einer überschüssigen Menge Magnesiumoxyd versetzt und vermahlen wird.

Schluß der Redaktion: den 2. Mai 1910.