

Apparate.

W. A. Koenig, *Kalilaugewaschflasche (Kaliapparat)*. Der 11,5 cm hohe und 4 cm breite Apparat besteht aus 4 übereinanderliegenden Kugeln (vergl. Fig. 59) *A*, *E*, *D*, *C*, die von einem Glaszylinder eingeschlossen sind. Die Kugeln *E*, *D*, *C* und der Boden des Zylinders sind mit 25%ig. KOH gefüllt. Ein zentrales Rohr *B* geht vom Rande der oberen bis dicht an den Boden der unteren Kugel, in seiner Mitte befindet sich ein zweites Rohr *F*, das die Wandung von *B* durchbricht u. die Kugel mit dem Boden des äußeren Zylinders verbindet. Das Gas tritt bei *J* ein und tritt bei *H*, nachdem die Kugeln passiert sind, in ein CaCl₂-Rohr ein, welches es bei *K* verläßt. Der App. wird durch das Rohr *J* mittels Ansaugens bei *H* gefüllt u. durch Hineinblasen bei *H* entleert. Das Gewicht des gefüllten App. beträgt 65—70 g. Leichte Reinigung vor jeder Wägung, schnelle Absorption durch fünfmalige Gaswaschung und geringe Zerbrechlichkeit sind als Vorteile angegeben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 113. 1/2. Philadelphia, Midval Steel Co.)

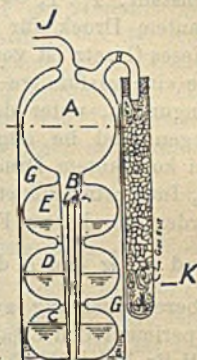


Fig. 59.

STEINHORST.

Alan W. C. Menzies, *Über einen bequemen Apparat zur Messung der Dampfdichten flüchtiger Stoffe*. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 355—59. 14/3. — C. 1911. I. 783.)

LEIMBACH.

M. Dominikiewicz, *Meskolben zur Bestimmung der Jodzahl*. Der im Original abgebildete App. ist ein kalibrierter Literkolben, dessen Kolbenhals oben trichterförmig erweitert ist. Der Hals ist unter der Erweiterung mit einem Glasstopfen versehen. In die trichterförmige Erweiterung wird 10%ig. KJ-Lsg. gegossen, wodurch luftdichter Abschluß erreicht u. Verluste an *J* vermieden werden. Der App. ist zu beziehen durch FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 267 bis 268. 8/3. Lodz. Lab. d. Vereinigten Chemiker.)

ALEFELD.

Franz Knorr, *Stearinometer, ein Apparat zur Bestimmung des Stearingehaltes in Kerzen*. Dieser App. besteht im wesentlichen aus einer in 100 Tle. geteilten Bürette. Jeder Teil entspricht 0,5 cm, bzw., wie weiter unten gezeigt wird, einem % Stearin. Die einzelnen Teile der Bürette sind wieder in je 5 Unterteile geteilt, die 0,1 cm oder 0,2% Stearin entsprechen. Dem App. liegt folgende Überlegung zugrunde: Bei einer Einwage von 1 g reinem Stearin, SZ. 210, werden 37,4, bei einer Einwage von 1,3373 g 50 cem $\frac{1}{10}$ -n. KOH verbraucht. Werden also von einem stearinhaltigen Material 1,3373 g eingewogen und nach Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert, so entspricht 1 Tl. des Stearinometers 1% Stearin. Die Bürette steht mit einer mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH gefüllten Vorratsflasche in Verb. Ferner enthält der App. eine 10 cem-Bürette für die alkoh. 1%ig. Phenolphthaleinslg. Der ganze

App. ist auf einer schwarzen Platte aufmontiert. Zur Ausführung einer Best. werden z. B. von Kerzenmasse 1,3373 g abgewogen, in h. A. gel. und nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinslg. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH bis zur Rotfärbung titriert. Das Stearinometer zeigt direkt die % an Stearin an. — Bezugsquelle JOSEF ZAHRADNIK, Prag, Schulgasse. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 100—1. 15/4. Prag. Technolog. Gewerbe-museum d. Handels- u. Gewerbekammer.)

ROTH-Cöthen.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Urbain und C. Scal, *Über die monovarianten Systeme, die eine gasförmige Phase zulassen.* Das Verhältnis $T_1 : T_2$ der absoluten Kpp. zweier Fll. ist annähernd konstant: $T_1 : T_2 = A$. Bezeichnen q_{T_1} u. q_{T_2} die Verdampfungswärmen bei konstantem Druck für beide Fll., so ist $q_{T_1} : T_1 = q_{T_2} : T_2$ (Gesetz von TROUTON). Dieses Gesetz ist von verschiedenen Forschern auf monovariante chemische Systeme, die eine gasförmige Phase zulassen, ausgedehnt worden. Die Vff. erörtern die Bedingungen, unter denen das TROUTONSche Gesetz anwendbar ist. Diese Bedingungen sind im allgemeinen nicht gleichzeitig erfüllt. Wenn die Reaktionswärme bei konstantem Druck nicht mit der Temp. variiert, so ist, wenn man mit B_1 und B_2 Integrationskonstanten bezeichnet, $T_1 : T_2 = B_1 : B_2$. Das TROUTONSche Gesetz fordert in diesem Falle, daß diese Integrationskonstanten gleich sind: $B_1 = B_2$.

Sind A , α und β drei Konstanten, so ist: $\log \frac{T_1}{T_2} = A + \frac{\alpha}{T_1} = \beta T_1$. Die

Übereinstimmung zwischen den nach dieser Formel berechneten Temp. und den experimentellen Erfahrungen ist befriedigend; berücksichtigt werden folgende Systeme: $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$, H_2O . Es ergibt sich also, daß drei Messungen genügen, um den Druck eines monovarianten Systems, das eine Gasphase zuläßt, bei jeder beliebigen Temp. zu kennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 769—72. [20/3.*.]

BUGGE.

P. Pawlow, *Zur Thermodynamik der kondensierten dispersen Systeme.* (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 450—68. — C. 1911. I. 1176.)

V. ZAWIDZKI.

Ernst Cohen, *Die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen.* (Kurzes Ref. nach Chemisch Weekblad., siehe S. 1344.) In der von POLLITZER (S. 372) ausgeführten Berechnung der EMK. der Kette $\text{Hg} - \text{HgCl} - \text{PbCl}_2 - \text{Pb}$ werden calorische Werte benutzt, die tatsächlich nicht von BERTHELOT experimentell bestimmt worden sind. Seine Rechnungsergebnisse berechtigen POLLITZER nicht zu dem Schlusse, daß die von THOMSEN für die Bildungswärme des PbCl_2 experimentell bestimmte Zahl fehlerhaft ist; ferner hat er einen Teil des Mechanismus der Kette übersehen, als er die mit Bleiamalgamelektroden ausgeführten Messungen BABINSKIS zum Vergleich heranzog. Durch das Austreten des Pb aus dem Amalgam werden 2697 g/cal. pro Grammatom Pb entwickelt. Außerdem genügt das bisher vorliegende Versuchsmaterial überhaupt nicht, um die von POLLITZER versuchte Berechnung durchzuführen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 143—45. 15/2. [27/1.] Utrecht. VAN'T HOFF Lab.)

LEIMBACH.

R. Luther, *Zur Thermodynamik der Kette $\text{Hg}, \text{HgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Pb}$.* Nach Berechnungen von COHEN (vgl. vorst. Ref.) folgt die EMK. der in der Überschrift genannten galvanischen Kette der HELMHOLTZschen Formel u. führt zu einem Werte für die Wärmetönung, der mit dem calorimetrisch bestimmten Werte übereinstimmt.

Die Berechnung COHENS ist jedoch nicht richtig, sie übersieht die Wärmetönung, die bei der Verdünnung des konz. Bleiamalgams auftritt. Wird diese berücksichtigt, so resultiert zwischen dem experimentell bestimmten u. dem aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK. berechneten Werte der Wärmetönung eine Differenz von 1800 cal., die noch nicht aufgeklärt ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 293—94. 15/4. [3/3.] Dresden.) SACKUR.

James Frederick Spencer, *Über eine Elektrode dritter Art zur Messung der Potentiale des Thalliumions*. Die direkte Best. des Potentials von Thalliumlsgg. mittels metallischer Thalliumelektroden ist wegen der großen Zahl der zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln und deren Einfluß auf die benutzten Salze zum mindesten äußerst schwierig. In vorliegender Arbeit wird als Elektrode Quecksilber im Kontakt mit einer Lsg. eines Thalliumsalzes benutzt, die mit Mercurio- und Thalliumjodid gesättigt ist. Das gemessene Potential hängt primär von der Konzentration der von dem Mercuriojodid gelieferten Hg-Ionen ab. Deren Konzentration richtet sich nach der Konzentration der von dem Thalliumjodid herrührenden Jodionen, diese aber wieder ist abhängig von der Konzentration der von Thalliumsalz in Lsg. geschickten Thalliumionen. Die benutzte Elektrode gehorcht der NERNSTschen Gleichung: $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{Hg}$, aus der dann für alle Elektroden dritter Art abgeleitet wird: $\epsilon = EP - \frac{RT}{nF} \ln (c + i)$, wo ϵ die gemessene EMK., EP das hypothetische Potential für normales Thalliumion ist, R , T , F und n die übliche Bedeutung haben, c die Ionenkonzentration der zu messenden Lsg., u. i die Konzentration des vom Depolarisator gelieferten Ions bedeutet, das er mit der Lsg. gemeinsam hat. Für den vorliegenden Fall kann diese Gleichung geschrieben werden: $\epsilon = EP - 0,059 \log (c + 0,00471)$.

Für 4 verschiedene Thalliumsalze, das Thalliumnitrat, -carbonat, -chlorid, -sulfat, wurde der korrigierte Wert für die hypothetische $\frac{1}{10}$ -n. Thalliumionelektrode ϵ_c u. der Wert ϵ_h für die Normalwasserstoffelektrode berechnet, und als Mittelwert für die 4 Versuchsreihen erhalten: $\epsilon_c = +0,5355$, $\epsilon_h = +0,2585$. Eine gesättigte Lsg. von Thallojodid u. Mercuriojodid gab, gegen die $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode gemessen, den Wert $+0,0580$ Volt und hieraus als den Wert der Einzel-EMK. $+0,6752$ Volt. Die Konzentration der von Thalliumjodid herrührenden Thalliumionen beträgt $4,7 \times 10^{-3}$ g-Ionen pro l. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 360—66. 14/3. London. Bedford College.) LEIMBACH.

E. Caudrelier, *Untersuchungen über die Konstitution des elektrischen Funkens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 615; C. 1910. I. 1770.) Der Einfluß einer Flamme (Bunsenbrenner) auf die Funkenentladung eines Transformators hängt von dem Sekundärstrom des letzteren ab. Für eine gegebene Funkenlänge existiert ein Wert der Stromintensität, oberhalb dessen das Aussehen des Funkens durch eine Flamme nicht geändert wird. Für Ströme von geringerer Intensität besteht die Wrkg. der Flamme in einer beträchtlichen Vermehrung der Zahl der Lichtstreifen. Nach diesen und anderen Verss. scheint es, daß der anfängliche Ionisationszustand der umgebenden Luft in gewissen Fällen die Konstitution des Entladungsfunkens beeinflußt, daß diese Wrkg. aber sehr komplexer Art ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 762—63. [20/3.*]) BUGGE.

Eugène Bloch, *Das disruptive Potential in einem Magnetfeld*. (Vgl. S. 3 und 950.) Die beträchtliche Herabsetzung des Explosivpotentials im magnetischen

Felde, die man bei gewissen Vakuumröhren beobachtet, läßt sich befriedigend mit Hilfe der modernen Theorie der disruptiven Entladung erklären. Diese Erklärungsweise kann aber nur auf diejenigen Fälle angewandt werden, wo die von dieser Theorie geforderten Rechnungen durchführbar sind. Der Vf. untersuchte einen dieser Fälle: ein zylindrisches, elektrisches Feld und ein zur Achse des Zylinders paralleles Magnetfeld. Die Übereinstimmung von Theorie u. Experiment ist qualitativ und quantitativ vollkommen. Es existiert in diesem Falle ein optimales Magnetfeld: oberhalb eines gewissen Wertes erniedrigt das Magnetfeld das *Explosivpotential* weniger stark, ja es kann dieses Potential sogar erhöhen. Die GOUYSCHE Regel von der interkathodischen Einw. besitzt nur empirischen Charakter und empfiehlt sich nur für diejenigen Fälle, in denen eine rechnerische Behandlung des Vers. nicht möglich ist. (Le Radium 8. 51—59. Febr. [15/1.] Paris. École Norm. Sup. Lab. de Phys.) BUGGE.

Ed. Salles, *Die Diffusion der Gasionen*. Über den Inhalt dieser Arbeit ist im wesentlichen bereits früher referiert worden: vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 712; C. 1910. II. 1733. Nachzutragen ist folgendes: Die Unterss. über die Diffusion der *Gasionen* gestatten, wie TOWNSEND gezeigt hat, auf indirektem Wege den Wert der *Elementarladung* zu finden. Bezeichnet man mit u die Beweglichkeit, mit K den Diffusionskoeffizienten und mit N die Zahl der Moleküle pro qcm, so ist:
$$e = \frac{3 \times 10^8 u}{K \cdot N}$$
. Man findet so, in Übereinstimmung mit direkten Bestst., $e = 3 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. (Le Radium 8. 59—62. Febr. [30/1.] Paris. Coll. de France. Lab. de Phys.) BUGGE.

Alan W. C. Menzies, *Eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Substanzen durch Dampfdruckmessungen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 231 bis 240. 14/3. — C. 1911. I. 783.) LEIMBACH.

J. Malassez, *Über die Emission der Kathodenstrahlen*. J. J. THOMSON hat mittels Methoden der elektrischen und magnetischen Ablenkung für m/e einen bedeutend kleineren Wert gefunden als SIMON, der die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode und die magnetische Ablenkung zur Best. von m/e heranzog. Nach THOMSON ist dieser Unterschied darauf zurückzuführen, daß die *Kathodenstrahlen* nicht mit der zwischen Kathode und Anode bestehenden Potentialdifferenz emittiert würden, sondern in einer gewissen Entfernung von der Kathode ihre Entstehung hätten. Daraus würde folgen, daß die kinetische Energie eines Teilchens kleiner als das Prod. $V \cdot e$ wäre. Um diese Hypothese experimentell zu prüfen, verfuhr der Vf. nach einer von LANGEVIN angegebenen Methode, die darin besteht, daß die Korpuskeln einer supplementären Potentialdifferenz V' unterworfen werden, und ihre Ablenkbarkeit vor und nach dieser Zufügung verglichen wird. Es zeigte sich, daß tatsächlich der Potentialfall zwischen Kathode u. Anode nicht verschieden ist von dem zwischen der Entstehungsstelle der Kathodenstrahlen und der Anode. Die Kathodenstrahlen entstehen also an der Kathode selbst und erhalten bei ihrem Austritt aus der Kathode gleich die entsprechende kinetische Energie. (Le Radium 8. 67—72. Febr. [20. u. 25/1.] Paris. Fac. des Sciences. Lab. de Phys.) BUGGE.

Guilleminot, *Über den Betrag der Sekundärstrahlen, den X-Strahlen von verschiedener Qualität geben*. (Vgl. S. 1401.) *S-Strahlen* aus Aluminium, die von einem fast monochromatischen X-Strahlenbündel Nr. 7—8 erzeugt werden, besitzen beinahe denselben Durchdringungskoeffizienten wie die primären X-Strahlen. Ihre Intensität (in annähernd normaler Richtung auf der Einfallsseite) ist gegeben

durch die Formel $\Sigma S\text{-Strahlen} = \frac{1}{2} \cdot z \cdot J_0 (1 - K^2 l)$; darin ist: J_0 die Intensität des primären X-Strahlenbündels, K sein Durchdringungskoeffizient und l die Dicke des Al-Blättchens. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß der auf den Ertrag an Sekundärstrahlen bezügliche Koeffizient z für alle X-Strahlen der gleiche ist. Die Proportionalität zwischen den Mengen der produzierten S-Strahlen und den von elementaren Al-Schichten absorbierten Dosen von X-Strahlen scheint sich auf alle Arten von X-Strahlen zu erstrecken. Dies Resultat gilt einstweilen noch nicht sicher für die sehr weichen Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 763—66. 20/3. [13/3.*])

BUGGE.

W. E. Pauli, *Über ultraviolette und ultrarote Phosphoreszenz*. Der Vf. dehnt die Arbeiten von LENARD und seinen Mitarbeitern über die *Phosphoreszenzspektren* auf das ultraviolette und ultrarote Spektralgebiet aus. Zur Unters. gelangte eine Reihe von Erdalkaliphosphoren und Zinksulfiden, als Erreger diente ein Zinkfunken, das emittierte Licht wurde spektralphotographisch zum Teil unter Verwendung von rotempfindlichen Platten bestimmt. Die Temp. wurde von $+380^\circ$ bis -180° variiert. Die Ergebnisse sowie die bei der Darst. der Phosphore gewonnenen Erfahrungen werden ausführlich in Tabellen wiedergegeben. Es wurden fast stets sowohl ultraviolette wie ultrarote Emissionsbanden festgestellt. Die Erregung mit Röntgen- und Kathodenstrahlen rief keine andere Emission hervor wie die Erregung mittels des Zinkfunken. Theoretische Betrachtungen zeigen, daß die LENARDSche Erklärungsweise der Phosphoreszenz durch die neugewonnenen Tatsachen gestützt wird. (Ann. der Physik [4] 34. 739—79. 7/4. [1/2.])

SACKUR.

Georg Gruschke, *Die Brechung und Dispersion des Lichtes in einigen Gasen*. Aus valenztheoretischen Gründen ist es interessant, Brechung und Dispersion von chemisch homologen Gasen möglichst genau zu bestimmen. Der Vf. unterzieht daher die Gase *Kohlendioxyd*, *Kohlenoxyd* und *Kohlensuboxyd* und als Vergleichsgas *Luft* einer sorgfältigen diesbezüglichen Unters. mittels der JAMINSchen Interferenzmethode. Die Resultate, die mit früheren Messungen gut übereinstimmen, sind ausführlich wiedergegeben. Bei Kohlensuboxyd, das nach der Methode von DIELS u. MEYERHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 355; C. 1907. I. 631) dargestellt wurde, erwies es sich nicht als möglich, übereinstimmende Werte des Brechungsvermögens zu erhalten, da das Gas der Dichtebest. zufolge nicht rein war, sondern neben Kohlendioxyd auch noch ein anderes schwereres Gas zu enthalten schien. Jedenfalls zeigte es sich, daß das Brechungsvermögen des Kohlensuboxyds wesentlich größer ist, als das des Kohlendioxyds. Eine Prüfung der NATANSONSchen Formel über die Beziehung zwischen Wertigkeit und Dispersion ergab keine gute Übereinstimmung mit der Theorie. (Ann. der Physik [4] 34. 801—16. 7/4. 1911. [30/12. 1910.] Breslau. Phys. Inst.)

SACKUR.

H. Rubens und O. v. Baeyer, *Über eine äußerst langwellige Strahlung des Quecksilberdampfes*. (Vgl. S. 457 und 1032.) Infolge günstiger selektiver Eigenschaften lassen sich aus dem Auerstrumpf Strahlen von der Wellenlänge von etwa 100μ aussondern. Um zu längeren Wellen zu gelangen, werden glühende Gase verwandt, die in höchstem Maße selektiv strahlen, soweit reine Temperaturstrahlung in Betracht kommt, und die außerdem ein langwelliges ultrarotes Lumineszenzspektrum besitzen können. Die Versuchsanordnung ist mit derjenigen von RUBENS und WOOD (S. 457) identisch. Die Quarzquecksilberlampe ergab bei höherem Energieverbrauch eine verhältnismäßig sehr starke langwellige Strahlung, die mit dem Mikroradiometer gemessen wurde. Sie ist wesentlich anders zusammengesetzt wie die des Auerstrumpfes, was sich in der weitaus größeren

Durchlässigkeit des amorphen Quarzes für sie zeigt. In einer Tabelle wird für eine Anzahl Substanzen die Durchlässigkeit für die Strahlung beider Lichtquellen zusammengestellt. Sie enthält weiter die Durchlässigkeit für die durch eine 2 mm dicke Schicht von Quarz filtrierte Strahlung der Quecksilberbogenlampe, sowie auch für die durch schwarzen Karton filtrierte Strahlung. Der letztere läßt nur die vom Hg-Dampf, nicht die von den Wänden der Lampe ausgesandte Strahlung hindurch. Ihr ist eine größere Wellenlänge zuzuschreiben als der durch amorphen Quarz gereinigten. Von besonderem Interesse ist die ungemein hohe Durchlässigkeit des Quarzes für die hier behandelten Strahlenarten. *Wasser* zeigt für die von der Hg-Bogenlampe ausgesandte Strahlung, insbesondere nach ihrer Filtration durch amorphen Quarz oder schwarze Pappe, ein viel geringeres Absorptionsvermögen als für die Strahlen des Auerstrumpfes. Auch kann die Reflexion an den Wasseroberflächen nicht sehr erheblich sein. Es ist anzunehmen, daß W. auch in den hier in Betracht kommenden Spektralgebieten noch einen Brechungs-exponenten von geringer Größe besitzt, welcher dem im sichtbaren Spektrum beobachteten Wert erheblich näher liegt als der Quadratwurzel aus der DE . für langsame Schwingungen. Da die Absorptionsmessungen keinen quantitativen Anhalt über die *mittlere Wellenlänge der untersuchten Strahlenarten* geben können, haben Vf. versucht, mit Hilfe des von RUBENS und seinen Mitarbeitern schon mehrfach verwendeten Interferometers (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 26; C. 1910. I. 796) die Wellenlängen zu messen. Man kann mit Sicherheit daraus schließen, daß ein großer Teil der vom Hg-Dampf ausgehenden Strahlung eine mittlere Wellenlänge von etwa 313μ oder nahezu $\frac{1}{3}$ mm besitzt. Daß diese Strahlung vom Dampf herrührt, wird noch durch eine besondere Überlegung begründet. Das ultrarote Spektrum erfährt durch die Unters. eine Erweiterung um 1,5 Oktaven. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 339—45. 16/3.; Philos. Magazine [6] 21. 689—95. Mai; Le Radium 8. 139—42. April. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Frederick Soddy und Arthur John Berry, *Wärmeleitfähigkeit von verdünnten Gasen*. Die Vf. haben die früheren Messungen (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 254; C. 1910. I. 1773) wiederholt. Die neuen Bestst. geschahen teils mit der alten Versuchsanordnung (wobei für gleichmäßigere Temp. des umgebenden W. Sorge getragen wurde), teils mit einem neuen App., der Messungen der Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich gestattete und die Unters. der Abhängigkeit des Verhältnisses K/Q von der Temp. ermöglichte. Berücksichtigt wurden *Wasserstoff*, *Helium* und *Argon*. Da die früheren Werte für die Leitfähigkeit dieser Gase mit den theoretischen nicht gut übereinstimmten, lag es nahe, zu vermuten, daß unvollständiger Wärmeaustausch die Ursache der Abweichungen sei. Die neuen Verss. haben die Grundlosigkeit dieser Annahme bewiesen. Der Quotient K/Q scheint in dem Maße ab- und zuzunehmen, wie die Versuchstemp. ab- und zunimmt. Eine Erklärung dieser Erscheinung kann nicht gegeben werden. Bezüglich der numerischen Resultate dieser Arbeit sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 576—85. 15/2. 1911. [10/11.* 1910.] Glasgow. Univ. Physic. Chem. Lab.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

P. Malaquin, *Über eine neue Bildungsweise von Ozon auf chemischem Weg*. Die B. erfolgt leicht, wenn auch nicht in erheblicher Ausbeute, bei der *Einw. von Salpetersäure auf Ammoniumpersulfat* in der Wärme. Den App. zeigt Fig. 60.

A ist eine Flasche aus dünnem Glas von 250 ccm Inhalt, Tubus *B* dient zum Einführen der Materialien und ist durch eingeschlifften Glasstopfen abzuschließen. Waschflasche *D* enthält eine Marke für das einzugießende Volumen. Zum App. gehört eine Vorrichtung aus zwei Kugeln bestehend, in der unteren Kugel kann man die Farbrkk. zeigen, die obere Kugel dient zur Vermeidung der Absorption der Fl. in der unteren Kugel, mit der sie durch ein fünfarmiges Rohr in Verbindung steht. Man führt in *A* 20 g reines Ammoniumpersulfat und 15 g reine HNO_3 von 36° ein, bringt *A* in ein Wasserbad, läßt durch Hahn *C* einen CO_2 -Strom durchgehen, gießt 30 ccm NaOH (1 : 5) in die Waschvorrichtung, setzt den Apparat zusammen, erhitzt, stellt den CO_2 -Strom ab u. erhitzt allmählich auf $60-70^\circ$, bis die Entw. von selbst fortschreitet. Man erhält, wenn man von den ersten Blasen abgesehen hat, etwa 750 ccm Gas. Je größer die Menge HNO_3 ist im Verhältnis zum Persulfat, desto geringer ist die Ausbeute. Bei gewöhnlicher Temp. erfolgt die Gasbildung zu langsam. Das Gasgemisch hat die Zus.: 3–5 Vol.-% Ozon, 4–4,5% N, 94–95% O und weniger als 1% CO_2 .

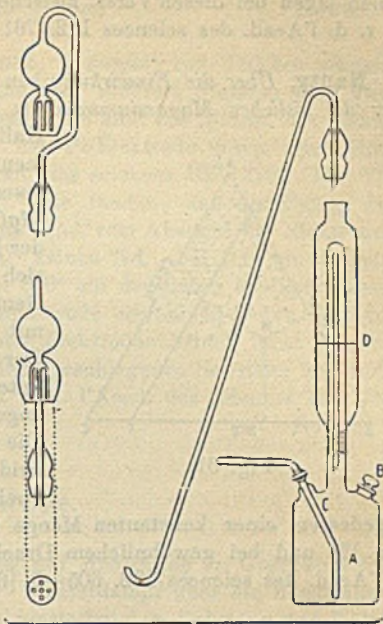
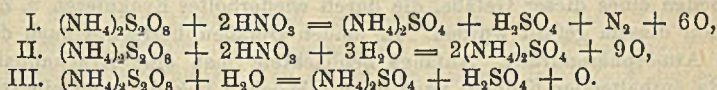


Fig. 60.

Über den Mechanismus der Rk. ist sich der Vf. noch nicht im klaren. Vermutlich verlaufen die Rkk. I, II. und III. nebeneinander:



Die Persulfate von K u. Na scheinen viel weniger Ozon zu liefern als Ammoniumpersulfat. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 329–35. 1/4. Tonnerre.) BLOCH.

L. Hackspill und R. Bossuet, *Einwirkungstemperatur des Wassers auf die Alkalimetalle*. (Vgl. S. 866.) Die Vers. der Vf. ergaben, daß das *Caesium* bei -116° , das *Rubidium* bei -108° , das *Kalium* bei -105° , das *Natrium* bei -98° mit dem W. zu reagieren beginnt, und daß es wahrscheinlich der Wasserdampf und nicht das feste Eis ist, welches unter diesen Bedingungen reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 874–76. [27/3.*]) DÜSTERBEHN.

Samuel Lifschitz, *Lageveränderung der Teilchen bei Brownschen Bewegungen infolge von sehr rasch aufeinanderfolgenden Schallwellen*. Die Funkenentladung eines Kondensators erzeugt Schallwellen, deren Periode man berechnen kann, wenn man die Kapazität und die Selbstinduktion der Batterie kennt. Der Vf. hat den Einfluß dieser Schwingungen auf die BROWNSCHE Bewegung von Teilchen von *Ammoniumchlorid* (Dampf) ultramikroskopisch untersucht. Es findet im Augenblick der Funkenentladung 1. Verschiebung der Teilchen im Ganzen, 2. eine Veränderung der Lage der einzelnen Teilchen zueinander statt. Diese Veränderung ist um so größer, je größer die Energie der Entladung ist; sie ist ferner für denselben Kon-

densator und für eine gleiche Funkenlänge um so größer, je kleiner die Selbstinduktion, d. h. je rascher die Periode der Schwingungen ist. Die Schwingungszahlen lagen bei diesen Verss. zwischen 250000 und ca. 10 Millionen pro Sekunde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 761—62. [20/3.*]) BUGGE.

Nanty, *Über die Einwirkung von Kaliumbicarbonat auf Magnesiumchlorid und über die löslichen Magnesiumsalze im allgemeinen.* Gibt man zwei wss. Lsgg. von Kaliumbicarbonat und Magnesiumchlorid zusammen, so entsteht entweder ein Nd. von Magnesiumcarbonat, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, oder ein Nd. von $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O$. Im ersten Fall bleibt der Nd. in seiner Zus. bis ans Ende der Fällung sich gleich; im zweiten Fall erhält man oft ein Gemisch des zuerst ausfallenden Doppelsalzes mit dem später ausfallenden Carbonattrihydrat. Der Vf. hat die Bildungsbedingungen beider Ndd. untersucht und graphisch nach der von GIBBS angegebenen Methode dargestellt (vgl. Fig. 61).

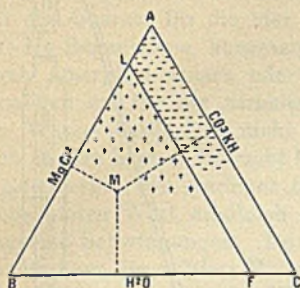


Fig. 61.

folgedessen einer konstanten Menge CO_2HK in dem Gemisch. Bei einer Temp. von 15° und bei gewöhnlichem Druck beträgt diese Menge $3,8\%$ CO_2KH . (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 605—7. [6/3.*]) BUGGE.

Edgar Philip Perman, *Die direkte Einwirkung von Radium auf Ammoniak.* Der Vf. ließ reines Radiumbromid (5 mg) auf Ammoniak einwirken. Der hierzu benutzte App. bestand aus zwei zylindrischen Glasgefäßen von je 50 ccm Inhalt, die durch eine mit Manometer versehene Capillare verbunden waren. Das Ra befand sich am Boden eines dieser Gefäße, die durch wiederholtes Evakuieren u. Zulassen von NH_3 mit diesem gefüllt wurden. In beiden Gefäßen herrschte nach dem Zerschmelzen Atmosphärendruck. Anfangs beobachtete man eine Druckabnahme in dem das Ra enthaltenden Kolben; nach etwa 5 Wochen begann dann ein ständiges Wachsen des Druckes. Die anfängliche Druckabnahme ist auf die Ggw. einer kleinen Menge Luft zurückzuführen. Die Ra-Strahlen zers. das NH_3 unter B. von Wasserstoff, der sich in diesem Falle mit dem Sauerstoff der Luft zu W. verbindet. Die beobachtete Druckzunahme stellt nicht die gesamte Zers. des NH_3 dar. Eine genaue Berechnung des Betrages der NH_3 -Zers. ist nicht möglich. In grober Annäherung fand der Vf., daß 5 mg $RaBr_2$ 0,01 mg NH_3 pro Tag zers. (Journ. Chem. Soc. London 99. 132—35. Febr. Cardiff. Univ. Coll.) BUGGE.

H. L. Callendar und H. Moss, *Über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers.* Die Vf. wiederholten die REGNAULTSchen Bestst. mit verschiedenen, eine größere Genauigkeit ermöglichenden apparativen Verbesserungen und für einen größeren Temperaturbereich (-10° bis $+300^\circ$). Der mittlere Koeffizient a wird für Temp. von 0° bis t° durch folgende Formel dargestellt:

$$a = \{1805553 + 12444(t/100) + 2539(t/100)^2\} \times 10^{-10}.$$

Die Ergebnisse lassen sich durch eine lineare Formel nicht genau wiedergeben. Doch genügt für weniger exaktes Arbeiten folgende einfache Formel:

$$a = (18006 + 2t) \times 10^{-9}.$$

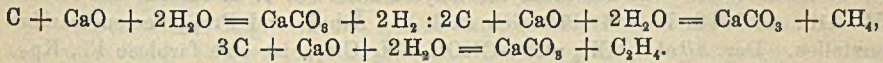
Diese Formel gibt Resultate, die bei 100 und 200° praktisch genau sind, mit

einem maximalen Fehler von 0,05° zwischen 0 und 200°; bei 300° ist der mittlere Koeffizient mehr als 1:400 zu klein. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 595 bis 597. 15/2. [12/1.*] Imp. Coll. of Science and Techn.)
BUGGE.

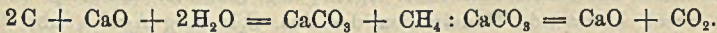
G. Reboul und E. Grégoire de Bollemont, *Transport von Teilchen gewisser Metalle unter der Wirkung der Wärme*. Erhitzt man mehrere Stunden lang zwei einander gegenüberliegende Elektroden, von denen die eine aus *Platin*, die andere aus *Kupfer* besteht, so beobachtet man auf der Pt-Elektrode einen reichlichen schwarzen Nd. (vgl. BLONDLOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 102. 210). Die Vf. haben die Bedingungen dieses Vers. präzisiert. Sie fanden, daß der Betrag der Abscheidung von der Erhitzungsdauer, der Temp. und vom Abstand der Elektroden abhängig ist. Z. B. erhält man unterhalb 400° keinen Nd., bei 400° ein undeutliches Maximum nach 30 Minuten Erhitzen, bei 500° ein deutliches Maximum nach 10–15 Minuten etc. Die Konturen der Kupferelektrode erscheinen genau reproduziert auf der Pt-Elektrode, vorausgesetzt, daß der Elektrodenabstand nicht zu groß ist. Bedeutenden Einfluß auf die Menge der niederschlagenden Substanz übt auch der Zustand der Elektrodenoberfläche aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 758 bis 760. [20/3.*].)
BUGGE.

Organische Chemie.

Léo Vignon, *Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenstoff in Gegenwart von Kalk*. (Vgl. S. 711.) Leitet man bei 600–800° Wasserdampf über ein homogenes, inniges Gemisch von Kohlenstoff (oder einer kohlenstoffreichen Substanz und Kalk), so treten die drei folgenden Rkk. ein:



Diese 3 Rkk. sind exothermisch und entwickeln +25, +47, +17 Cal. Man kann also den Kohlenstoff der organischen Verb. durch Wasserdampf in Ggw. von CaO vergasen. Regeneriert man darauf den Ätzkalk durch Zers. des gebildeten CaCO₃, so hat man:



Da sich das *Methan* bei einer unterhalb der Zersetzungstemp. des CaCO₃ liegenden Temp. bildet, so kann man beide Gase getrennt auffangen. Diese B. von Methan erklärt die *B. von Sumpfgas und Naturgasen* und liefert einen Beitrag zur Entstehung des Petroleums. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 871–74. [27/3.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 420–22. 5/5.)
DÜSTERBEHN.

Alexander Rule, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Alkylate der Metalle*. I. Teil. *Natrium- und Kaliumäthylat*. Die Arbeit bildet den ersten Teil einer Unters. über Metallsalze, welche wegen der Hydrolyse nicht aus wss. Lsgg. gewonnen werden können und bisher stets auf trockenem Weg hergestellt wurden, wie die Sulfide von Cr, Al und Ferri, von denen es zweifelhaft ist, ob sie bisher in reinem Zustand erhalten worden sind. Der Vf. versuchte die Herstellung solcher Sulfide aus alkoh. Lösungen eines Metallsalzes durch Fällung mittels H₂S oder einer alkoh. Natriumsulfidlösung. Wird trockener H₂S in eine mäßig konz. Lsg. von Natriumäthylat in A. bis zur Sättigung eingeleitet, so wird kein Nd. gebildet, aber auf Zusatz von genügend Benzol oder Ä. zur Lsg. fällt ein Nd. von reinem wasserfreien *Natriumhydrosulfid*, NaSH, aus. Eine Lsg.

von Kaliumäthylat, in ähnlicher Weise behandelt, liefert einen Nd. von reinem wasserfreien *Kaliumhydrosulfid*, KSH. Die Rk.:



scheint quantitativ zu verlaufen und zur *Darst.* der Hydrosulfide wohl geeignet. Anzeichen für die B. von organischen Schwefelverb. bei dieser Rk. sind nicht vorhanden. — Beim Überleiten von H_2S über die reinen trockenen Äthylate von Na und K sind die Reaktionsprodd. in der Kälte A. und die betreffenden Hydrosulfide, anscheinend entsteht kein Monosulfid.

Das *Natriumhydrosulfid* bildet einen weißen, krystallinischen Nd. von äußerster Zerfließlichkeit; es l. sich, frisch bereitet, klar in HCl unter heftiger H_2S -Entw.; nach mehrtägigem Stehen des festen Hydrosulfids ist die Lsg. in HCl jedoch schwach opaleszierend infolge der Ausscheidung von Schwefel, hervorgerufen durch B. von Oxydationsprodd.; es ist sll. in W., mäßig l. in A. An der Luft entwickelt es nach wenigen Augenblicken H_2S . Aus seiner Lsg. scheiden sich nach wenigen Tagen farblose Krystalle aus. Zur *Darst.* größerer Mengen ist die Ausfällung mit H_2S in Ggw. des Fällungsmittels (Bzl.) am geeignetsten. Die letzten Spuren von Bzl. müssen im langsamen H-Strom bei 110° ausgetrieben werden. — Bei der sorgfältigen u. sehr rasch durchzuführenden Analyse wurde der S durch Oxydation mit Bromwasser und Fällung als BaSO_4 , das Metall ebenfalls nach Zusatz von Bromwasser als Sulfat bestimmt. — Das *Kaliumhydrosulfid* bildet reinweiße, mkr. Würfelchen und scheint noch hygroskopischer als NaSH zu sein. Es ist reiner, NaSH ist infolge eines Fe-Gehalts von metallischem Na häufig gelbrosa gefärbt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 558—65. März. Anorg. Lab. Univ. Liverpool.) BLOCH.

Lespiau, *Über eine Darstellungsweise für gewisse wahre Acetylenalkohole*. In der gleichen Weise wie das Methylacetylenylcarbinol (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 113; C. 1910. I. 1001) läßt sich auch das Äthyl- und Propylacetylenylcarbinol darstellen. Der *Alkohol*, $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, ist eine farblose Fl., Kp_{765} $165-166^\circ$, $\text{D}_{15.5}$ 1,351, $n_D = 1,482$; Phenylurethan, F. $42-44^\circ$. Bei der Behandlung mit KOH liefert dieser A. etwas Acetylen, verschiedene SS., unter diesen Buttersäure, und das *Äthylacetylenylcarbinol*, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Kp_{761} 125° , D_{15} 0,8926, $n_D = 1,4347$, Mol.-Refr. 24,54. Eine verd. wss. Lsg. des Acetylenalkohols scheidet auf Zusatz einer wss. AgNO_3 -Lsg. (ohne A. und NH_3) weiße, sich am Licht rasch bräunende Nadeln von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_7\text{OAg} \cdot \text{AgNO}_3$ ab, die beim Erhitzen schm. und kurz darauf heftig explodieren, zl. in A. und AgNO_3 -Lsgg. Eine wss. ammoniakfreie Suspension von Kupferchlorür gibt mit dem Acetylenalkohol die korrespondierende Kupferverb., aus welcher sich der *Trijodalkohol*, $\text{CJ}_2 : \text{CJ} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Krystalle aus CS_2 , F. $142-144^\circ$, darstellen ließ.

In der Absicht, das Monobromacrolein als Ausgangsmaterial zu vermeiden, versuchte Vf., die *Darst.* der Acetylenalkohole auf dem Wege über die Alkohole, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{R}$, welche aus Acrolein und den Organomagnesiumverb. zu erhalten sind. Aus dem WAGNERSCHEN *Allyläthylcarbinol* und Brom stellte Vf. zunächst *Dibrom-1,2-pentanol-3*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Fl., Kp_{15} $105-109^\circ$; Phenylurethan, F. $92-93^\circ$, dar. Bei der Behandlung dieses Dibromids mit Na-Äthylat erhielt Vf. aber an Stelle des erwarteten Bromäthylenalkohols das *Äthylenoxyd*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Fl. von epichlorhydrinartigem Geruch, Kp_{765} $165-166^\circ$, $\text{D}_{15.5}$ 1,4096, $n_D = 1,4725$, Mol.-Refr. 32,88, ber. 32,57, fixiert HBr und bildet kein Phenylurethan. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 879—81. [27/3.*])

DÜSTERBEHN.

Sigurd Nauckhoff, *Über die kristallographischen Eigenschaften des Nitroglycerins*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 18. 11. 53; C. 1905. I. 506.) Durch mehr-

maliges Umkrystallisieren aus Ä. gereinigtes Nitroglycerin hatte E. und F. 13,3°; die labile Form KASTs vom E. 2,5° konnte nicht erhalten werden. — Die Krystalle des Nitroglycerins sind rhombisch-bipyramidal (FLINK) und gehören, je nachdem sie aus unterkühltem Nitroglycerin oder gesättigter Ätherlsg. erhalten wurden, 2 verschiedenen Typen an. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 124—25. 1/4.) HÖHN.

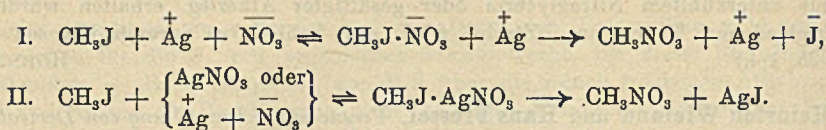
Heinrich Wieland und Hans Fressel, *Versuche zur Darstellung von Derivaten des Oxyhydrazins*. Oxyhydrazin, $H_2N \cdot NH(OH)$, scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern spontan in W., N_2 u. Hydrazin zu zerfallen. Für die Darst. von N-Oxyhydrazinderivaten erscheint als besonders geeignet die Einw. organischer Mg-Verbb.

auf Nitrosamine: $R \text{---} N \cdot NO + R \cdot MgHal \rightarrow R \text{---} N \cdot N \text{---} R \cdot \begin{matrix} OH \\ \text{---} \end{matrix}$. Bei Einw. von Diäthylnitrosamin auf Äthylmagnesiumjodid in Ä. entweicht Äthan. Nach dem Behandeln mit Eis und verd. Essigsäure läßt sich das Diäthylhydrazon des Acetaldehyds, $C_6H_{14}N_2$ (nicht völlig rein), isolieren, das zum Vergleich auch aus den Komponenten in k. W. dargestellt wurde; Kp. 123—126°; in W. mäßig ll.; hat ziemlich stark basischen Charakter. Gibt mit HCl dicke Nebel; wird durch wss. SS. leicht zers. — Bei der Rk. von Diäthyl- und Dimethylnitrosamin mit Methylmagnesiumjodid entwickelt sich Methan. — Diphenylnitrosamin und $C_2H_5 \cdot MgJ$ liefern unter Äthanentw. Acetaldehyddiphenylhydrazon, $C_{14}H_{14}N_2$, Tafeln aus Gasolin; F. 61°; Kp.₁₁ 177—179°. — Läßt man Diäthylnitrosamin auf Phenylmagnesiumbromid einwirken, so erfolgt keine Gasentw.; schließlich lassen sich zwei Hydrazinbasen isolieren, das Diäthylphenylhydrazin, $(C_2H_5)_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$, u. das Äthyl- α -phenäthylphenylhydrazin, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5)N(C_2H_5)NH \cdot C_6H_5$.

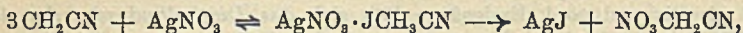
Ersteres bildet ein hellgelbes, dickes Öl, von lebhaft an Geranium erinnerndem Geruch, Kp.₁₄ 110—112°. Es besitzt etwa die Basizität des Phenylhydrazins; mit Nitrit in salzsaurer Lsg. entsteht gelbe, ölige Nitrosoverb. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird beim Erwärmen, FEHLINGSche Lsg. beim Kochen reduziert. — Chlorhydrat, krystallinisch, aus Ä. durch äth. HCl. — Pikrat, F. 131°. Bei der Reduktion mit Zinksaub in sd. Eg. liefert das Diäthylphenylhydrazin Anilin u. Diäthylamin. — Äthyl- α -phenäthylphenylhydrazin, grünlichgelbes, schwerfließendes Öl von ebenfalls an Geranium erinnerndem Geruch; Kp.₁₀ 177°. Die Basizität ist geringer als die des Diäthylphenylhydrazins; wl. in verd. S.; am besten l. in 15%ig. HCl; konz. S. scheidet das lösliche Salz ab. Beim Stehen an der Luft wird die Base (wie auch das Diäthylphenylhydrazin) von oben her allmählich braungrün. Salze wurden nur in öligor Form erhalten. Die Konstitution der Base folgt aus ihrem Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg.; hierbei entsteht Anilin und Äthylphenäthylamin, $C_{10}H_{16}N$. Letzteres wurde auch aus α -Phenäthylamin durch Behandeln mit Diäthylsulfat gewonnen und über das Nitrosamin gereinigt; besitzt stark basischen, etwas modrigen Geruch; Kp.₇₁₅ 197°. — $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$, feine Nadeln aus A.-Ä.; F. 196—197°; spielend l. in W., sl. in A., nicht hygroskopisch. Beim Erwärmen der wss. Lsg. mit Nitrit wird gelbes, öliges Nitrosamin von cedernholzartigem Geruch abgeschieden, das bei der Reduktion mit Zinn und HCl die reine Base zurückgibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 898—904. 8/4. [21/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

S. K. Loy und S. F. Acree, *Über die Reaktion zwischen Jodacetonitril und Silbernitrat*. Neuere Unterss. ACREEs u. seiner Mitarbeiter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3199; C. 1906. II. 1690 u. frühere Mitteilungen) haben gezeigt, daß bei der Einw. von Alkylhaloiden auf Urazole, Thiourazole u. Salze dieser Substanzen, sowie auf Natriumäthylat und Natriumphenolat zuweilen die Anione die hauptsächlich

mit den Alkylhaloiden reagierenden Substanzen sind. Wahrscheinlich vereinigt sich das Anion zunächst mit dem Alkylhaloid unter B. eines komplexen Anions, das sich weiter nach dem folgenden Schema zers.:



SHADINGER u. ACREE (Amer. Chem. Journ. 39. 275; C. 1906. I. 1464) konnten bei bestimmten Urazolrkk. höchstens Spuren eines komplexen Salzes, wie es in den Gleichungen I. u. II. vorausgesetzt wird, nachweisen. Vff. haben deshalb die von SCHOLL u. STEINKOPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4393; C. 1907. I. 457) durch Einw. von Jodacetonitril auf Silbernitrat dargestellte Doppelverb.:



die qualitativ alle Eigenschaften einer der Theorie der Gleichungen I. und II. entsprechenden komplexen Verb. aufweist, in Lsg. untersucht. Die Ergebnisse der ausgeführten Leitfähigkeitsbest. führen zu dem Schlusse, daß in einer Lsg. eines Gemisches von $\overset{+}{\text{AgNO}_3}$ und Jodacetonitril, oder in einer Lsg. der Doppelverb., in W., Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol keine merkbare Menge der Doppelverb. $\overset{+}{\text{AgNO}_3} \cdot \text{JCH}_2\text{CN}$ vorhanden ist. Vff. beabsichtigen, die Richtigkeit dieser Folgerungen noch durch die Anwendung anderer Methoden zu prüfen. Die schnelle Fällung der Doppelverb. $\overset{+}{\text{AgNO}_3} \cdot \text{JCH}_2\text{CN}$ aus wss. und alkoh. Lsgg. der Komponenten muß deshalb durch die geringe Löslichkeit dieser Substanz, aber nicht durch ihre merkbare Konzentration zu gegebener Zeit bedingt sein. (Amer. Chem. Journ. 45. 224—30. März 1911. [1/6. 1910.] Baltimore. JOHNS HOPKINS UNIV.)

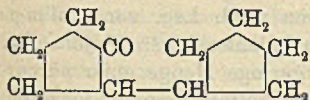
ALEXANDER.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Über die gleichzeitige Einwirkung von Muskelplasma und Pankreasextrakt auf Glucose und Maltose*. Es wurde die Einw. eines Gemisches von Muskelplasma und Pankreasextrakt auf *Glucoselsgg.* verschiedener Konzentration unter Verwendung von Toluol u. Chlf. als Antiseptics untersucht. Wie vergleichende Bestst. der Reduktionsfähigkeit der ursprünglichen Zuckerlsg. und des Reaktionsprod. gegenüber Cu-Lsg. ergaben, verschwand unter der Einw. des Muskelplasma-Pankreasextraktgemisches erhebliche Mengen Glucose aus der verwandten *Glucoselsg.*, und zwar um so mehr, je konzentrierter die *Glucoselsg.* war. CO_2 , Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure ließen sich im Reaktionsprod. nicht nachweisen, wohl aber ein Körper, der ein Biosazon von der Zus. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4$ (mkr. Platten aus W., F. 190—200°) lieferte und demnach als ein Kondensationsprod. der Glucose anzusprechen ist. Wurde ein konz. *Glucoselsg.*, die unter der Einw. von Muskelplasma u. Pankreasextrakt einen Teil ihres Reduktionsvermögens verloren hatte, mit verd. HCl gekocht, oder wurde sie auf das 10-fache Volumen verd. und wiederum der Einw. von Pankreasextrakt + Muskelplasma unterworfen, so stellte sich das ursprüngliche Reduktionsvermögen der Lsg. wieder her. — Die Verss. beweisen, daß das Verschwinden von Zucker aus einer *Glucoselsg.* unter Einw. von Muskelplasma + Pankreasextrakt nicht auf einer Zers., sondern auf einer Kondensation des Glucosemoleküls beruht. — Maltose wurde unter der Einw. eines Gemischs von Muskelplasma u. Pankreasextrakt partiell hydrolysiert. (Journ. of Biol. Chem. 9. 97—107. April. New York. ROCKEFELLER INST.) HENLE.

Georg Wiegner und Frerik Burmeister, *Die Adsorption der Zucker in wässriger Lösung*. Es wurde die Adsorption von Milchzucker u. von Rohrzucker

durch Blutkohle in wss. Lsg. untersucht, und es wurden die Adsorptionsisothermen aufgenommen. Es zeigte sich, daß Milch- und Rohrzucker annähernd gleich stark durch Kohle adsorbiert werden. Auch in Milch fand Adsorption des Milchzuckers durch Kohle statt; sie war aber merklich schwächer als in rein wässriger Lsg. Die Ursache für die Adsorption in wss. Lsg. dürfte in einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung Kohle-Lösung zu suchen sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 126—33. März. Göttingen. Lab. f. Chemie u. Bakt. d. Milch.) HENLE.

M. Godchot und F. Taboury, *Über die katalytische Hydrierung des Cyclopentanons.* (Vgl. S. 485.) Cyclopentanon lieferte bei der Hydrierung in Ggw. von Ni und H bei 125° ein Gemisch von Cyclopentanol u. einem Keton, C₁₀H₁₆O, neben etwas Cyclopentan. *Cyclopentanol*, Kp. 138—139°, identisch mit dem von WISLICENUS und HENTSCHEL durch Reduktion des Cyclopentanons mittels Na in Ggw. von wss. Ä. gewonnenen Prod. Acetat, C₅H₉OCOCH₃, sehr angenehm riechende Fl., Kp.₁₂ 52—53°, D.¹⁶ 0,9522. Beim Erhitzen mit KHSO₄ geht das Cyclopentanol in *Cyclopenten*, C₅H₈, Kp. 45°, identisch mit dem von GÄRTNER auf einem anderen Wege erhaltenen Prod., über. Durch Hydrierung mittels Ni u. H bei 125° erhält man aus dem Cyclopenten quantitativ das *Cyclopentan*, C₅H₁₀, Kp. 49°, identisch mit dem von WISLICENUS und HENTSCHEL durch Reduktion des Cyclopentyljodids mittels Zn und HCl gewonnenen Prod. — Das Keton C₁₀H₁₆O, Fl. von mentholartigem Geruch, Kp.₁₂ 116—117°, D.¹⁶ 0,9801, erstarrt bei -60° zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, F. -13°, ist wahrscheinlich das *α-Cyclopentylcyclopentanon* von nebenst. Konstitution. Oxim, F. 75°, ll. in A. und Ä. Semicarbazon, F. 210°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 881 bis 883. [27/3.*]) DÜSTERBEHN.

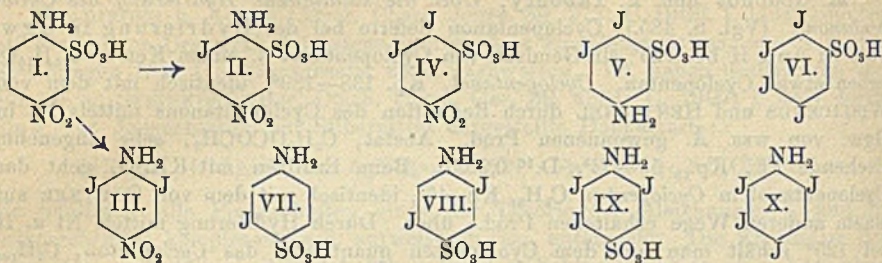


I. Salibil, *Über die Wirkung des Lichtes auf die Bromierung der tertiären o- und p-Butyltoluole und die Chlorierung des tertiären Butylbenzols und o-Butyltoluols.* Bei der Photobromierung aromatischer KW-stoffe tritt bekanntlich das Brom in die Seitenketten ein. Eine auffallende Ausnahme von dieser Regel bildet das tertiäre Butylbenzol. Vf. hatte deshalb mit dem tertiären Butylbenzol, sowie mit Butyltoluolen Chlorierungs- und Bromierungsverss. im Sonnenlichte angestellt, die folgenden ergeben haben: Das tertiäre Butylbenzol wird im Sonnenlichte nur in dem Kerne chloriert; *p-Butyltoluol* wird im Sonnenlichte vom Brom hauptsächlich (zu 89%) in der Seitenkette, teilweise aber auch im Kerne (zu 11%) substituiert; *o-Butyltoluol* wird im Sonnenlichte sowohl vom Chlor, wie auch vom Brom ausschließlich in dem Kerne substituiert. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A. 1910. 606—8. 6/12. [4/7.*] 1910. Krakau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Mary Boyle, *Über Jodbenzolmonosulfosäuren.* III. Teil. *2,3-Dijod- und 2,3,4,5-Tetrajodbenzolsulfosäure.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1683; 97. 211; C. 1910. I. 261. 1599.) Von den sechs theoretisch möglichen Dijodbenzolmonosulfosäuren wurden vier früher beschrieben, über die fünfte, 2,3-Dijodbenzolsulfosäure, wird nun berichtet. Wirkt Jodchlorid auf eine verd. salzsaure Lsg. von Anilin-o-sulfosäure, so tritt Jod ausschließlich in die p-Stellung zur Aminogruppe; man erhält auch nicht spurenweise das o-Isomere. Letzteres kann jedoch leicht erhalten werden, wenn das p-H-Atom zuerst durch NO₂ ersetzt und die p-Nitroanilin-o-sulfosäure in der nachstehenden Weise behandelt wird (s. die Formeln).

Bei der Einw. von konz. H₂SO₄ oder Gemischen derselben mit rauchender H₂SO₄ auf p-Nitroacetanilid konnte keine Sulfonierung erreicht werden. Doch

erfolgte die Nitrierung von acetylierter Anilin-o-sulfosäure in Form des Ba-Salzes leicht. Der Eintritt der Nitrogruppe in p-Stellung zur NH_2 -Gruppe wird durch Ersatz der letzteren durch Jod, Reduktion der Nitrogruppe und erneuten Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Jod bewiesen; die so entstehende S. ist 2,5-Dijodbenzolsulfosäure. — Die isomere Acetanilid-m-sulfosäure läßt sich bei so niedriger Temp. (nicht über 7°) nicht nitrieren. — Bei der Einw. von Jodchlorid auf p-Nitranilin-o-sulfosäure wird in sekundärer Rk. die Sulfogruppe durch Jod ersetzt, so daß ein Gemisch von 2-Jod-4-nitroanilin-o-sulfosäure (II.) und 2,6-Dijod-4-nitroanilin (III.)



resultiert. Der Ersatz der Sulfogruppe durch Jod bei Einw. von Jodchlorid zeigt sich auch bei den SS. VII., VIII., IX. und X. Eine verd. Lsg. von Anilin-p-sulfosäure gibt auch mit einem großen Überschuß von Jodchlorid kein Trijodanilin, sondern hauptsächlich Dijodanilinsulfosäure und eine geringe Menge einer purpurschwarzen, schwefelfreien Substanz. Ebenso gibt Anilin-o-sulfosäure nicht Jodanilin, in der m-Sulfosäure bleibt die Sulfogruppe unangegriffen. Die Einw. von Jodchlorid auf nichtsubstituierte Aminosulfosäuren ist also nur bis zu einem bestimmten Grad der von Cl und Br vergleichbar, wobei o- und p-Isomere Gemische von halogenierten Aminosulfosäuren und trihalogensubstituierten Anilinen geben. — Wirkt *Jodchlorid* auf 1 Mol. *m-Jodanilin-p-sulfosäure*, so ist 2,5-Dijodanilin-p-sulfosäure, das einzige Prod., dessen Konstitution durch Überführung in 2,5-Dijodbenzolsulfosäure bewiesen wurde. — Bei der Einführung von Jod in die zweite o-Stellung der 3-Jodanilin-p-sulfosäure (VII.) wurde auch die Tetrajodbenzolsulfosäure (VI.) erhalten.

Experimentelles. *p-Nitroanilin-o-sulfosäure* (I.); aus dem Ba-Salz der Acetanilin-o-sulfosäure in konz. H_2SO_4 mit konz. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ bei $3-7^\circ$; hellgelbe Nadeln. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; orangegelbe Krystalle. — *2-Jod-4-nitrobenzolsulfosäure*; das K-Salz, $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{JS}$, bildet hellgelbe Nadeln. — *2-Jod-4-nitroanilin-o-sulfosäure* (II.); aus p-Nitroanilin-o-sulfosäure in verd. HCl und Jodchlorid; hellgelbe Nadeln. — $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{JS}$; hellgelbe Nadeln. — Na-Salz; dunklergelbe Nadeln. — *2,3-Dijod-5-nitrobenzolsulfosäure* (IV.); aus dem Na-Salz der 2-Jod-4-nitroanilin-o-sulfosäure in verd. H_2SO_4 mit NaNO_2 bei 10° und KJ; an feuchter Luft seidenartige Nadeln. — K-Salz; hellgelbe oder cremefarbige Nadeln (aus W.). — Na-Salz; wollige Nadeln. — NH_4 -Salz; hellgelbe Nadelchen. — Ba-Salz; unl. — Das K-Salz gibt mit FeSO_4 und NH_3 , besser mit HCl und SnCl_2 , *4,5-Dijodanilin-m-sulfosäure* (V.); rötlichbraune Nadelchen; unl. in W. Das Diazoanhydrid derselben gibt mit Methylalkohol *2,3-Dijodbenzolsulfosäure*, Krystalle, F. $147-148^\circ$. — $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{J}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Nadeln. — $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{J}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Platten. — Ba-Salz, swl. — Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{ClJ}_2\text{S}$; Krystalle (aus Ä.); F. 127° . — Äthylester, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{J}_2\text{S}$; Nadeln; F. $77-78^\circ$. — Methylester, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{J}_2\text{S}$; Krystalle (aus Ä.); F. 101° . — *2,3,4,5-Tetrajodbenzolsulfosäure* (VI.); aus m-Jodanilin-p-sulfosäure in W. bei $80-90^\circ$, HCl und JCl entsteht zuerst 2,3,6-Trijodanilin-p-sulfosäure in grünlichweißen Nadeln [daneben 2,3,4,6-Tetrajodanilin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NJ}_4$ (X.)], wollige Nadeln aus Bzl., F. 163°];

aus dieser nach dem Diazotieren u. Zers. mit KJ die Tetrajodbenzolsulfosäure; das K-, Na- und NH_4 -Salz derselben bilden in W. swl. cremefarbige Nadeln. Das Chlorid, $\text{C}_6\text{HO}_2\text{ClJ}_4\text{S}$, bildet hellgelbe, wollige Nadelchen (aus Ä.) vom F. 161—162°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 325—33. März. Holloway Coll. Englefield Green.)

BLOCH.

D. Spence und J. C. Galletly, *Über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Kautschuk*. Trotzdem es bekannt ist, daß Chlorschwefel sehr leicht auf Kautschuk einwirkt, eine Rk., auf welcher der technische Prozeß der „Kaltvulkanisation“ beruht, und trotzdem nach den Unterss. von ÉTARD (Ann. Chim. et Phys. 22. 218; C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 434), BREDT u. JAGELKI (LIEBIGS Ann. 310. 112), sowie von HENDERSON u. dessen Mitarbeitern (Journ. Chem. Soc. London 55. 45; 83. 1299; 91. 1871; 93. 288) Chromylchlorid in typischer Weise auf Terpene einwirkt, ist das Verhalten des Kautschuks gegen Chromylchlorid bisher noch nicht geprüft worden. Vff. fanden, daß bei der Einw. von Chromylchlorid auf Kautschuk verschiedener Herkunft (Extra Fine Para, Island Medium Para, Kautschuk von Ficus elastica, Maniçoba, Kautschuk von Landolphia owariensis) eine wohldefinierte Verbindung von der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)$ entsteht, entsprechend der Verb., die bei der Einw. von Chromylchlorid auf Terpene gebildet wird. Das Verhalten von Chromylchlorid gegen Kautschuk entspricht aber nicht vollkommen der Einw. von Chromylchlorid auf Terpene. Zunächst ist beim Zusatz von Chromylchlorid zu Kautschuk die Wärmeentw. nicht so stark, wie bei den Terpenen (vgl. HENDERSON, Journ. Chem. Soc. London 91. 1871). Auch bei Zusatz von CrO_2Cl_2 zu einer konz. Kautschuklsg. in CS_2 ist sie nur gering. Sodann ist die Zers. der Chromylchloridverb. des Kautschuks durch W. nicht so vollkommen, wie bei den entsprechenden Verb. der Terpene. Sie löst sich leicht und vollkommen in W. und gibt eine klare, dunkelgrüne Lsg., aus der sich beim Erwärmen eine braune, flockige, gummöse M. ausscheidet. Mit Wasserdampf flüchtige Zersetzungsprodd., wie bei den Terpenen, scheinen nicht zu entstehen. Durch Zers. des Chromylchloridderivates des Kautschuks mit W. und Extraktion der wss. Lsg. mit Ä. erhielten Vff. eine unreine, aldehydartige Substanz, die mit Phenylhydrazin ein Derivat gab. Aus derselben wss. Lsg. konnte eine in allen organ. Lösungsmitteln unl. Substanz isoliert werden, die Cr u. Cl scheinbar in bestimmten Mengenverhältnissen enthielt und noch einen komplex kolloidalen Charakter besaß. Durch Dialysieren der wss. Lsg. des Chromylchloridderivates gegen W. können Cr und Cl fast vollkommen entfernt werden. Es bleibt dabei eine opaleszierende kolloidale Lsg. zurück, die sich beim Kochen nicht verändert. Aus dieser Lsg. konnten die schon erwähnten beiden Substanzen neben undefinierbaren, harzartigen Zersetzungsprodd. erhalten werden. Aus dem Umstande, daß die Zersetzungsprodd. noch kolloidalen Charakter besitzen, ergibt sich, daß Chromylchlorid auf Kautschuk zunächst nicht so intensiv einwirkt, wie auf Terpene. Vff. glauben, daß mit Hilfe der ÉTARDSchen Rk. ein weiterer Einblick in die Konstitution des Kautschuks wird gewonnen werden können. Verss., diese Rk. für die quantitative Best. des Kautschuks zu verwerten, scheiterten an der starken Hygroskopizität des Chromylchloridderivates.

Experimentelles. Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)$. B. Eine 2,25% ige Lsg. von Kautschuk in trockenem CS_2 versetzt man allmählich unter starkem Rühren so viel einer 5% ige Lsg. von Chromylchlorid in CS_2 , daß auf 1 Mol. Kautschuk ein wenig mehr als 2 Mol. CrO_2Cl_2 kommen. Der sich schnell ausscheidende voluminöse, dunkelbraune Nd. wird durch Dekantation mit CS_2 gewaschen, bis er kein CrO_2Cl_2 mehr enthält, dann schnell abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Dunkelbraunes Pulver, unl. in organ. Lösungsmitteln, ll. unter Zers. in W. (Journ.

F. Willy Hinrichsen und Julius Marcusson, *Zur Kenntnis der Kautschukharze. 2. Abhandlung.* (1. Mitteilung Ztschr. f. angew. Ch. 23. 49; C. 1910. I. 772.) Vff. haben (mit H. Quensell) an 26 neuen Proben verschiedener Art und Herkunft (Aruvimi, Cameta, Caucho balls, Gambia, Guayule, Java, Kongo, Loanda, Madagaskar, Manaos, Manicoba, Massai, Mattogrosso, Para, Pontianac, Cameta negroheads, Kassai, schwarzer Kongo, Manaos negroheads, Manicoba negroheads, Massai niggers, Peruvian balls, Thimbles) das *optische Verhalten der Kautschukharze* geprüft. Die Verss. bestätigten den früheren Befund, daß die weitaus meisten Kautschukharze optisch-aktiv sind. Ausnahmen bilden lediglich die Harze aus Para, Mattogrosso und aus Caucho balls. Während Para und Mattogrosso, ebenso wie die früher untersuchten Para- u. Ceylonsorten in der Hauptsache wahrscheinlich aus Heveaarten gewonnen werden, sind die Stammpflanzen der Caucho balls weniger sicher. Doch ist es wahrscheinlich, daß auch für diese neben Castilloa, wenigstens teilweise Heveaarten in Frage kommen. Zur Aufklärung der Frage, ob ausschließlich die aus Heveaarten stammenden Kautschuksorten optisch-inaktive Harze liefern, sind noch weitere Verss. mit Proben erforderlich, deren botanische Herkunft einwandfrei feststeht.

Bei der Best. der Verseifbarkeit zeigte sich, daß wie bei den früheren Verss. das Harz aus Parakautschuk die größte Verseifbarkeit von allen untersuchten Proben aufwies. Auch bei der Best. der optischen Aktivitäten der unverseifbaren Harzanteile wurde die frühere Beobachtung bestätigt, daß in der Regel die Aktivität der unverseifbaren Anteile für sich die Drehung der ursprünglichen Gesamtharze übertrifft. Eine auffällige Ausnahme bildet nur das Harz aus Manicobakautschuk, dessen unverseifbare Anteile im Gegensatz zu dem ursprünglichen Harz überhaupt keine deutliche Aktivität mehr zeigen. Da auch die verseifbaren Anteile optisch-inaktiv waren, mußte in diesem Falle das Kochen mit alkoh. Lauge die Racemisierung der optisch-aktiven Bestandteile veranlaßt haben.

Eine besonders starke Aktivität weist Pontianacharz auf ($[\alpha]_D = +60^\circ$). Dieses Harz ist schon von C. O. WEBER (Gummi-Ztg. 17. 397; 18. 342), von ALEXANDER (Gummi-Ztg. 18. 867; C. 1904. II. 705), TSCHIRCH und MÜLLER (TSCHIRCH, „Die Harze etc.“, 2. Aufl., 1906, Bd. I, S. 1027) u. a. untersucht worden. Als Hauptbestandteil isolierten Vff. eine Substanz, F. 158°, bei deren Elementaranalyse den Angaben ALEXANDERS und TSCHIRCH u. MÜLLERS entsprechende Werte gefunden wurden. Die bei der Best. des Mol.-Gew. ermittelten Werte (372 und 393) zeigen aber, daß die von ALEXANDER (nur unter Vorbehalt, der Ref.) gemachte Annahme, daß eine Verb. $(C_{10}H_{16})_2O_2$ vorliegen könne (Mol.-Gew. 712), nicht zutrifft. Die Verss. der Vff. bestätigen vielmehr die schon von SACK und TOLLENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4110; C. 1904. II. 1655) und von COHEN (Arch. der Pharm. 245. 236; C. 1907. II. 1251) ermittelte Tatsache, daß der Hauptbestandteil des Pontianacharzes ein phytosterinartiger Körper ist.

Die Verss. der Vff. zeigen, daß die Prüfung auf optische Aktivität gute Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage gibt, ob ein Kautschukharz aus Oxydationsprodukten des Kautschuks oder aus Stoffen besteht, die zum Kautschuk-KW-stoff unmittelbar in keiner Beziehung stehen.

Verss. mit vulkanisierten Proben aus Parakautschuk und Kongo ergaben, daß schon der Ersatz von $\frac{1}{6}$ des Gesamtkautschuks durch Kongo, entsprechend 6,8% Kautschuk auf die Gesamtmischung bezogen, genügte, um auf optischem Wege nachzuweisen, daß kein reiner Parakautschuk vorliegt.

Aus einigen der untersuchten Harze wurden benzolunl. Anteile isoliert, die auffallenderweise Linksdrehung zeigen.

Die bisherigen Ergebnisse der Unterss. fassen Vff. in den folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Kautschukharze besitzen zum weitaus größten Teile optische Aktivität. Ausnahmen bilden nur wenige, vorwiegend aus Heveaarten stammende Sorten, wie Parakautschuk. 2. Die optisch-aktiven Harze weisen in der Regel hohe Gehalte (über 50%) an unverseifbaren Anteilen auf. Die Aktivität reichert sich in den unverseifbaren Anteilen an. 3. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten auch für vulkanisierte Materialien. 4. Als Träger der Aktivität kommen nur die Begleitstoffe des Kautschuks in Frage. Die Derivate (Oxydationsprodd.) des Kautschuk-KW-stoffs selbst sind optisch-inaktiv. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 725 bis 729. 21/4. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde.) ALEXANDER.

M. Gomberg und D. D. Van Slyke, *Über Triphenylmethyl*. (Zwanzigste Mitteilung.) (XVIII. u. XIX. vgl. LIEBIGS Ann. 370. 142; 376. 183; C. 1910. I. 442; II. 1654.) Frühere Unterss. hatten die Existenz zweier tautomeren Formen der Triphenylmethylderivate, einer benzoiden und einer chinoiden, sichergestellt (Formeln vgl. I. c.). Bei dieser Umwandlung eines Benzolkernes in die chinoiden Form erhält ein in p-Stellung befindliches Halogenatom aliphatischen Charakter, d. h. große Reaktionsfähigkeit. Vorliegende Unters. beschäftigt sich nun mit der Frage, ob neben oder an Stelle der p-Chinonbildung eine o-Chinonbildung auftreten kann. In diesem Falle müßte auch in o-Stellung gebundenes Halogen reaktionsfähig werden. Die Verss. zeigen, daß dies nicht der Fall ist.

Synthese des Materials. *o*-Chlortriphenylcarbinol, $C_{19}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2 \cdot (C_6H_4Cl)COH$, aus *o*-Chlorbenzoesäureester und Phenylmagnesiumbromid, Krystalle, F. 95°. — *o*-Chlortriphenylcarbinolchlorid, $C_{19}H_{14}Cl_2 = (C_6H_5)_2CClC_6H_4Cl$, bildet sich bei Einw. von HCl u. $CaCl_2$ auf die benzolische Lsg. des Carbinols, farblose Krystalle, F. 136°. — Beim Kochen des Chlorids mit Na-Äthylat entsteht *o*-Chlortriphenyläthoxymethan, $C_{21}H_{19}OCl = ClC_6H_4(C_6H_5)_2COC_2H_5$, farblose Krystalle, F. 77°, ll. in Ä., Lg., A., Bzl. — *o*-Chlortriphenylanilidomethan, $C_{25}H_{20}NCl = ClC_6H_4 \cdot (C_6H_5)_2CNHC_6H_5$, aus dem Carbinolchlorid und Anilin in Bzl., große, farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 121°, wl. in Bzl. — *Unsymm. o*-Chlortetraphenyläthan, $C_{26}H_{21}Cl = ClC_6H_4(C_6H_5)_2C \cdot CH_2C_6H_5$, aus Carbinolchlorid u. Benzylmagnesiumchlorid in Ä., Krystalle (aus Lg.), F. 165,5°, sll. in Bzl., ll. in Ä. und w. Lg., weniger in A. — *o*-Bromtriphenylcarbinolchlorid, $C_{19}H_{14}ClBr = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4Br$, aus *o*-Brombenzoesäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid und Behandeln des entstehenden Carbinols mit HCl in Bzl. in Ggw. von $CaCl_2$. — *o*-Bromtriphenylcarbinol, $C_{19}H_{15}OBr = BrC_6H_4(C_6H_5)_2COH$, entsteht beim Kochen des Chlorids mit Essigsäure. Farblose Krystalle (aus Lg.), F. 104°, ll. in Bzl. und Ä., weniger l. in A. und PAe. — *o*-Bromtriphenylanilidomethan, $C_{25}H_{20}NBr = BrC_6H_4(C_6H_5)_2CNHC_6H_5$, aus Carbinolchlorid und Anilin in Bzl., farblose Krystalle, F. 126°, ll. in Bzl., h. PAe. und A., wl. in k. A. — *Asymm. o*-Bromtetraphenyläthan, $BrC_6H_4(C_6H_5)_2CCH_2C_6H_5$, aus Carbinolchlorid und Benzylmagnesiumchlorid in absol. Ä. Krystalle, F. 153°. — *o*-Bromtriphenyläthoxymethan, $C_{21}H_{19}OBr = BrC_6H_4(C_6H_5)_2COC_2H_5$, aus Carbinolchlorid und Na-Äthylat, weiße Krystalle (aus A.), F. 69–70°.

o-Bromdi-*p*-chlortriphenylcarbinolchlorid, $C_{19}H_{13}Cl_3Br = BrC_6H_4(C_6H_4Cl)_2CCl$, aus *o*-Brombenzoesäureester und *p*-Chlorphenylmagnesiumjodid und Behandeln mit HCl in Bzl. in Ggw. von $CaCl_2$, Krystalle, aus Lg., F. 165°, wl. in Lg., l. in Chlf. und Ä., ll. in Bzl. — *o*-Bromdi-*p*-chlortriphenylcarbinol, $C_{12}H_{13}OClBr = BrC_6H_4 \cdot (C_6H_4Cl)_2COH$, beim Kochen des Carbinolchlorids mit Eg. Krystalle (aus A. oder Lg.), F. 107°, ll. in Bzl. und Ä., zl. in A. und Lg. — *o*-Bromdi-*p*-chlortriphenyläthoxymethan, $C_{21}H_{17}OCl_2Br = BrC_6H_4(C_6H_4Cl)_2COC_2H_5$, aus dem Carbinolchlorid

und Na-Äthylat in absolutem A. Krystalle (aus Lg.), F. 108°, ll. in Bzl., Ä., Lg., weniger l. in A. — *o*-Bromdi-*p*-chlortriphenylamidomethan, $C_{26}H_{18}NCl_2Br = BrC_6H_4(C_6H_4Cl)_2CNHC_6H_5$. Wird bei 211° grün, F. 212°, wl. in den üblichen Lösungsmitteln außer h. Bzl. — *Asymm. o*-Bromdi-*p*-chlortetraphenyläthan, $C_{26}H_{18}Cl_2Br = BrC_6H_4(C_6H_4Cl)_2CCH_2C_6H_5$, Krystalle (aus A.), F. 162°, ll. in Bzl., wl. in Ä. u. Lg., wl. in A. — *p*-Bromdi-*p*-chlortriphenylcarbinol, $C_{19}H_{13}OCl_2Br = BrC_6H_4(C_6H_4Cl)_2COH$, aus Brombenzoesäureester u. Phenylmagnesiumbromid, Krystalle (aus PAe.), F. 106°. Geht durch HCl in Bzl. in das Carbinolchlorid, F. 122° (vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1863; C. 1907. II. 63) über. — *p*-Bromdi-*p*-chlortriphenyläthoxy-methan, $C_{21}H_{17}OCl_2Br = BrC_6H_4(C_6H_4Cl)_2COC_2H_5$, Krystalle (aus Ä.), F. 188°, l. in Bzl., zl. in Ä., wl. in A. — *p*-Bromdi-*p*-chlortriphenylamidomethan, $C_{24}H_{16}NCl_2Br = BrC_6H_4(C_6H_4Cl)_2CNHC_6H_5$, Krystalle (aus Bzl. + PAe.), wird beim Erhitzen auf 178° grün, F. 182°, l. in Bzl., zl. in Ä., unl. in A. und Lg. — Verss. zur Synthese von Di- u. Tri-*o*-chlortriphenylcarbinolchlorid mittels GRIGNARDs Rk. lieferten sehr schlechte Ausbeuten.

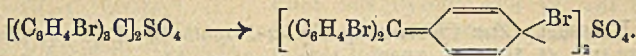
Bei der Einw. von molekularem Silber auf die *p*-Halogenderivate des Triphenylcarbinolchlorids wird außer dem Carbinol-Cl noch mehr Halogen herausgenommen; die Menge ist abhängig von der Anzahl der Halogenatome im Molekül (vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1886; C. 1907. II. 64). Die vorliegenden Verss. mit neuem Material geben Zahlen, die vollkommen mit der Theorie (vgl. l. c.) übereinstimmen. Dagegen tritt Halogen in *o*-Stellung in keinem Falle in Rk. Br in *p*-Stellung ist etwas reaktionsfähiger als Cl. Das Halogen in *o*-Stellung übt auf die bei Einw. von Ag entstehende Farbe einen stärkeren Einfluß aus als das in *p*-Stellung befindliche, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Farbe durch Einw. v. Ag
Triphenylcarbinolchlorid	Tiefgelb
Mono- <i>p</i> -chlortriphenylcarbinolchlorid	{ Hellrot
Mono- <i>o</i> -chlortriphenylcarbinolchlorid	{ Dunkelrot
Mono- <i>p</i> -bromtriphenylcarbinolchlorid	{ Braunrot
Mono- <i>o</i> -bromtriphenylcarbinolchlorid	{ Dunkelrot (Purpur)
Mono- <i>p</i> -bromdi- <i>p</i> -chlortriphenylcarbinolchlorid	{ Orange
Mono- <i>o</i> -bromdi- <i>p</i> -chlortriphenylcarbinolchlorid	{ Tiefpurpurrot
Di- <i>p</i> -bromtriphenylcarbinolchlorid	{ Orange
Di- <i>o</i> -chlortriphenylcarbinolchlorid	{ Tiefviolett
Mono- <i>p</i> -chlordi- <i>p</i> -bromtriphenylcarbinolchlorid	Orange

Löst man Tri-*p*-bromtriphenylcarbinolchlorid in SO_2 u. schüttelt mit AgCl, so werden nacheinander alle drei Br-Atome durch Cl ersetzt. Dies erklärt sich durch ein Gleichgewicht zwischen benzoider und chinoider Form in Lsg., bei welchem zum Teil Br-haltige, zum Teil Cl-haltige Kerne im chinoiden Zustande vorhanden sind. Die ersteren reagieren mit AgCl, hierdurch wird das Gleichgewicht gestört, neue chinoide Kerne mit Br bilden sich u. s. w. Da die weiter unten beschriebenen Verss. mit den Sulfaten ergaben, daß Br in *p*-Stellung stärker als Cl die Chinonbildung auf denjenigen Kern lenkt, indem es enthalten ist, haben Vff. untersucht, ob der gleiche Einfluß sich auch zugunsten einer möglichen *o*-Chinonbildung äußerte. Jedoch zeigte sich, daß beim Schütteln von *o*-Bromtriphenylcarbinolchlorid und *o*-Bromdi-*p*-chlortriphenylcarbinolchlorid mit AgCl in SO_2 (1 Monat bei 20 und 1 Monat bei 50°) keinerlei AgBr entstand. Das *o*-Br-Atom kann also keine *o*-Chinonbildung bewirken.

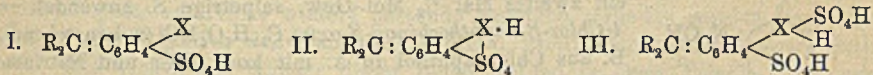
Einw. von Ag_2SO_4 auf *o*- und *p*-Halogenderivate von Triphenylcarbinolchlorid. Die erste Einw. von Ag_2SO_4 auf *p*-bromiertes Triphenyl-

carbinolchlorid bewirkt den Ersatz des aliphatisch gebundenen Cl des Zentralatoms unter B. stark gefärbter neutraler Triphenylmethylsulfate. Dann wird aus jedem Triphenylmethylradikal ein Br-Atom — nicht mehr — herausgenommen. Diese Rk. ist nur dadurch zu erklären, daß die Sulfate im Moment ihrer B. Tautomerisation erleiden und demnach einen Chinonring besitzen:



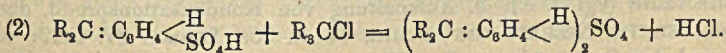
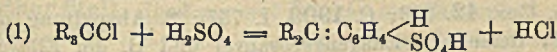
Durch Best. der durch Ag_2SO_4 herausgenommenen relativen Mengen Cl und Br haben Vf. ermittelt, in welchem Maße Cl und Br die Chinonbildung auf ihren Benzolkern hinlenken, ferner die Möglichkeit einer o-Chinonbildung untersucht. Es ergab sich, daß, wenn Br und Cl in verschiedenen Ringen derselben Verb. die p-Stellungen einnehmen, das Br leichter als Cl herausgenommen wird. Stehen z. B. ein Br und 2 Cl in p-Stellung, so reagiert nur $\frac{1}{10}$ des ringgebundenen Cl, dagegen $\frac{9}{10}$ des Br. Sind 2 Br u. 1 Cl vorhanden, so liegt die Menge reaktionsfähigen Cl innerhalb der Bestimmungsfehler. In keinem Falle ist die Gesamtmenge des Ringhalogens größer als 1 Atom. Das Br lenkt also die Chinonbildung deutlich auf den Kern, in welchem es sich befindet. — Br in o-Stellung reagierte niemals, konnte also keine o-Chinonbildung seines Benzokerns bewirken. In Ggw. steigender Mengen von H_2SO_4 treten bedeutend kleinere Beträge von Halogen mit Ag_2SO_4 in Rk. Zwischen der Menge der zugesetzten S. und der des durch sie geschützten Halogens besteht kein einfaches Verhältnis; der reaktionshindernde Einfluß ist beim p-Cl erheblich kleiner als beim p-Br.

Analog zu den von GOMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1853; C. 1907. II. 58) dargestellten sauren Sulfaten gab auch p-Bromdi-p-chlortriphenylcarbinol in Methylsulfat mit H_2SO_4 im selben Lösungsmittel ein krystallinisches Salz, dessen Zus. zwischen $R_3CSO_4H \cdot 1\frac{1}{2}H_2SO_4$ u. $R_3CSO_4H \cdot 2H_2SO_4$ schwankte. Wahrscheinlich enthält die reine Verb. $2H_2SO_4$. Beim Schütteln der Lsg. des sauren Sulfats in SO_2 oder Methylsulfat mit Ag_2SO_4 (2 Monate bei 50°) entsteht nur ganz wenig Halogensilber. — Für die einfach sauren Sulfate halten Vf. die Formeln I. u. II. für die wahrscheinlichsten für die mehrfach sauren III., wo X = Halogen:



In II. u. III. befindet sich das Halogen im 3-wertigen Zustande (Chloronium-, bzw. Bromoniumverb.), so daß es durch Ag nicht gefällt wird. Formel III. bringt demnach den Schutz des p-Halogen in den sauren Sulfaten zum Ausdruck. Ist x = Cl, so entspricht die Konstitution der Verb. hauptsächlich der Formel I., ist x = Br, der Formel II., d. h. Br zeigt größere Neigung zum Übergang in den 3-wertigen Zustand als Cl. Tatsächlich reagiert beim Schütteln des einfach sauren Mono-p-bromtriphenylcarbinolsulfats mit Ag_2SO_4 das Br überhaupt nicht oder nur zu einem ganz kleinen Betrage.

Um die Affinität des Bromoniumradikals zur S. zu ermitteln, bestimmten Vf. die Menge der durch H_2SO_4 aus Carbinolchloriden verdrängten HCl. Im Falle des einfachen Triphenylcarbinolchlorids muß die Rk. folgendermaßen verlaufen:

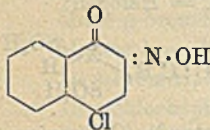


Handelt es sich dagegen um ein Carbinol mit p-Halogen, so wird die Rk. (2)

wegen der Salznatur der nach (1) entstehenden Bromonium- oder Chloroniumverbb. fast völlig ausbleiben. Tatsächlich werden aus 2 Mol. Triphenylcarbinolchlorid 2 Mol. HCl ausgetrieben, während p-Brom- und Di-p-bromtriphenylcarbinolchlorid selbst bei längerer Dauer des Vers. nur 1,3 Mol. abgeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 531—49. April. Ann. Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) PINNER.

Arnold Reissert, *Zur Chlorierung des α -Naphthols*. Das von KALLE & Co. (DRP. Nr. 167458; C. 1906. I. 1067) erhaltene Monochlor- α -naphthol ist identisch mit dem 2-Chlor- α -naphthol, wie Vf. durch die Überführung in 2,4-Dichlornaphthol bei der weiteren Chlorierung und durch die B. von 1,2,4-Trichlornaphthalin beim Erhitzen mit PCl_5 nachweisen konnte. Um zu dem bisher nur nach dem Verf. von REVERDIN, KAUFFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3049; C. 96. I. 163) zugänglichen 1,4-Chlornaphthol in einfacherer Weise zu gelangen, hat Vf. den Weg über die 1,2-Oxynaphthoesäure eingeschlagen.

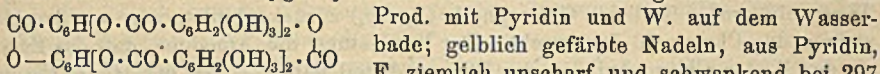
4-Chlor-1-oxo-2-naphthoesäure, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$, B. aus 1-Naphthol-2-carbonsäure in Methylalkohol mit Cl bei 30—40°, oder besser in Eg. bei 60°; farblose Nadelchen, aus Eg. oder A., F. 234°; fast unl. in sd. W., swl. in Bzl., wl. in Ä., l. in Methylalkohol, A., Eg., zll. in Aceton; spaltet beim Erhitzen CO_2 , u. HCl ab, unter tiefgreifender Zers. Beim Sublimieren im Vakuum konnte Chlornaphthol erhalten werden, jedoch in schlechter Ausbeute. Am besten erhält man das 4-Chlor-1-naphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCl}$; wenn man die S. in Naphthalin oder Nitrobenzol suspendiert und nach Zusatz einer kleinen Menge Anilin auf 170—180° erhitzt; F. 120—120,5°. — Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf die 1,2-Oxynaphthoesäure in alkal. Lsg. entsteht neben der gechlorten S. unter CO_2 -Abspaltung ein gechlortes Naphthol, das bei 63° konstant schmolz, sich aber als ein Gemisch von 2-Chlornaphthol u. 2,4-Dichlornaphthol erwies. — Bei der Einw. von salpetriger S. auf die Chloroxynaphthoesäure entsteht das 4-Chlor- β -naphthochinon- β -oxim (s. u.); jedoch reagiert nur die Hälfte der vorhandenen Chloroxynaphthoesäure; die andere Hälfte vereinigt sich mit dem entstandenen Oxim zu einer Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NCl}_2$, die durch fraktionierte Krystallisation nicht in ihre Komponenten zerlegt werden konnte; dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man einmal 1 Mol.-Gew. und ein zweites Mal $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. salpetrige S. anwendet. — 4-Chlor- β -naphthochinon- β -oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$ (nebenstehend), B. aus Chlornaphthol in A. mit konz. HCl und Natriumnitrit in Wasser unter äußerer Eiskühlung; wird über das wl., rote Na-Salz gereinigt; hellgelbe Nadelchen, F. 157°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 865—69. 8/4. [24/3.] Marburg. Univ.-Lab.) BUSCH.



M. Nierenstein, *Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. IV. Über Galloyl ellagsäure*. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1267; C. 1910. I. 2094.) Die Beobachtung von BJOLIBESCHSKY (Pharm. Journ. 22. 3), daß die Gerbsäure von Polygonum bistarti beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Ellagsäure und Gallussäure zerfällt, liefert einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der Blumbildung, resp. Ablagerung von Ellagsäure in der Pflanze. Für den Mechanismus der Blumbildung kommen demgemäß folgende Vorgänge in Betracht: 1. Oxydation der Digallussäurekomponente des Tanningemenges über Luteosäure zur Ellagsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 353; C. 1909. I. 757); 2. Abspaltung der Luteosäure aus dem Glucosid derselben (Ellagengerbsäure) und B. der Ellagsäure aus der freien Luteosäure (vgl. l. c.); 3. Aufspaltung von Kondensationsprodd. der Ellagsäure (vgl. PERKIN, NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc. London 87. 1422; C. 1905. II. 1589) und der Gallussäure in ihre Komponenten; in diesem Falle könnte die Ellagsäure im Gerbstoffmoleküle präformiert sein oder als Luteosäureradikal vor-

kommen. — Um den letzten Fall näher aufzuklären, hat Vf. versucht, Galloylverb. der Ellagsäure und der Luteosäure darzustellen.

Tetragalloylellagsäure, $C_{42}H_{22}O_{24}$ (s. nebenstehend), B. aus Ellagsäure in $\frac{2}{1}$ -n. NaOH mit Tricarbomethoxygalloylchlorid in Ä. unter Kühlung und Verseifen des



Prod. mit Pyridin und W. auf dem Wasserbade; gelblich gefärbte Nadeln, aus Pyridin, F. ziemlich unscharf und schwankend bei 297 bis 300° unter Zers., bei 274—287° tritt schon Verkohlung ein; gibt mit FeCl_3 eine blaugrüne Färbung und auch die GRIESMEYERSCHE Rk. für Ellagsäure; KCN färbt die S. nicht; zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in *Ellagsäure* u. *Gallussäure*; gibt beim Acetylieren ein Gemisch, aus dem mit Toluol *Triacetylgallussäure* (F. 165—166°) extrahiert werden konnte. Verss., die Galloylellagsäure partiell zu verseifen, schlugen fehl, desgleichen Verss., die Luteosäure für den Aufbau von Galloylderivaten zu verwenden. — Die Galloylellagsäure ist l. in W., wird von Hauptpulver wie auch Casein quantitativ absorbiert und von Gelatine gefällt.

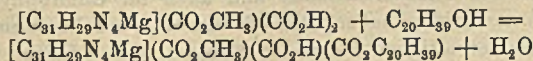
Die Gelatinefällung geben: *Gallussäuremethylester*, *Digallussäure*, *Luteosäure* (in Pyridinlsg.), *Ellagengerbsäure* und *Tetragalloylellagsäure*, dagegen geben keine Fällung mit Gelatinelsg. Gallussäure, Ellagsäure, Pentaoxy- und Hexaoxybiphenylmethylid; daraus kann mau folgern, daß die Gelatinefällung von der Anwesenheit der Gruppe $\cdot\text{CO} \cdot \text{O} \cdot$ (die Vf. schon früher, Chem.-Ztg. 30. 1101; C. 1906. II. 1783, als *Tannophor* bezeichnet hat), der Stellung der Hydroxylgruppen und der Anwesenheit der Carboxylgruppe abhängt; augenscheinlich ist sie auf chemische Vorgänge zurückzuführen, und die *Lederbildung* (*Gerbung*) beruht daher nicht auf einem rein physikalischen Prozeß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 837—40. 8/4. [25/3.] Bristol. Biochem. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Rud. Kobert, *Über Saponine*. Die Best. der elementaren Zusammensetzung ergibt, daß einer größeren Anzahl von Saponinen eine gemeinsame allgemeine Formel zuzukommen scheint, nämlich $C_nH_{2n-8}O_{10}$. Dank dieser Formel gelang es dem Vf., eine Reihe von speziellen Formeln vorauszuberechnen, zu welchen später zahlreiche weitere passende Saponine gefunden worden sind. Für einige Formeln fanden sich manchmal mehrere, wohl untereinander isomere Saponine. Die wichtigsten Glieder dieser Reihe werden in einer Tabelle zusammengestellt, ebenso die Saponine $C_nH_{2n-10}O_{28}$, deren Zus. auf einer Verallgemeinerung der Digitoninformel beruht. In weiteren Tabellen werden *Anfangs-Sapogenine* (sekundäre Glucoside) mit einem gemeinsamen Gehalt von 7 Atomen O zusammengestellt, welche nahezu auf die allgemeine Formel $C_nH_{2n-6}O_7$ stimmen, ferner *Endsapogenine*, welche der Sapogenolformel $C_nH_{2n-6}O_3$ entsprechen, und weiter *Sapogenine*, welche als Oxysapogenole, $C_nH_{2n-8}O_3$, aufgefaßt werden können. Bezüglich der physikalischen und pharmakologischen Eigenschaften und der therapeutischen Gesichtspunkte sei auf das frühere Referat (S. 998) verwiesen. (UNNA-Festschrift. Bd. I. 161—83. 1911. Sep. v. Vf.)

BLOCH.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll. XIII.* Richard Willstätter und Arthur Stoll, *Spaltung und Bildung von Chlorophyll*. (XII. vgl. WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, S. 554.) Nachdem früher die Umesterung des Chlorophylls, sowie seine Hydrolyse mittels der Chlorophyllase (S. 490) beschrieben worden ist, zeigen die Vf. nun, wie die Synthese des Chlorophylls gemäß der Gleichung:



ausgeführt werden kann. Man digeriert z. B. das Mehl von Galeopsisblättern einige Tage lang mit feuchtem Ä.; der Phytol ester wird hydrolytisch gespalten, die Phytolzahl sinkt vom Anfangswert 33,8 auf wenige Prozente; nun fügt man Phytol zu der mit dem Blattmehl angesetzten Ätherlsg., dann wird in einigen Tagen ein großer Teil des Chlorophylls ($\frac{1}{8}$ — $\frac{3}{4}$) zurückgebildet, was aus dem Ansteigen der Phytolzahl hervorgeht. Der Vers. stützt die Annahme, daß das Enzym an der B. des Chlorophylls in der Pflanze Anteil habe. — Bei der Hydrolyse und Synthese bleibt das Chlorophyll in seinem Phytochrominkomplex intakt; das Mg-freie Derivat des Reaktionsprod. liefert bei der Verseifung das normale Gemisch von Phytochlorin e und Phytorhodin g u. keine anderen basischen Spaltprodd. — Die Esterifizierung mit Äthylalkohol geht etwa doppelt so weit als die mit der gleichen Anzahl von Molekülen Phytol und regeneriert 57% des Chlorophylls in Form von Äthylchlorophyllid. Dadurch wird erklärt, daß bei der Extraktion von Galeopsismehl mit gewöhnlichem, nicht ganz alkoholfreiem Ä. in geringer Ausbeute BORODINSche Krystalle erhalten werden (vgl. S. 490). (LIEBIGS Ann. 380. 148—54. 11/4. [1/2.] Chem. Lab. schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

R Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll. XIV. Richard Willstätter und Max Isler, Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen. 3.* (2. vgl. WILLSTÄTTER, OPPÉ, S. 490.) Je gleichartiger die Methoden für die Trocknung der Blätter und für die Extraktion und Spaltung des Chlorophylls wurde, desto mehr sind zwei Spaltungsprodd. in den Vordergrund getreten, Phytochlorin e und Phytorhodin g. Die vorliegende Unters. ergibt, daß alle früher beobachteten Unterschiede bei der Verarbeitung verschiedenartigen Pflanzenmaterials nicht durch natürliche Unterschiede im Phytochromin, sondern durch nachträgliche Veränderungen des Chlorophylls bedingt sind. Diese finden mitunter statt bei der Trocknung von Pflanzen, zumeist aber in den Extrakten und bei der Verseifung. Man kann diese Differenzen beim Arbeiten mit gut getrockneten Pflanzen vollkommen ausschalten, wenn man auf die Chlorophyllsg. sogleich nach der Extraktion S. einwirken läßt und die Verseifung des gebildeten Phäophytins in der Kälte ausführt. So gelingt es, aus den getrockneten Blättern aller Pflanzen (zahlreichen Arten der verschiedenen Klassen) ein und dieselben zwei Chlorophyllderivate, Phytochlorin e und Phytorhodin g, und nur diese zu isolieren.

Während die Chlorophyllase nur bei der Berührung der Pflanzensubstanz mit dem Chlorophyllextrakt in Wrkg. tritt, erleidet das Chlorophyll in den abfiltrierten Extrakten Veränderungen im *Phytochromin*, und zwar je nach dem Material, verschieden leicht, besonders leicht bei Brennesseln. Wurden Brennesselextrakte einige Zeit stehen gelassen, so wurde beim *Abbau des Phäophytins* statt des normalen Phytochlorins e das viel schwächer basische, erst in 11%ig. HCl l. Phytochlorin f gefunden, und auch an Stelle des Phytorhodins g wurde ein schwächer basisches Phytorhodin (h) erhalten. Einen noch wichtigeren Einfluß hat die Empfindlichkeit des Phytorhodins gegen Alkali; je länger die Verseifung in der Wärme andauert, desto mehr verschiebt sich das Verhältnis zwischen Rhodin und Chlorin zuungunsten des ersteren. Wird diese Fehlerquelle vermieden, so scheint das *Verhältnis zwischen Phytochlorin und -rhodin* bei vielen Pflanzen ungefähr konstant zu sein, nämlich häufig 2,5 Mol : 1 Mol.

Die Schwierigkeiten, welche bei Anwendung von frischem Pflanzenmaterial dadurch bedingt sind, daß beim Zerkleinern u. Extrahieren größerer Mengen leicht Veränderungen in der Pflanzensubstanz und auch im Chlorophyll eintreten, besonders durch Fermentrkk., haben die Vf. durch Vorbehandlung des Pflanzenmaterials mit wasserhaltigem Holzgeist überwunden, durch welche die Zer-

kleinerung und Extraktion sehr erleichtert wird. Die nach diesem Verf. präparierten frischen Blätter haben bei der Verarbeitung auf Phäophytin u. der Spaltung desselben stets dieselben Chlorophyllderivate geliefert wie getrocknetes Material, nämlich *Phytochlorin e* und *Phytorhodin g*, und zwar ebenfalls in dem Verhältnis 2,5:1 Mol. Doch hat die Verarbeitung frischer Pflanzen gegenüber der von getrockneten keinerlei ersichtlichen Vorteil.

Die Tatsache, daß die Spaltung des Chlorophylls beliebiger Herkunft das Gemisch von Chlorin e und Rhodin f liefert, läßt zwei Deutungen zu. Entweder entstehen die beiden Derivate nebeneinander aus demselben Molekül von Chlorophyll und Phäophytin. Dagegen spricht das Molekularverhältnis der beiden Derivate u. die Best. der Mol.-Geww. Dann bleibt nur die Annahme übrig, daß das *Chlorophyll aus zwei Komponenten besteht*, von denen die eine zum *Phytochlorin*, die andere zum *Phytorhodin* abgebaut wird, was mit STOKES, SORBY und TSWETT zur Annahme der Existenz zweier Chlorophyllfarbstoffe führt.

Aus dem experimentellen Teil, welcher Genaueres enthält über die Bedingungen der Verseifung, die Spaltungsprodd. des Phäophytins einer Anzahl getrockneter Pflanzen, darunter besonders Brennesseln, die Veränderung des Chlorophylls (Auftreten von *Phytochlorin f*), Verarbeitung frischer Blätter u. das Spektrum der Chlorophyllauszüge, sei folgendes hervorgehoben: *Analyse des Chlorophylls und Phäophytins durch colorimetrische Best. der Spaltungsprodd.*: Man bestimmt quantitativ das *Phytochlorin e* und *Phytorhodin g*, die aus einer gegebenen Menge des Phäophytins oder eines anderen Phäophorbids durch alkoh. KOH entstehen, durch colorimetrischen Vergleich mit gewogenen Mengen der reinen Stoffe; dadurch erfährt man das Verhältnis des Chlorins zum Rhodin nach dem Gewicht oder nach Molen. Die beiden Spaltprodd. machen annähernd $\frac{2}{3}$ vom Gewicht des Phäophytins aus, da dieses etwa 33% Phytol enthält; findet man zu wenig von den beiden Derivaten, wenn also z. B. *Phytochlorin f* auftritt, so kann aus der Differenz auf den Betrag von verändertem Chlorophyll geschlossen werden. Die Methode ergibt auch das Verhältnis der zwei Chlorophyllkomponenten, von welchen die eine das *Phytochlorin e*, die andere das *Phytorhodin g* liefert. Man reibt 0,05—0,1 g umgeschiedenes, exsiccatorgetrockenes Phäophytin mit 1 cem konz. methylalkoh. KOH an, läßt einen Tag stehen, spült das Verseifungsprod. mit W. in einen Tropftrichter von 200 cem, bringt es vollständig in Lsg., überschichtet mit Ä., säuert mit verd. HCl schwach an, äthert die Farbstoffe quantitativ aus, verd. die äth. Auszüge auf $\frac{1}{4}$ l, schüttelt $\frac{1}{6}$ davon mit 3,0%ig. HCl oftmals aus, dann mit HCl von 9,0%, bringt die beiden Farbstofflsgg. mit HCl der gleichen Konzentration auf je 100 cem und vergleicht im Colorimeter mit Lsgg. von bekanntem Gehalt, welche mit HCl von genau denselben Konzentrationen bereitet worden sind. Um *Phytochlorin e* (Mol.-Gew. = 596) und *Phytorhodin g* (610) in HCl zu bringen, löst man sie zuerst in verd. NH₃, führt sie unter schwachem Ansäuern quantitativ in Ä. über, der dann mit 3,0%ig., sowie mit 9,0%ig. HCl erschöpfend ausgezogen wird. Mit HCl von demselben Gehalt verd. man dann die Lsgg. auf 2 l.

Ein früher selten, bei *Pinus*, *Adiantum* und *Betonica*, jetzt auch bei *Melissa* beobachtetes Auftreten von relativ reichlich *Phytorhodin* scheint eine für das Chlorophyll der betreffenden Pflanze charakteristische, konstante Erscheinung zu sein. — Bei der neuen Methode der Verarbeitung frischer Blätter zeigen die Pflanzen bei der Vorbearbeitung mit wasserhaltigem Holzgeist interessante Unterschiede; eine Gruppe (Brennesseln, Platane, Himbeere, Holunder) verliert beim Einlegen in den wasserhaltigen Methyl- oder Äthylalkohol nur langsam einen kleinen Teil des Chlorophylls, die Blätter bleiben intensiv grün, nach dem Abschleudern liefern sie eine gute Ausbeute an Chlorophyll; die zweite Gruppe (*Galeopsis*, *Heracleum*) gibt allmählich einen großen Teil von Chlorophyll ab, die

Blätter werden schnell gebleicht. Die Pflanzen der ersten Gruppe sind die an *Chlorophyllase armen*; aber auch bei diesen tritt sie in Wirksamkeit, so daß mit Methylalkohol Methylchlorophyllid, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten wird. Die Pflanzen der zweiten Gruppe sind die an *Chlorophyllase reichen*. Die Wrkg. der Chlorophyllase wird unter den Bedingungen der Vorbehandlung mit den wasserhaltigen Alkoholen nicht gehemmt, sondern entwickelt. (LIEBIGS Ann. 380. 154 bis 176. 11/4. [1/2.] Chem. Lab. schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll*. XV. Richard Willstätter und Ernst Hug, *Isolierung des Chlorophylls*. (XIV. vgl. vorstehendes Ref.) Der Gang der Isolierung wird so geleitet, daß die Wrkg. jeder Behandlung auf das Chlorophyll durch die colorimetrische Best. seines Reinheitsgrades geprüft wird, wofür das kristallisierte Äthylchlorophyllid die Grundlage bietet. Solange das Chlorophyll intakt ist, zeigt es beim Verseifen mit alkoh. KOH einen auffälligen Farbumschlag in Braun; es dauert einige Minuten, bis die Verseifung vollständig wird, und in dieser Zeit kehrt die Chlorophyllfarbe zurück. Es scheint dabei eine chromophore Gruppe gespalten, und an ihrer Stelle eine ähnliche neu gebildet zu werden. Die „braune Phase“ fehlt den Lsgg. und Präparaten von verändertem Chlorophyll. Aus dem durch Umwandlungen veränderten Chlorophyll liefert das Phäophytin auch nicht Phytochlorin *e* und Phytorhodin *g* in dem im vorigen Referat angegebenen Mengenverhältnis. — In guten alkoh. Extrakten getrockneter Blätter ist das Chlorophyll durch ungefähr das Sechsfache an Begleitstoffen verdünnt. Durch Vorbehandeln der Blätter mit Bzl., Überführung des Farbstoffs aus dem Extrakt in PAe., Waschen der petroläh. Rohlg. mit Holzgeist, Extraktion des Farbstoffs aus dem PAe. mittels desselben Lösungsmittels, das zum Waschen gedient hat u. neuerliches Überführen in PAe. erhält man Lsgg. von 70%ig. Chlorophyll, die durch weitere Behandlung mit Solvenzien nicht verbessert werden können. In diesem Reinheitsgrad ist die Löslichkeit des Chlorophylls von den Beimischungen nicht mehr so beeinflußt wie anfangs; es zeigt sich in Petroläther nur I., solange dieser Alkohole enthält; wird der Alkohol quantitativ herausgewaschen, so fällt das Chlorophyll in fein verteiltem Zustande aus. Auf dieser Abscheidung aus der gereinigten Lsg. beruht das neue Verf. der *Isolierung*. Das so isolierte Präparat läßt sich durch Umfällen aus A. mit Salzlg. und durch wiederholtes Umscheiden aus konz. äth. Lsg. mit PAe. weiter verbessern.

Das so isolierte Chlorophyll erweist sich als rein und unverändert; es bildet mkr. Krystallaggregate, ist ein bläustichig-schwarzes, glänzendes Pulver mit fast metallischem Reflex, nicht von wachsartiger Beschaffenheit; es hat FF. 93–96° und 103–106°; ist ll. in A. und Ä., zll. in Petroleum-Hexan, unl. in Hexan aus Propyljodid und unl. in PAe.; es ist ferner sll. in Pyridin und Bzl., ll. in Cyclohexan, Chlf. und CS₂, in CS₂ mit reiner grüner Farbe; die Lsgg. zeigen leuchtend blaugrüne Farbe, die äth. Lsg. hat blaugrüne Fluorescenz; die Lsgg. zeigen das gleiche Spektrum wie die Extrakte aus frischen Blättern. Es ist neutral, frei von P, hinterläßt beim Veraschen gegen 5% Magnesia, liefert bei der Verseifung 30% Phytol, enthält zwei Carboxylgruppen mit Phytol und Methylalkohol verestert und ein Carboxyl latent (frei). Sein Phäophytin liefert die normalen Spaltungsprodd. Die Analyse ergibt für C 72,13, H 7,79, N 6,19, Mg 2,99; während sich für die aus der Analyse von Äthylchlorophyllid vorläufig aufgestellte Formel C₅₅H₇₂O₆N₄Mg C 72,59, H 7,98, N 6,16, Mg 2,68 berechnen. Die alkoh. Lsg. zeigt die KRAUSSEsche Entmischung in normaler Weise trotz der Unlöslichkeit in PAe.; mit wenig W. erfolgt eine ungefähr gleichmäßige Verteilung des Farbstoffs zwischen den beiden Schichten; mit viel W. oder bei nochmaligem Ausschütteln mit reinem PAe. ist die wss.-alkoh. Schicht nur schwach gelblichgrün gefärbt. — Durch methylalkoh.

KOH wird es in nicht einfacher Rk. zum Chlorophyllkalium verseift. Mit SS. erfolgt Verlust von Mg unter Farbumschlag in Olivbraun; mit Oxalsäure in alkoh. Lsg. fällt eine Verb. in olivgrünen Flocken aus, die sich erst beim Stehen in Phäo-phytin umwandelt. — Das Phytol gehört wohl als solches, nicht als der entsprechende Glykol, dem Chlorophyll an, denn es wurde aus dem Chlorophyll unter den gelinden Bedingungen der Alkoholyse mittels der Chlorophyllase abgespalten und mit besonderer Vorsicht isoliert.

Die Vff. besprechen noch die Ansichten von TSWETT, auch über die BORODIN-schen Krystalle, denen die Ansicht der Vff. sehr ähnlich ist.

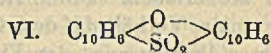
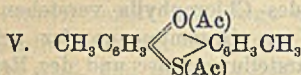
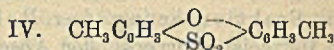
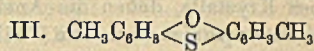
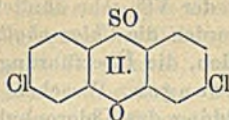
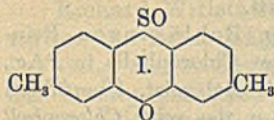
Im experimentellen Teil werden die *Chlorophyllsgg.* (Rohlösungen, Reinheitsgrad, die Extrakte, Vorextraktion, die Überführung des Chlorophylls in PAE., die Fraktionierung der Rohlösungen, Waschen mit Holzgeist, Überführen in Holzgeist, Vorvers. der Abscheidung des Chlorophylls) u. das *reine Chlorophyll* eingehend beschrieben. Unter *Reinheitsgrad* des Chlorophylls verstehen die Vff. das prozentuale Verhältnis des Chlorophylls zur Gesamtmenge der gel. Stoffe; mittels dieses Wertes wird der Einfluß der Darstellungsweise und der Reinigungsoperationen auf die Trennung des Chlorophylls von den farblosen und gelben Begleitern geprüft. Der Reinheitsgrad wird aus dem Trockenrückstand und dem colorimetrisch ermittelten Chlorophyllgehalt abgeleitet. Der colorimetrische Vergleich mit einer Lsg. von BORODIN-schen Krystallen ergibt das Äquivalent an Äthylchlorophyllid; hieraus folgt der Betrag von phytolhaltigem Chlorophyll. Diese colorimetrische Best. ist nützlich für die annähernde Gehaltsbest. von Rohchlorophyll. Der Rückstand der Lsgg., bestimmt durch Abdampfen im Wasserbad und Erwärmen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, ist bei hochprozentigen Lsgg. glänzend, blauschwarz, spröde und nach dem Trocknen ll. mit schön grüner Farbe; bei Lsgg. von geringerer Konzentration bläht er sich im Vakuum auf, ist harzig, wl. und mißfarbig. (LIEBIGS Ann. 380. 177—211. 11/4. [1/2.] Chem. Lab. schweiz. Polytechnikum Zürich.)

BLOCII.

Thomas Percy Hilditch und Samuel Smiles, Über eine Synthese von Phenoxinderivaten (Phenoxthinderivaten). Verss., aus aromatischen Oxy Sulfoxyden (vgl. GAZDAR, SMILES, S. 391) durch Kondensation mit Phenoläthern in Ggw. von konz. H_2SO_4 , Triarylsulfoniumbasen zu erhalten (vgl. SMILES, LE ROSSIGNOL, Journ. Chem. Soc. London 93. 745; C. 1908. II. 237), blieben merkwürdigerweise erfolglos. Die mäßig lange dauernde Einw. von konz. H_2SO_4 auf *p*-Kresolsulfoxyd, $CH_3C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, und auf *p*-Chlorphenolsulfoxyd, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, ergab unter Abspaltung von H_2O die B. von *Phenoxthinoxyden* (I. u. II.) (vgl. MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1345; C. 1906. I. 1786). Diese verlieren bei der Reduktion 1 Atom O und gehen in die *Phenoxthine* über (vgl. III.). Bei der Oxydation absorbieren sie 1 Atom O und bilden Phenoxthindioxyde (IV.). Das Vorhandensein von Hydroxylgruppen ist bei keiner dieser Reaktionen wahrnehmbar. Verss., die Phenoxthine direkt aus den Sulfiden von *p*-Kresol und Chlorphenol zu erhalten, waren selbst bei Anwendung von h. konz. H_2SO_4 , $ZnCl_2$ bei 200° und kochendem $OPCl_3$ erfolglos. Da aber die Bildung aus dem Sulfoxyd schon durch k. konz. H_2SO_4 erfolgt, so scheint es, daß die Rk. nicht eine einfache Wasserabspaltung vorstellt, daß die Thionylgruppe an der Rk. teilnimmt, und daß die Phenoxthinoxyde nicht die ersten Reaktionsprodd. sind. Unterbricht man die Rk. vorzeitig durch Mischen der sauren Lsg. mit W., so werden ganz andere Prodd. erhalten. Bei verlängerter Einw. von H_2SO_4 tritt neben der Phenoxthinbildung intensive Sulfonierung ein.

Die drei Arten von Verbb. gleichen in mancher Hinsicht den analogen Reihen beim Thiodiphenylamin (vgl. BARNETT, SMILES, Journ. Chem. Soc. Sondon 95.

1253; C. 1909. II. 1325). Mit Mineralsäuren geben die Sulfoxyde intensive Färbungen; bei den Sulfiden wird Thiodiphenylamin durch H_2SO_4 unter SO_2 -Entoxydierung zum Azthioniumsalz, auch Phenoxthin wird dadurch oxydiert. Das Ausbleiben der charakteristischen Rk. der Thionylgruppe (B. von S-Arylderivaten mit Phenoläthern und H_2SO_4 ; vgl. BARNETT, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 97. 369; C. 1910. I. 2023) bei Phenoxthinoxiden und die enge Analogie zu den Thiodiphenylderivaten veranlassen die Vf., die Prodd. der Einw. von Phenoxthinoxiden und H_2SO_4 als Phenoxthioniumsalze aufzufassen (V.).



Experimentelles. 2,7-Dimethylphenoxthin, $C_{14}H_{12}OS$ (III.); aus p-Kresol-o-sulfoxyd und konz. H_2SO_4 ; man reduziert in h. Eg. mit Zinkstaub; farblose, geraniumähnlich riechende Blättchen (aus verd. Methylalkohol); F. 74°; unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe; gibt in Eg. mit H_2O_2 2,7-Dimethylphenoxthinoxid, $C_{14}H_{12}O_2S$ (I.); farblose Nadeln (aus verd. A.); F. 132—133°; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe; gibt in Eg. mit gepulvertem $KMnO_4$ 2,7-Dimethylphenoxthindioxyd, $C_{14}H_{12}O_3S$ (IV.); farblose Prismen (aus A.); F. 172°. — 2,7-Dichlorphenoxthinoxid, $C_{12}H_8O_2Cl_2S$ (II.); aus p-Chlorphenol-o-sulfoxyd und konz. H_2SO_4 nach 4 Stdn.; glänzende Prismen (aus A.); F. 168°; gibt mit Zinkstaub u. Essigsäure 2,7-Dichlorphenoxthin, $C_{12}H_8OCl_2S$; Nadeln (aus h. A.); F. 135°. — 2,7-Dichlorphenoxthindioxyd, $C_{12}H_8O_3Cl_2S$; aus dem Monoxyd mit Eg. u. $KMnO_4$; farblose Prismen (aus h. A.); F. 196°. — Naphthoxthinoxid; aus Naphthoxthin mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und H_2O_2 ; aus β -Dioxy- α -dinaphthylsulfid u. H_2SO_4 ; hellgelbe Nadeln; gibt mit Essigsäure und $KMnO_4$ Naphthoxthindioxyd, $C_{20}H_{12}O_3S$ (VI.); farblose Prismen (aus Essigsäure); F. 268°. — p-Kresol-o-sulfoxydmethyläther; aus dem Sulfoxyd mit CH_3J und Methylalkohol und KOH; farblose Prismen (aus Essigester); F. 134°. — p-Kresol-o-sulfoxydäthyläther, $C_{16}H_{16}O_2S$; beim Sulfieren von p-Chlorphenetol; Nadeln (aus Essigester); F. 145°; beide Äther geben mit konz. H_2SO_4 blaue Lsgg. (Journ. Chem. Soc. London 99. 408—16. März. Org.-chem. Lab. Univ. College London.)

BLOCH.

Henry R. Procter, Über die Einwirkung verdünnter Säuren und Salzlösungen auf Gelatine. Für die Theorie der Gerbprozesse scheinen die kolloide Quellung und Entquellung unter dem Einfluß verd. SS. und Salzlsgg. von besonderer Bedeutung zu sein. Leider wird der Quellungsprozeß bei der Haut durch die anatomische Struktur derselben kompliziert, indem die Fl. nicht nur durch kolloide Quellung, sondern auch capillar zwischen den Fasern aufgenommen wird. Vf. hat deshalb zunächst die kolloide Quellung bei der Gelatine, welche diese Komplikation nicht zeigt, näher studiert, zumal da vergleichende Verss. ergaben, daß die Gelatine sich bezüglich der Quellung mindestens qualitativ wie die Hautfaser verhält.

Quellung von Gelatine in Wasser. Gelatine absorbiert W. unter Wärmeentw. und vermag dabei anfangs einen großen Druck auszuüben; je größer aber die aufgenommene Wassermenge ist, desto mehr nimmt die Affinität der Gelatine für W. ab. Der Prozeß ist vollständig reversibel: das W. kann ebenso leicht aus der völlig aufgequollenen Gelatine durch mechanischen Druck herausgepreßt oder durch

Verdampfen im Vakuum entfernt werden. Zum größten Teil vermögen dies auch dehydratisierende Agenzien; die letzten Wasserreste lassen sich nur schwer entfernen. In k. W. findet die Quellung nur bis zu einem Maximum statt, welches nicht nur vom chemischen Charakter, sondern auch vom ursprünglichen Erstarrungsvolumen der Gelatine abhängt, u. welches den Gleichgewichtszustand zwischen der Affinität der Gelatine für das W. und den elastischen Kohäsionskräften der Gelatine darstellt. In h. W. kommt es schließlich zu vollständiger Auflösung. — *Wirkung von Alkohol auf Gelatinegallerte.* Die Gelatine ist in A. unl. In W. aufgequollene Gelatine ist für konz. A. undurchlässig u. wird dehydratisiert. Das Quellungsmaximum der mit A. gefällten Gelatine in W. liegt höher als das der gewöhnlichen.

Wirkung von Säuren auf Gelatine. Gelatine quillt schon in sehr verd. SS. viel stärker als in W. In schwachen SS. nimmt diese Quellung mit dem Gehalt an S. stetig zu, bis schließlich vollständige Auflösung erfolgt. In starken SS. kommt es zu einem Quellungsmaximum bei sehr geringen Konzentrationen, wonach die Quellung asymptotisch wieder abnimmt, bis sich schließlich die Gelatine auflöst, ohne weiter zu quellen. Fügt man der starken S. noch ein Neutralsalz zu, so kann die Dehydratation so weit getrieben werden, daß die Gelatine das Aussehen fester, hornartiger MM. annimmt. Bei schwachen SS. u. Zusatz von Salzen dieser SS. ist die dehydratisierende Wrkg. geringer, aber ebenfalls deutlich wahrnehmbar. Kombiniert man eine schwache S. mit einem Überschuß eines Salzes einer starken S., dann verhält sich die Gelatine so wie bei starken SS. Läßt man die Gelatine erst in einer starken S. quellen und behandelt sie darauf mit dem Salz einer schwachen S., dann verhält sie sich so, als wäre nur eine schwache S. angewandt. Die von der gequollenen Gelatine adsorbierte Säuremenge ist stets größer, als nach der Menge der adsorbierten Lsg. zu erwarten, und dieser Überschuß ist innerhalb weiter Grenzen der Säure-, resp. Säure-Salzkonzentration annähernd konstant, nie aber größer als 1,25 Milligrammol S. pro 1 g trockener Gelatine. Die Ionisation starker SS., die Methylorange schon in ganz geringen Konzentrationen umfärben, wird bei der Adsorption durch die Gelatine so stark herabgesetzt, daß sie durch Methylorange nicht, sondern nur noch durch Phenolphthalein nachweisbar ist. In neutraler Lsg. steigern Neutralsalze die Quellung der Gelatine, u. die adsorbierte Salzmenge ist dann ebenfalls größer als die normalerweise in der adsorbierten Lsg. vorhandene. In saurer Lsg. aber, u. wenn auch nur eine Spur HCl vorhanden ist, bewirken die Neutralsalze eine beträchtliche Entquellung der Gelatine, u. die Adsorption des Salzes durch die Gelatine wird negativ.

Theoretischer Teil. Vf. faßt die Gelatinegallerte als ein Netzwerk auf, welches im Gegensatz zu der Anschauung von VAN BEMMELEN und BÜTSCHLI nicht mkr. Dimensionen hat, sondern nur Dimensionen, die noch im Bereich molekularer Anziehungskräfte liegen (kleiner als $10 \mu\mu$), u. sucht die Quellungserscheinungen durch osmotische u. chemische Vorgänge zu erklären, wobei im besonderen auch angenommen wird, daß die Gelatine gegenüber starken SS. die Eigenschaften einer schwachen Base besitzt. Bezüglich der Einzelheiten der theoretischen Diskussion muß auf das Original verwiesen werden. (Kolloidchem. Beihefte 2. 243 bis 284. 10/2. 1911. [29/10. u. 10/12. 1910].) GROSCHUPF.

Physiologische Chemie.

K. Yoshimura, *Beiträge zur Kenntnis der Banane.* Es sollten die bei der Reifung der Banane sich abspielenden chemischen Vorgänge, die Wrkgg. der Enzyme in der Banane und die Zuckerarten in der reifen Banane erforscht werden.

Es ergab sich, daß 1. der Gerbstoff der Banane beim Reifungsvorgang unverändert bleibt. — 2. Die Stärke sich zuerst in Saccharose verwandelt, die aber später durch Invertase teilweise oder ganz invertiert wird, so daß sich kein bestimmtes Verhältnis zwischen Saccharose und Invertzucker ergibt. — 3. Außer Saccharose und Invertzucker keine anderen Zuckerarten in den Bananen enthalten sind. (Vgl. auch BAILEY, Journ. of Biol. Chem. 1. 355; C. 1906. I. 1895.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 406—11. 1/4. [24/1.] Halle a. S. Univ.-Lab. f. Nahrungsmittelchemie.) RÜHLE.

François Kövessi, *Neue Untersuchungen über die angebliche Nutzbarmachung des Luftstickstoffs durch gewisse, besonders Haare der Pflanzen.* Gegen die früheren Schlußfolgerungen des Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 56; C. 1909. II. 636) hatten ZEMPLÈN und ROTH geltend gemacht, daß die Gefäße, in denen Vf. die Kulturverss. vorgenommen hatte, nicht absolut frei von atmosphärischem N gewesen sein dürften, so daß die „besonderen“ Haare der Versuchspflanzen geringe Mengen von Luft-N hätten verarbeiten können. Vf. hat infolge dessen seine Verss. mit Stecklingen von Robinia Pseudacacia, Robinia hispida, Ribes Grossularia, Aesculus Hippocastanum, Acer platanoides u. Acer pseudoplatanus unter peinlichstem Ausschluß des Luft-N wiederholt u. seine früheren Beobachtungen in vollem Umfange bestätigt gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 888—90. [27/3.*]) DÜSTERB.

M. H. Fischer, *Über das Wesen der trüben Schwellung.* Lebern und Nieren gesunder Kaninchen wurden zerschnitten, in je 100 ccm W., $\frac{1}{200}$ -n. Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH, NH₃, Ca(OH)₂, sowie in verschiedene Salzlsgg. gebracht, und die in den verschiedenen Lsgg. auftretenden Veränderungen des betreffenden Organs makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Folgendes sind die aus den Verss. gezogenen Schlußfolgerungen: Bei einer trüben Schwellung hat man die Schwellung der affizierten Zellen und die Entstehung einer Trübung in ihnen zu unterscheiden. Als Ursache beider Erscheinungen ist eine Säureproduktion in den Zellen zu betrachten, die als Folge mannigfacher Intoxikationen auftritt. Die S. vermehrt die Wasseraffinität der Gewebeskolloide und bewirkt, daß diese aus jeder ihnen zugänglichen Quelle W. aufnehmen u. anschwellen. Die Trübung ist auf eine Ausfällung der Proteine in den Zellen zurückzuführen. Die Tatsache, daß eine und dieselbe Ursache, nämlich die Säuerung, sowohl Quellung wie Ausfällung des Kolloids bewirkt, wird durch die Annahme erklärt, daß Hydratation und Präcipitation eines Emulsionskolloids nicht identisch sind. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 159—67. März. Cincinnati, Ohio. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

R. Magnanini, *Variationen der Blutgase bei einigen toxischen Glucosurien.* (Phlorrhizin-, Adrenalin-, Diuretinglucosurie.) Die von L. POLLAK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 376; C. 1909. II. 2092) gegebene Klassifikation der verschiedenen Glucosurien genügt nicht zur Auseinanderhaltung der diversen Diabetesformen. Es sind auch die intimeren Stoffwechselvorgänge zur Unterscheidung herbeizuziehen. Bestst. der Blutgase (O, CO₂) sollten Aufschluß geben über die Oxydationsveränderungen, die sich im Organismus (Hunde, Kaninchen) speziell in den Muskeln unter der Wrkg. der glucosurischen Substanzen vollziehen. Nach Adrenalineingabe zeigte sich eine gleichzeitige Verminderung des O und der CO₂, mit Diuretin vermehrte sich der O, während die CO₂ abnahm. Bei der Phlorrhizinglucosurie waren die Resultate unsicher, der O schien vermindert, die CO₂ vermehrt. Während sich beim Adrenalindiabetes der Effekt auf den Gaswechsel auf mechanische Ursache zurückführen ließe, wäre nach der Ansicht des Vfs. beim

Diuretin an eine Beeinflussung der chemischen Zellvorgänge (verminderte Oxydation) zu denken. (Arch. d. Pharmacol. experim. 11. 135—43. 1—15/2. Sassari. Univ. Inst. f. gerichtl. Med.)

GUGGENHEIM.

N. H. Alcock und C. Roche Lynch, Über die Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen und elektrischen Eigenschaften der Nerven. IV. Teil. *Kalium, Chlor und Kaliumchlorid.* (III. Teil, Journ. of Physiol. 39. 402; C. 1910. I. 1271.) Die Analysenresultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	K	Cl	KCl
Bindegewebe	0,43	0,333	
Markhaltiger Nervenstamm	0,132	0,275	
Markloser Nervenstamm	0,178	0,267	
Markhaltige Nervenfasern	0,284	0,176	0,370
Marklose Nervenfasern	0,301	0,154	0,324
Achsenzylinder markhaltiger Nerven	1,17	0,722	1,52

Die Zahlen bedeuten Prozente des ursprünglichen Gewichtes. Die für die Achsenzylinder angegebenen Werte, sowie sämtliche KCl-Werte sind die nach den Analysenbefunden größtmöglichen und wahrscheinlich zu groß. Sowohl in den markhaltigen, wie in den marklosen Zellen ist ein beträchtlicher Teil von K nicht an Cl gebunden. (Journ. of Physiol. 42. 107—12. 28/3. Physiol. Lab. St. Marys Hospital. Med. School.)

GUGGENHEIM.

George Ralph Mines, Über den Ersatz des Calciums in gewissen neuro-muskulären Mechanismen durch verwandte Substanzen. Ca, Sr u. Ba zeigten bei Verss. an Fröschen eine bestimmte Abstufung ihrer physiologischen Wirksamkeit 1. in der Beeinflussung der in Lsgg. von Na- oder Li-Salzen befindlichen Skelettmuskeln, 2. in der Beeinflussung der Reizbarkeit der Skelettmuskeln gegen elektrische Ströme langer Dauer, 3. im Vermögen, die durch K-Salze am Skelettmuskel hervorgerufenen Kontraktionen zu paralysieren, 4. in der Wrkg. auf den Herzmuskeltonus, 5. in der Fähigkeit, die Reizleitung vom Nerven zum Muskel (motorischer Nerv → Skelettmuskel, Vagus → Herz) zu erleichtern. In den ersten 4 Punkten verhält sich Mg sehr ähnlich wie Ca, dem es an Aktivität etwas nachsteht. Betreff 4. weicht es von Ca, Sr, Ba ab, betreff 5. ist es ohne jeden Effekt. Zur Erklärung dieser Abstufungen u. Differenzen wird bei 3. der Ionisationszustand herbeigezogen, bei 4. und 5. wird an einen verschiedenen Verlauf chemischer Rkk., z. B. gegen SO₄-Ion gedacht. (Journ. of Physiol. 42. 251—66. 29/3. Cambridge. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

Douglas Cow, Einige Reaktionen überlebender Arterien. Auf ca. 2 mm weite, in RINGERS Fl. suspendierte Arterienringe (vom Schaf, Ochsen, Mensch) wurden verschiedene Chemikalien einwirken gelassen und deren Effekte kymographisch registriert. Es zeigten sich folgende Wrkgg.: CO₂ verursacht Gefäßverweiterung durch Einw. auf das Muskelgewebe der Arterienwände. Alkohol (1%) bewirkt geringe, vorübergehende Konstriktion, gefolgt von einer etwas ausgesprochenen Dilatation. Adrenalinlg. (0,001%) hat eine ausgesprochene verengernde Wrkg. auf die Arterien, mit Ausnahme des intravisceralen Teiles der Lungenarterien, der Coronaria- u. Gehirnarterien. Bei den beiden letzteren ruft es Dilatation hervor. Bariumchlorid (0,1%) zeigte eine Konstriktion, die nicht so prompt, geringer u. von kürzerer Dauer war als die Adrenalinwrkg. Digitalis kontrahiert auf nervösem Wege die Arterien der Oberfläche und der Gliedmaßen, während es die Coronariaarterien lähmt. Pituitrin (0,1%) bedingt Verengerungen, bezw. Erweiterungen der Leber,

Milz- und Magenarterien, je nachdem die Ringe dem coeliaken oder dem visceralen Ende entnommen waren. Zwischenliegende Ringe zeigten Dilatationen, die gegen das viscerale Ende hin zunahmen. Mit *Mutterkornextrakt*, *Tyramin* (0,01%) und *Isoamylamin* wurden Konstriktionen erzeugt (Wrg. auf Nervenendigungen). *Ergotoxin* hatte die andauerndste Wrg. Mit NaNO_3 und *Amylnitrat* manifestierte sich Gefäßdilatation, ebenso mit *Sparteïn* (0,01%). Mit *Kaffein*, *Harnstoff* u. Na_2SO_4 erfolgt Varodilatation, namentlich an den splanchnischen Gefäßen. Die Abwesenheit von *Calciumchlorid* erhöht die Empfindlichkeit gegen Adrenalin und Pituitrin. (Journ. of Physiol. 42. 125—43. 28/3. Cambridge. Pharmakal. Lab.) GUGGENHEIM.

Pierre Breteau, *Analyse einer Ascitesflüssigkeit*. Die Analyse ergab folgende Zahlen: D.¹⁵ 1,013, Trockenrückstand pro 1 29,90 g, Mineralbestandteile 8,40 g, Serin 9,75 g, Globulin 9,05 g, Urobilin Spuren, Harnstoff 0,8 g, Phosphate 0,05 g, Chloride 6,70 g, Zucker 0,95 g. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 248. 1/3.) GUGGENHEIM.

Max Rubner, *Verluste und Wiedernerneuerung im Lebensprozeß*. In den verschiedenen Theorien über das Wesen und die letzten Gründe der *Ernährung* kehrt der Gedanke des Zugrundegehens des Lebenden durch die Lebensleistungen und sein sofortiger steter Aufbau immer wieder. Von den primitiven Anschauungen A. VON HALLERS, nach denen alle Organe rein mechanisch abgenutzt und die Lücken durch die Nahrung wieder ausgefüllt werden, hat dieser Gedanke mit dem Fortschritt der physiologisch-chemischen Forschung mannigfache Änderungen bis zur Lehre LIEBIGS über die spezielle Rolle des Eiweißes bei diesem Vorgang erfahren, um dann wieder mehr in den Hintergrund zu treten. Die Tatsache, daß ein gewisses Eiweißminimum nicht durch andere Nahrungsmittel ersetzt werden kann, veranlaßte den Vf., diesen Gedanken der Konsumtion wieder aufzunehmen. Der beständige Verlust an N ist aufzufassen als verursacht durch ein Zugrundegehen von Zellen oder Zellbestandteilen, also als Verlust von Haaren, Epidermis, Epithelien, Schleim und Drüsensäften, durch Zugrundegehen von Blut etc. Diese Verluste faßt Vf. unter dem Ausdruck „Abnutzungen“ zusammen u. bezeichnet den Prozentanteil dieser Verluste am Energieverbrauch als „Abnutzungsquote“. Der Ernährungsprozeß setzt sich danach zusammen aus überwiegend rein energetischen Vorgängen u. dem Bedürfnis des Wiederersatzes der kleinen Abnutzungsquote durch Eiweiß.

Die abweichenden Literaturangaben über das Maß des kleinsten Eiweißverbrauches sind dadurch zu erklären, daß die einzelnen Eiweißstoffe zur Deckung des *Eiweißminimums* verschieden geeignet sind (vgl. THOMAS, Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1909. 219; C. 1909. II. 1359). Die Abnutzungsquote läßt sich als niedrigstprozentige Beteiligung des Eiweißes am Gesamtstoffwechsel nach Verss. des Vfs. an Hunden, Vögeln und Menschen zu etwa 4% angeben für den Ruhezustand und mittlere Temp. Beurteilt man die Abnutzungsquote nach dem Harn allein, so beträgt sie nach Verss. von THOMAS beim Manne 30 mg N pro kg Körpergewicht oder ca. $\frac{1}{1000}$ des N-Bestandes an Körpersubstanz pro Tag. An diesem geringen N-Verbrauch wird auch nicht viel geändert, wenn man noch die N-Menge der festen Abgänge mit täglich ca. 0,6 g N hinzurechnet. Der Kot-N dürfte zum allergrößten Teil aus den Resten der Verdauungssäfte stammen. Über die Natur des Kotgemenges läßt sich aus der Tatsache, daß fast $\frac{2}{3}$ der N-Substanzen und der verbrennlichen Substanzen überhaupt in A. l. sind, schließen, daß Mucin, Eiweißartiges u. Epithelreste nicht die Hauptmasse ausmachen. — Die Zerlegung des N-Materials beim Abnutzungsverbrauch verläuft anders als bei der üblichen Zerlegung des Eiweißes für dynamische Zwecke. Eine Berechnung des Vf. ergibt für das N-Minimum nur einen Nutzeffekt von

26,3% der Calorien des Eiweißes, während für die normale Zerlegung 76,8% Nutzeffekt bestimmt sind.

Über die Beteiligung der einzelnen Organsysteme und sonstiger Vorgänge an dem N-Verlust sucht Vf. auf folgende Weise zu einer allgemeinen Skizze zu gelangen. Die Muskelarbeit schien am geeignetsten zur Best. der Abhängigkeit des N-Konsums von der Organtätigkeit. Es wurden daher von THOMAS Verss. angestellt, ob beim N-Minimum vermehrte Arbeit eine Steigerung des Verlustes von Zellsubstanzen bedingt. Nachdem ein N-Minimum erreicht war, wurde an drei aufeinander folgenden Tagen für die ungeübte Versuchsperson schwere Arbeit (täglich 105 000—136 000 kg/m) im GÄRTNERSchen Ergostaten geleistet. Es zeigte sich eine kleine Vermehrung der N-Ausscheidung durch die Arbeit, etwa im Vsrhältnis von 2,27 : 2,94 g N pro Tag. Das würde für 100 kg/cal. Muskelumsatz eine N-Ausscheidung von etwa 41 mg machen. Es liegt nahe, hier eine mit der Steigerung der Funktion einhergehende Zunahme des Untergangs der Zellsubstanz anzunehmen, die man naturgemäß auf die Muskelsubstanz beziehen wird. Nur bei der enormen Verödung des Körpers an N-Stoffwechselprodd., wie sie beim N-Minimum gegeben ist, gelingt es, solche sonst nicht quantitativ faßbare Größe meßbar zu machen. Benutzt man den gefundenen Wert von 41 mg N pro 100 kg/cal. und vergleicht die danach für den Energieverbrauch des Menschen auszuschneidende N-Menge mit der wirklich ausgeschiedenen, so ergibt sich, daß der durchschnittliche N-Verbrauch des ganzen Körpers größer ist, als wenn letzterer nur aus Muskelsubstanz bestände. Es muß daher Organfunktionen geben, durch die mehr N verbraucht wird als durch die Muskelmasse. — Für den auf die Muskulatur treffenden Anteil des N der Abnutzungsquote kann man 2 Werte angeben. Aus dem proportionalen Verhältnis des Muskels zur Gesamtmasse des Körpers ergibt sich der Wert 0,95 g N, aus dem Energieverbrauch im Ruhezustand und der Schätzung, daß 100 kg/cal. 41 mg N-Ausscheidung liefern, der zweite Wert 0,53 g N. Von der Tagesausscheidung von 2,2 g N im Eiweißminimum dürften sich danach ca. 0,74 g (als Mittel der beiden berechneten Werte) auf den Muskelumsatz beziehen, weitere 0,32 g nach schätzungsweiser Berechnung auf die N-Menge, die aus dem Darm in den Harn übertritt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin. 1911. 440—57. 27/4. [20/4.*].)

KEMPE.

Francis G. Benedict und Harold L. Higgins, *Die Wirkung des Einatmens sauerstoffreicher Gasmischungen auf den ruhenden Menschen*. An normalen Individuen 12 Stdn. nach deren letzter Mahlzeit bei völliger Körperruhe angestellte Verss. haben ergeben, daß der Stoffwechsel, wie er sich im Gasaustausch (CO₂-Abgabe, O-Verbrauch, respiratorischer Quotient) äußert, nicht beeinflusst wird dadurch, daß sie statt gewöhnlicher Luft Mischungen mit 10, 60 und 90% O einatmen. Ebensovien wurden Charakter, Tiefe oder Frequenz der Atmung durch das Einatmen O-reicher Luft beeinflusst. Die Pulsfrequenz war beim Einatmen O-reicher Gasmischungen geringer als beim Einatmen von gewöhnlicher Luft. (Amer. Journ. Physiol. 28. 1—28. 1/4. Boston. CARNEGIE Inst.)

HENLE.

C. C. Fowler und P. B. Hawk, *Der Einfluß reichlichen Wassertrinkens während der Mahlzeiten auf den Stoffwechsel*. Der 5 Tage hindurch fortgesetzte tägliche Genuß von 3 l Wasser bei den Mahlzeiten hatte bei einem 22-jährigen Manne, der während dieser Zeit eine gleichförmige Diät einhielt und sich dabei im N-Gleichgewicht befand, folgende Wrkgg.: Eine Gewichtszunahme um 900 g; eine gesteigerte Ausscheidung von N im Harn, hauptsächlich in Form von Harnstoff, NH₃ und Kreatin; eine verringerte Ausscheidung von Kreatinin; eine Verringerung der Masse der Faeces und des Fäkal-N; eine Abnahme der Zahl der täglich ausgeschiedenen

Bakterien; eine bessere Ausnutzung der Proteinbestandteile der Nahrung. (Journ. of exper. Medicine 12. 388—410. [20/1. 1910.] Univ. of Illinois. Sep. v. Vff.) HENLE.

F. Gowland Hopkins und Horace Savory, *Eine Studie über Bence-Jonesches Eiweiß und über den Stoffwechsel in drei Fällen von Bence-Jonescher Proteinurie*. Die in einen physikalisch-chemischen, einen chemischen und einen biochemischen Teil zerfallende Arbeit beschäftigt sich in ihrem 1. Teil mit der Unters. der *Löslichkeitsverhältnisse* des BENCE-JONESschen Eiweißes. Danach beruht die charakteristische Eigenschaft des Proteins, seine Löslichkeit bei 100° nach vorausgegangener Koagulation zwischen 45 und 55°, auf dem Einfluß angelagerter Substanzen, speziell Elektrolyten, deren Addition bei 100° beständiger ist als bei niedrigen Temp. Wird das von Salzen durch Dialyse möglichst befreite Protein in neutraler, salzfreier Lsg. erhitzt, so koaguliert es bei 65°. Das Koagulum ist bei 100° nicht wieder l. Lsg. tritt erst bei Ggw. von Salzen oder Harnstoff ein. Das Lösungsvermögen eines Salzes in neutraler Lsg. steigt mit Zunahme der Valenz seines sauren oder basischen Bestandteiles. In sauren oder alkal. Lsgg. wird das Lösungsvermögen der Salze komplizierter durch die Wrkg. der Ionenladungen auf die infolge der Acidität, bzw. Alkalinität elektrisch geladene Kolloidpartikelchen des Proteins. Ionen, welche eine den Kolloidpartikelchen entgegengesetzte Ladung besitzen, üben, in Übereinstimmung mit HARDYS Regel (Journ. of Physiol. 33. 310) eine aggregative (koagulierende) Wrkg. aus. Da aber die Tendenz zur molekularen Assoziation, d. h. Desaggregation, mit steigender Temp. und Salzkonzentration, schneller wächst als die Ionenwrkg., kann auch ein solches koagulierendes Salz das Protein bei 100° lösen. Doch zeigt ein Salz, welches ein der Kolloidladung entgegengesetztes polyvalentes Ion liefert, in sauren oder alkal. Lsgg. eine deutliche Verminderung der lösenden Kraft, die es in neutraler Lsg. entwickelt. Mit steigender Valenz des sauren oder basischen Bestandteiles eines Salzes zeigt dessen Lösungsfähigkeit ebenfalls eine relativ größere Zunahme als die aggregative (koagulierende) Ionenwrkg. Da diese Gesetzmäßigkeiten in gleicher Weise für die Globuline wie für das BENCE-JONESsche Eiweiß gelten, so ordnen sich die Salze in bezug auf ihr Lösungsvermögen für BENCE-JONESches Eiweiß in dieselbe Reihenfolge wie in bezug auf ihre Lösungsfähigkeit für Globuline. Das Charakteristische des BENCE-JONESschen Eiweißes liegt bloß in der rapiden Zunahme der Beständigkeit seiner Additionsverb. mit Neutralsalzen bei steigender Temp.

Die Analyse des Proteins ergab 51,68% C, 6,81% H, 16,21% N (wovon 1,30% NH₂-N), 24,12% O und 1,18% S.; ferner Glykokoll anwesend, Alanin anwesend, Valin 5,60%, 1-Leucin 5,45%, Isoleucin 1,01% (?), Asparaginsäure 2,17%, Glutaminsäure 8,05%, Prolin 2,71%, Phenylalanin 4,92%, Tyrosin 4,23%, Tryptophan 0,82%, Cystin 0,57%, Arginin 6,062%, Histidin 0,780%, Lysin 3,670. Es sind demnach alle Bestandteile eines typischen Proteins, speziell die aromatischen Komponenten, vorhanden. Die Zus. ist mit Hinblick auf einzelne Aminosäuren wesentlich verschieden von der Zus. des von ABDERHALDEN und ROSTOSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 125; C. 1905. II. 1369) hydrolysierten Proteins.

Der an 3 Fällen studierte Stoffwechsel wies darauf hin, daß das im Harn ausgeschiedene BENCE-JONESsche Eiweiß im wesentlichen ein Prod. des endogenen Zellumsatzes ist. Seine Menge erwies sich unabhängig von der Proteinzufuhr. Zufuhr von tyrosinfreier Gelatine ergab keine verminderte Ausscheidung des tyrosinreichen BENCE-JONESschen Proteins. Die Menge des ausgeschiedenen Proteins zeigte keine Abhängigkeit von der Intensität der pathologischen Veränderungen des Knochenmarkes. Trotz des abnormen Proteinstoffwechsels ist der Körper eines N-Ansatzes fähig. Im Harn ließen sich keine Polypeptide oder Biuretrk. gebende

Substanzen nachweisen, auch nicht nach Eingabe von pankreativ verdaulichem Casein. Sah man ab von dem im Harn enthaltenen Protein, so erwies sich das Verhältnis Harnstoff: Gesamt-N normal. Ausscheidung von Kreatin scheint charakteristisch zu sein. — Weder aus dem myelomatösen Knochenmarkgewebe, noch aus Leber oder Niere konnte ein Körper von den Eigenschaften des BENICE-JONESSchen Eiweißes gewonnen werden. Solches zeigte sich auch nicht im Harn von Ratten, denen 3-mal sukzessive je 1 g Knochenmarkstumor injiziert worden war. Durch Injektion des Proteins konnte bei Kaninchen im Blute kein Präcipitin gebildet werden. Mit Antimenschenserum (Höchst) gab es einen Nd. (Journ. of Physiol. 42. 189—250. 29/3. Cambridge. Physiol. Inst.)

GUGGENHEIM.

D. Noël Paton und E. P. Cathcart, *Über die Bildungsweise von Lactose in der Brustdrüse*. Eingabe von Phlorrhizin bewirkte an einer Ziege ein deutliches Sinken der Milchproduktion und des Lactosegehaltes der Milch. Der niedrigste Stand zeigte sich am Tage der intensivsten Glucosurie, bezw. am darauffolgenden Tag. Diese Verss. beweisen, daß die Glucose des Blutes zur *Lactosesynthese in der Brustdrüse* verwendet wird. Wahrscheinlich ist der Blutzucker die Vorstufe beider Lactosekomponenten, sowohl der Dextrose, als der Glucose. Dies würde übereinstimmen mit den Beobachtungen PORCHERS (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 833; C. 1904. I. 1451), daß beim Menschen vor der Entbindung Glucose im Harn erscheinen kann, nach der Entbindung Lactose. — Die Tatsache, daß im Harn des Phlorrhizintieres sowohl Lactose, als Glucose auftritt, beweist, daß Phlorrhizin die Permeabilität der Nieren sowohl für Lactose, als für Glucose erhöht. Ein erhöhter Fettgehalt der Milch ist wahrscheinlich das Resultat des Zuckerdefizites, was im Einklang steht mit den Befunden ROSENFELDS (Ergeb. d. phys. Bioch. II. 70), daß die Ggw. von Kohlenhydraten für die Nutzbarmachung von Fetten nötig ist. (Journ. of Physiol. 42. 179—88. 28/3. Glasgow. Physiol. Abteil. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

E. Choay, *Über die katalytische Kraft der in der Opothérapie verwendeten Leberpulver*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 153; C. 1910. II. 1766.) Die Messung der Katalasewrkg. verschieden hergestellter Leberextrakte gibt einen erneuten Hinweis auf die Schädlichkeit von Luftzutritt und höherer Temp. bei der *Darst. opotherapeutischer Extrakte*. Nur der im Vakuum in der Kälte gewonnene Extrakt rückstand zeigte eine ebenso intensive Katalasewrkg. wie der Extrakt eines frischen Leberbreies, während sich das im Trockenschrank bei 42° dargestellte Präparat 5-mal, das im Vakuum bei 50° erhaltene $\frac{1}{6}$ -mal schwächer erwies. In den einzelnen Verss. zeigte sich die katalytische Aktivität am intensivsten in der ersten halben Stunde, sie nimmt ab während der zweiten halben Stunde, noch rascher während der 2. Stunde u. ist sehr schwach zwischen der 2. u. 24. Stunde. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 233—38. 1/3. 287—92. 15/3.)

GUGGENHEIM.

Fred Ransom, *Die Muskelwirkung von Kaffein*. Werden Froschschenkel in kaffeinhaltiger RINGERScher Lsg. suspendiert, so tritt Muskelstarre ein, die von einer Milchsäurebildung begleitet ist. Ein Teil der S. diffundiert dabei in die RINGERSche Lsg. Sind die Kaffeinsgg. stark verd., so wird keine Starre erzeugt, wohl aber bilden sich geringe Mengen von Milchsäure. Mit der Verstärkung der Kaffeinsgg. nimmt die Quantität der gebildeten S. zu, bis zu einem Maximum, das bei der Muskelstarre erzeugenden Kaffeinkonzentration eintritt. Von da an bedingt weiterer Kaffeinzusatz keine Veränderung mehr. Bei Ggw. von O findet sich wenig oder keine S. in Lsg. Gebildete S. verschwindet bei nachträglicher O-Zufuhr. Chloroform, Alkohol und Äther bewirken in ähnlicher Weise wie Kaffein Muskelrigor und B. von Milchsäure, welche in die RINGERSche Fl. diffundiert. Die

RINGERSche Fl. gab in allen Verss., bei denen Muskelstarre eintrat, positive Biuretrk. Dies deutet darauf hin, daß die durch Kaffein verursachte B. von Milchsäure mit einem Abbau von Muskelprotoplasma einhergeht. Aus den in Salzlsg. befindlichen enthäuteten Hinterfüßen des Frosches diffundiert in 1—2 Stunden eine aktive Diastase. Ggw. von Kaffein hat keinen Effekt auf diesen Diffusionsvorgang, der im schlaffen und erstarrten Muskel in gleicher Weise vor sich geht. (Journ. of Physiol. 42. 144—55. 28/3. Cambridge. Pharmakol. Lab.) GUGGENHEIM.

Giovanni Battista Zanda, *Einfluß des Kaffeins auf das ureopoetische System der Leber in vivo*. Die Tatsache, daß Diuretin und Kaffein den Glucose- und Harnstoffgehalt des Blutes vermehrt, ließ eine unter dem Einfluß dieser Diuretics vor sich gehende erhöhte B. dieser Substanzen vermuten. In der Tat vermehrte sich nach Zusatz von 1—2‰ Kaffein oder Diuretin der Harnstoffgehalt der Leber in vitro bis zu 0,031—0,195‰ des Lebergewichtes. Hieraus wird auf eine analoge Begünstigung der Zuckerbildung geschlossen und wahrscheinlich gemacht, daß ein Teil der diuretischen Wrkg. des Diuretins u. des Kaffeins auf den harntreibenden Effekt des vermehrten Harnstoffes und der Glucose zurückzuführen ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 125—35. 1.—15/2. Genua. Univ.-Inst. f. Med. und exper. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Wirkung des Äthers, des Alkohols, des Glycerins und des Alters auf die Stärke des Antiwutgiftes in der Nervensubstanz normaler und mit Wutvirus geimpfter Mäuse*. (Vgl. Arch. f. Hyg. 63. 315; C. 1908. I. 543.) Die verwendeten chemischen Agenzien erniedrigten die immunisierende Kraft der Nervensubstanzen bedeutend. Während sie beide in frischem Zustand 100% der Tiere retteten, wurden nach Behandlung mit Ä. noch 30—42% (normale Nervensubstanz) u. 38—70% (Substanz geimpfter Tiere) gerettet, nach Behandlung mit A. 16, bezw. 53%, mit Glycerin 0, bezw. 40%, nach 22 Monaten 22, bezw. 50%. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 144—51. 1.—15/2. Sassari. Antiwutgiftinst. am Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Giuseppe Astolfoni, *Über die Wirkung des Quietols auf das zentrale und periphere Nervensystem*. Wird das Quietol = Valeriansäureäther des Dimethylaminoxyisobuttersäurepropylesterbromhydrats (FOURNEAU, Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 229; C. 1909. I. 1320) in verhältnismäßig starker Dosis (0,05 g) in den Dorsalsack des Frosches injiziert oder direkt auf den N. sciaticus appliziert, so wird die elektrische Reizbarkeit des peripheren Nervensystems u. der Skelettmuskeln zuerst vermindert, dann zerstört. Diese Paralyse ist an tiefergehende Modifikationen geknüpft, denn sie verschwindet weder mit der Zeit, noch mittels reichlicher Waschungen mit physiologischer NaCl-Lsg. Am Kaninchen bewirkt subcutane Injektion mittlerer Dosen (0,05 g) Verminderung der Reizbarkeit des N. sciaticus und der psychomotorischen Zone. Diese Wrkg. dauert nur kürzere Zeit und ist von einer Rückkehr normaler Verhältnisse gefolgt. Gleichzeitig läßt sich am Kaninchen eine Verminderung der Schmerzempfindlichkeit u. ein Somnolenzstadium beobachten, welche längere Zeit andauern. Diese Wirkungsweise erklärt die analgetische und hypnotische Wrkg. des Präparates. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 91—124. 1. bis 15/2. Mailand. Pathol. Inst. d. K. Veterinärmedizinische.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Grenet und Salimbeni, *Widerstandsfähigkeit der mit Kollodium überzogenen Filterkerzen gegen den Durchgang der Mikroben.* Vff. haben festgestellt, daß Chamberlandkerzen, welche einen Überzug von Kollodium erhalten haben, für Mikroben und Kolloide völlig undurchlässig sind. Man taucht die Kerzen, um die Luft aus den Poren zu entfernen, kurz vor dem Überziehen mit Kollodium in 30%ig. A. Um ein Brüchigwerden der Kollodiumhaut zu vermeiden, setzt man dem Kollodium 8—10% Glycerin zu. Die Durchlässigkeit der Kollodiumüberzüge für W. steigt mit dem Alkoholgehalt des verwendeten Kollodiums, während ein sehr ätherreiches Kollodium einen dichten, für W. wenig durchlässigen Überzug gibt. Will man nach längerem Gebrauch die Kollodiumhaut wechseln, so läßt man die Kerze einfach trocken werden, worauf die Haut sich ablöst. Soll umgekehrt die Kollodiumhaut nach beendigter Filtration intakt bleiben, so muß man die Kerze sofort herausnehmen und für einige Augenblicke in 50%ig. Glycerin eintauchen. Am besten setzt man diesem und auch schon dem glycerinhaltigen Kollodium etwas Formaldehyd zu, um Schimmelbildung auf den in feuchten Räumen aufbewahrten Kerzen zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 916—19. [27/3.*])

DÜSTERBEHN.

John Morris Weiss, *Die Wirkung von Ölen und Teeren bei der Verhütung von Schimmelwachstum.* Zwecks Verhütung von Schimmel hat man bis jetzt hauptsächlich nur die Fähigkeit von Teerölen etc., das Holz wasserundurchlässig zu machen, in Betracht gezogen. Vf. untersucht die eigentliche antiseptische Wrkg. von Steinkohlenteeren und -kresoten im Vergleich mit Wassergasteeren und daraus erhaltenen Destillaten, indem er die Hemmung, bezw. Verhinderung des Wachstums von Pilzkulturen durch bestimmte Mengen der Konservierungsmittel mißt. Es ergab sich, daß die schimmelverhütende Wrkg. von Steinkohlenteer und Kreosot daraus 6 mal stärker ist als die von Wassergasteer, bezw. daraus hergestelltem Destillat. Ein amerikanisches Steinkohlenteerkreosot war einem Präparat deutscher Abkunft in der antiseptischen Wrkg. um ca. $\frac{1}{3}$ überlegen, vermutlich infolge höheren Gehaltes an SS., Naphthalin und niedriger sd. Bestandteilen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 190—91. 23/2. 1911. [25/11.* 1910].)

HÖHN.

C. Neuberger und A. Hildesheimer, *Über zuckerfreie Hefegärungen. I.* Angeregt durch die Beobachtungen an Aceton, nach welchen bei der Einw. von H_2O_2 und Eisensalzen eine eigentümliche Oxydation unter B. von Methylglyoxal und Brenztraubensäure vonstatten geht (vgl. NEUBERGER und WASTENSON, Sitzg. d. Berl. Physiol. Ges. 20. 1. 1911), prüften Vff. verschiedene Substanzen der 3-Kohlenstoffreihe auf ihr Verhalten zu Hefe. Was die Umlagerungsprodd. des *Methylglyoxals*, d. i. Brenztraubensäure und Brenztraubenalkohol, anlangt, so liefern die löslichen Salze (nicht die freie S.) der Brenztraubensäure in den üblichen Gärungsröhrchen reichlich Kohlendioxyd; Äthylalkohol als Gärungsprod. konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die Vergärung der brenztraubensaurigen Salze gelingt mit verschiedenen Heferasen. Der Befund, daß nicht zu den Kohlenhydraten gehörende Substanzen bei der üblichen Anstellung der Gärprobe von Hefe unter massenhafter CO_2 -Produktion zerlegt werden, mahnt zur vorsichtigen Beurteilung der Gärproben auf Zucker. (Biochem. Ztschr. 31. 170—76. 23/2. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. K. Landw. Hochschule.)

RONA.

F. Schönfeld und H. Krampf, *Die Heranzüchtung der Reinhefe und die Bedeutung des Züchtungsverfahrens für die chemische und physiologische Beschaffenheit*

der Hefe. Um den Einfluß der Kalt- oder Warmführung und Lüftung auf die Eigenschaften der Hefe zu ermitteln, haben Vff. in zwei nach diesen beiden Verf. gezüchteten Hefen Glykogen, organisch und anorganisch gebundene Phosphorsäure, D., Asche und N bestimmt. Die *Best. von Glykogen* wurde folgendermaßen ausgeführt: Man wägt 10 g nasse Hefe genau ab, spült mit 20 ccm 60%ig. KOH in ein kurzhalsiges Kölbchen und erhitzt 3 Stdn. im sd. Wasserbade. Dann spült man den Kolbeninhalt mit 40 ccm W. in ein Becherglas, füllt mit 160 ccm 96%ig. A. auf und läßt über Nacht stehen. Die klare Fl. wird durch ein quantitatives Filter filtriert, der Nd. mit 66%ig. A. übergossen, die Fl. nach dem Absitzen wieder dekantiert etc., bis das Filtrat farblos ist. Zuletzt wird 2 mal mit absol. A. und 2 mal mit Ä. gewaschen. Dann löst man in kochendem W., filtriert durch Glaswolle, neutralisiert vorsichtig mit HCl (1,19), bis Flocken ausfallen, füllt auf 400 ccm auf u. filtriert. 200 ccm des Filtrats versetzt man mit 10 ccm HCl (1,19) u. invertiert durch 3-stdg. Erhitzen im Wasserbade. Man gibt KOH bis zur schwachen Alkalität zu, füllt auf 300 ccm auf u. filtriert durch ein Faltenfilter. Die Best. des gebildeten Zuckers wird folgendermaßen ausgeführt: Lsg. I enthält 34,639 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm W., zur Bereitung von Lsg. II löst man 175 g Seignettesalz h. in 150 ccm W., fügt 208 ccm 60%ig. Lauge zu und füllt auf 500 ccm auf. Zur Best. gibt man zu 30 ccm Lsg. I und 30 ccm Lsg. II 85 ccm der Zuckerlsg., stellt 30 Minuten in ein stark sd. Wasserbad und gibt dann 130 ccm k. W. zu. Glykogen = $0,927 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$. — Die übrigen Bestst. wurden nach bekannten Methoden ausgeführt.

Die nach dem Herführungsverf. gezüchtete Hefe unterscheidet sich von der Lüftungshefe durch höheren Eiweiß- und Aschegehalt, durch niedrigeren Glykogengehalt, durch höheren Gehalt an l. und l-organischer H_3PO_4 (bei Abkochung und Digestionen), durch niedrigeren Gehalt an l. anorganisch gebundener Phosphorsäure. Sie besitzt ein niedrigeres spezifisches Gewicht, bessere Flockung und besseres Absetzungs- und Klärvermögen. Physiologisch zeichnet sie sich durch höhere Triebkraft, besseres Flockenbildungsvermögen, niedrigere Vergärung und durch geringeren Widerstand gegen Wärme und W. (daher stärkere Extraktion von Phosphorsäure, Kalk und Magnesia in den Digestionen) aus. (Wechschr. f. Brauerei 28. 157—60. 8/4. 174—77. 15/4. 182—84. 22/4.) PINNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hesse und W. D. Kooper, *Liegt den Erscheinungen der sogenannten Peroxydase ein Ferment zugrunde?* Durch Verss. mit dem Chlorhydrat des *p*-Phenylendiamins konnten die Angaben ROTHENFUSZERS (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 468; C. 1910. II. 1413) u. eigene frühere Verss. der Vff. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 412; C. 1910. II. 1249) bestätigt werden. Die den Vff. von GRIMMER mitgeteilte und von ihnen später bestätigte Beobachtung, daß Serumproben von gekochter Milch mitunter schwache Violettfärbung zeigen, die nach Zusatz von Na_2CO_3 - oder NaOH-Lsg. stärker wird, haben Vff. weiter verfolgt und ferner die Frage zu beantworten versucht, ob die mittels des ROTHENFUSZERSchen Reagenses z. B. in frischer Milch auftretende Violettfärbung eine sich aus Blau und Rot aufbauende Komplementärfärbung (*p*-Phenylendiamin oxydiert sich in Ggw. von H_2O_2 in frischer Milch zu einem blauen, Guajacol zu einem roten Farbstoffe) oder ob in dem Reagens ein neuer Körper vorhanden ist, der durch Oxydation einen violetten Farbstoff liefert. Zu letzterem Zwecke wurden Verss. mit Lsgg. ausgeführt, die die Bestandteile des Reagenses für sich allein enthielten; sie ergaben, daß im Reagens ein

neuer Stoff zugegen sein muß, u. daß die Violettfärbung nicht auf Komplementärfärbung beruht.

Das ROTHENFUSZERSche Reagens besitzt sauren Charakter; werden 5 ccm deselben mit einigen Tropfen 1% ig. H_2O_2 -Lsg. und 2,50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH versetzt, so sind nur 0,12 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 nötig, um die auf Zusatz des Alkalis entstandene Violettfärbung zum Verschwinden zu bringen; es tritt eine bräunlichgrüne Färbung auf, die durch Alkali über Rot wieder leicht in Violett umschlägt. Das Reagens ist also ein Indicator mit ausgeprägt sauren Eigenschaften, der also schon mit schwächeren Basen Salze bilden wird, die nur durch verhältnismäßig starke SS. zerlegt werden können. Es werden demnach auch die basischen Milchsalze die Violettfärbung des Reagens hervorrufen können. Werden 10 ccm frische Milch mit 2 ccm des Reagens versetzt, dann bringen erst 1,02 ccm n. H_2SO_4 die Violettfärbung zum Verschwinden. Da die 2 ccm Reagens 0,05 ccm n. H_2SO_4 entsprechen, so besaßen die 10 ccm Milch eine Basizität von $1,02 + 0,05 = 1,07$ ccm n. H_2SO_4 , oder 100 ccm Milch, mit einem durchschnittlichen Säuregrade nach THÖRNER von 18,0, eine solche von 10,7 ccm, welche Zahl Vf. als Alkalitätsgrad bezeichnen. Läßt man zu 10 ccm gekochter Milch 2 ccm des Reagens treten, so tritt keine der bei frischer Milch zu beobachtenden Violettfärbung entsprechende Violettfärbung auf, dies geschieht erst nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Wird nun mit n. H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Violettfärbung zurücktitriert, so werden davon nicht 1,07, sondern nur 0,63 ccm gebraucht (nach Abzug der zugesetzten Menge NaOH). Durch das Kochen ist also der Alkalitätsgrad von 10,7 auf 6,35 gesunken, und es scheint diese Alkalität nicht stark genug zu sein, um die Färbung hervorzurufen. Bringt man Milch u. NaOH in denselben Verhältnisse vor dem Kochen zusammen, dann tritt nach dem Kochen mit dem Reagens keine Färbung auf, wenn nicht von neuem NaOH zugesetzt wird. Für das Auftreten der Violettfärbung ist bei Milch Ggw. von H_2O_2 erforderlich, während sich eine wss. oder alkoh. Lsg. des Reagens schon durch wenig NaOH violett färbt. Zusatz nicht zu großer Mengen von $HgCl_2$ zu Milch verhindert das Auftreten der Violettfärbung nicht, wohl aber große Mengen infolge Steigerung des Säuregrades.

Die Verss. der Vf. haben somit in Übereinstimmung mit früheren Verss. KOOPERS (S. 33) und von BORDAS u. TOUPLAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1011; C. 1910. I. 374) und im Gegensatz zu MEYER (Molkerei-Ztg. Berlin 20. 218. [1910]) ergeben, daß es wahrscheinlich nur die alkal. reagierenden Stoffe der Milch sind, die mit dem ROTHENFUSZERSchen Reagens die bekannte Farbenerscheinung hervorrufen u. kein Ferment (Peroxydase). Welche dieser Stoffe daran beteiligt sind, ist ohne weiteres nicht zu sagen, wahrscheinlich sind es mehrere zugleich. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 385—93. 1/4. [8/1.]) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer, *Über die Zusammensetzung der unkontrollierten niederländischen Butter der Provinz Nordbrabant in den Jahren 1905—1910.* Die zahlreichen Unterss. ergaben, daß, während früher diese Butter zum größten Teile mit Fremdfetten verfälscht nach Deutschland gelangte, heute infolge der deutscherseits getroffenen Maßnahmen Verfälschungen dieser Butter durch Fremdfette zu den Seltenheiten gehören. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 411—16. 1/4. [26/1.] Goch. Staatl. chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischschau.) RÜHLE.

Ferreira da Silva, *Die Bereitung der Madeiraweine und ihre Zusammensetzung.* Vf. berichtet kurz über die auf Madeira übliche Art der Weinbereitung und teilt sodann eine Reihe von Analysen verschiedener Madeiraweine mit, von denen 60 von ihm selbst ausgeführt worden sind. Die auf Grund der eigenen Befunde und des bereits vorhandenen Analysenmaterials gezogenen Schlüsse lassen

sich wie folgt zusammenfassen. Der Alkoholgehalt beträgt im Mittel 20%, mit einem Maximum von 23,30 und einem Minimum von 16,60%. Der Extraktgehalt beträgt im Mittel 78, im Maximum 185, im Minimum 31,6 g, nach Abzug der nicht vergorenen oder zugesetzten reduzierenden Zucker im Mittel 30, im Maximum 82, im Minimum 12,7 g. Der nach dem Zinkacetatverf. bestimmte Tanningehalt ist nur gering: die Höchstmenge beträgt 1,05, die untere Grenze 0,07, der Durchschnitt 0,15. Die Gesamtacidität dieser Edelweine ist im allgemeinen eine hohe und beträgt im Mittel 5 g pro l. Die Summe A. + S. wurde im Durchschnitt zu 25, im Maximum zu 29, im Minimum zu 20 gefunden; diese Werte sind nur nebenbei aufgeführt worden und können nicht mit den bei den gewöhnlichen Weinen gefundenen verglichen werden. Die Madeiraweine sind nicht trocken, sondern enthalten eine mehr oder weniger große Menge nicht invertierten Zuckers. Tannin findet sich in allen Madeiraweinen, im Verdelho im allgemeinen in größerer Menge als im Sercial. (Ann. des Falsifications 4. 57—65. Februar. Porto. Städt. Lab.)

DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Haret, Danne und Jaboin, *Über eine neue Methode zur Einführung von Radium in die Gewebe.* Die von den Vff. an Kaninchen etc. erprobte Methode besteht in der Einführung von *Radiumionen* in den Organismus; die Methode stellt eine Elektrolyse dar, bei der eine wss. Lsg. eines reinen Radiumsalzes den Elektrolyten bildet. Die positive Kohlenelektrode wurde hierbei an die Pfote des Versuchstieres gelegt und mit einer mit wss. Ra-Salzlsg. getränkten Gazekompressen versehen; die negative Elektrode bildete eine mit einer Kompressen bedeckte, an die Lendengegend gelegte Zinnplatte. Es wurde festgestellt, daß das Ra-Ion bis zu einer beträchtlichen Tiefe eindringt. Die Blutzirkulation wird durch den Transport von Ra in die Gewebe nicht beeinflusst. Das auf die oben beschriebene Weise eingeführte Ra verweilt genügend lange in den Geweben, um therapeutisch wirksam zu werden. Die Versuchstiere werden durch die Einführung von Ra-Ionen nicht geschädigt. Die Anwendung der Methode auf Menschen zeigte, daß gewisse Tumoren rasch verschwinden. (C. d. r. l'Acad. des sciences 152. 800—2. [20/3.*])

BUGGE.

S. Mintz, *Zur Frage der Vervollkommnung der Wassermannschen Reaktion.* Die Vervollkommnung besteht in vorangehender Bearbeitung des zu prüfenden Serums mit Hammelerythrocyten im Brutschrank bei 37°, wodurch der natürliche Antihämamelambozeptor des zu prüfenden Serums innerhalb 1 Stde. durch die Hammelerythrocyten vollständig extrahiert und somit sein Einfluß auf den Verlauf der Rk. ausgeschaltet wird, ohne daß man sich von der Originaltechnik entfernt. Durch diese Behandlung wird auch das Serum von den Komplementoiden befreit, die für den Verlauf der Hämolyse von großer Bedeutung sind; die WASSERMANNsche Rk. wird dadurch feiner und empfindlicher. Es ist nötig, vor jedem Vers. das Alkohol-Antigen zu titrieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. 1. Tl. 9. 29—41. 25/2. [4/1.] St. Petersburg. Akad. therapeut. Klin. a. d. militärmediz. Akad.)

PROSKAUER.

Hans Reuß, *Über die Wirkung einiger Narkotica auf Fische.* Aus den Vers. des Vfs. geht hervor, daß sich mit Chlf., A., Chloralhydrat, Paraldehyd, Veronal und Urethan bei der Regenbogenforelle und Bachforelle Narkose erzeugen läßt. Bei allen Narkotica, mit Ausnahme des Urethans, traten jedoch mehr oder minder starke Beeinflussungen des Atemzentrums auf. Nur mit Urethan gelang es, die Regenbogenforelle in eine tiefe Narkose zu versetzen und gleichzeitig die Atem-

bewegungen normal zu erhalten. (Aus Deutscher Fischerei. Neudamm 1911. 49—57. München. Biolog. Vers.-Stat. Sep. vom Vf.)

KEMPE.

Luigi Donzelli, *Der Einfluß der Chloroformnarkose auf die Nebennierenkapseln mit speziellem Hinblick auf ihre Chromoaffinität.* Die an Meerschweinchen, Kaninchen und Katzen ausgeführten histologisch-mkr. Unters. konnten auch bei längerer u. wiederholter Einw. von Chloroform keinen Einfluss auf das chromaffine System der Nebennierenkapseln feststellen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 51—83. 1.—15/1. 1911. [Juli 1910.] Florenz. Lab. f. gerichtl. Medizin d. K. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. J. Meyer, *Über einen scandiumreichen Orthit aus Finnland und der Vorgang seiner Verwitterung.* Vf. hat ein in Impilaks am Ladogasee zusammen mit Euxenit und anderen Mineralien spärlich vorkommendes Mineral untersucht, dessen spektroskopische Prüfung einen ungewöhnlich hohen Scandiumgehalt erwiesen hatte. Es handelte sich um mehr oder weniger weitgehend zersetzten Orthit; die Proben waren teils hart, pechglänzend, ziemlich hart u. fest, teils schokoladebraun bis rotbraun und bröcklig. Das Pulver wird durch HCl schon in der Kälte unter Abscheidung von Kieselsäure zers. — Der Gang der Verwitterung ergibt sich aus der Zus. verschieden stark zerfallener Proben:

	I. Ziempl. frisch; D. = 3,20	Mol.-Quot.	II. Stark verändert; D. = 2,84	Mol.-Quot.
SiO ₂	30,52	0,509	23,53	0,392
Fe ₂ O ₃	10,01	0,062	12,05	0,075
Al ₂ O ₃	12,88	0,125	15,21	0,149
Cl ₂ O ₃ etc.	16,45	0,050	16,80	0,051
Sc ₂ O ₃	0,80	0,006	1,00	0,007
ThO ₂	1,32	0,005	1,10	0,004
FeO	6,02	0,084	—	—
CaO	10,25	0,183	4,72	0,084
MnO	Spur	—	Spur	—
MgO	3,80	0,085	4,39	0,110
K ₂ O	0,22	—	0,51	—
K ₂ O	7,34	0,408	14,01	0,780
CO ₂	0,90	0,020	6,90	0,157

Vergleicht man das Verhältnis der Bestandteile des „normalen Orthits“ von der allgemein angenommenen Epidotformel $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{RO} \cdot \text{H}_2\text{O} (2\text{H}_2\text{O})$ mit den Molekularverhältnissen der beiden analysierten Proben, so zeigt sich, daß bei der Verwitterung zunächst im wesentlichen nur W. an- oder eingelagert wird. Das Verhältnis der basischen Bestandteile bleibt dabei annähernd dasselbe (Probe I.), dann aber findet im weiteren Verlauf der Zers. eine starke Abnahme der 2-wertigen zugunsten der 3-wertigen Basen statt, zugleich mit einem Sinken des Kieselsäuregehalts. Der Gang der Zers. dieses Orthits zielt also hin auf die B. wasserhaltiger basischer Silicate der Sesquioxyde, bezw. auf die Abscheidung der hydratischen Sesquioxyde selbst. Solche Endprodd. der Zers. dürften die erdigen, vielfach auf Orthitkrystallen beobachteten Zersetzungskrusten darstellen. — Der ca. 1% betragende Scandiumgehalt ist der höchste, der bisher in einem Mineral festgestellt worden ist. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 379—84. [23/3.*].) HÖHN.

J. Soellner, *Über Fayalit von der Insel Pantelleria*. Neben dem Cossyrit fand sich im Krater Cuddia Mida als weiteres dunkles Mineral Fayalit der untenstehenden Zusammensetzung (DITTRICH, Analytiker), demnach $10(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_4$, $1(\text{Mg}, \text{Ca})_2(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_4$. Rhombische Säulen und Tafeln, 0,46 : 1 : 0,58112. Gute Spaltbarkeit nach {010}, ziemlich gute nach {001}. D. 4,24. Härte 6,5—7. Wein-gelb bis gelbgrün, durchsichtig bis durchscheinend, durch oberflächliche Oxydation häufig von einer dünnen, schwarzen Haut überzogen, im Inneren aber frisch. Starker Glasglanz. Sehr hohe Lichtbrechung, starke Doppelbrechung, optisch-negativ, pleochroitisch, von HCl unter Abscheidung gelatinöser SiO_2 zers., vor dem Lötrohr zu schwarzem, magnetischem Glase schmelzend.

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Alkalien	H_2O	Summe
28,89	1,19	5,08	56,05	3,39	0,74	3,11	0,42	1,07	99,94

(Ztschr. f. Krystallogr. 49. 138—51. 24/4. Freiburg i/B.)

ETZOLD.

Armand Gautier und Charles Moureu, *Untersuchung des Wassers des Parkes Sainte-Marie (Lanternierquelle von Nancy)*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1246.) Nachzutragen ist folgendes. Das W. besitzt eine schwach grünliche Farbe, ist vollkommen klar, riecht an der Quelle schwach nach H_2S , verliert diesen Geruch aber rasch an der Luft u. schmeckt wie gutes Trinkwasser. Temp. 35,6°, D.²⁵ 0,99784, $\Delta = -0^\circ 087'$, spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 25° = $2,4185 \times 10^{-3} \frac{1}{\Omega}$. Die von MACÉ ausgeführte mikrobiologische Unters.

ergab ein in bakteriologischer Beziehung reines W. — Das W. ist gegenüber Lackmus und Phenolphthalein schwach alkal.; die Alkalinität von 1 l W. entspricht, nach vorherigem Eindampfen auf das halbe Volumen 0,0167 g Na_2CO_3 . Der Trockenrückstand von 1 l W. bei 180° beträgt 1,3478, bei Rotglut 1,2784, der Trockenrückstand, in Sulfat verwandelt, 1,5480 g. — Bei einer Umrechnung der l. c. angegebenen Analysenresultate ergibt sich für das W. folgende Zus.:

1. Freie gel. Gase.

CO_2 11,0; O 0,12; N 19,97; H_2S 0,55 ccm pro l. Argon mit Xenon und Krypton 0,45; Helium mit Neon 0,19 ccm pro l. Radiumemanation Spuren.

2. Feste gel. Substanzen.

NaCl	0,873 05	CaC_2O_5	0,224 8	$\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$	0,000 74
LiCl	0,002 91	FeC_2O_5	0,008 56	Na_2HAsO_4	0,000 003 72
MgCl_2	0,061 75	MnC_2O_5	0,000 023	NH_4NO_3	0,000 46
KBr	0,017 13	Na_2SO_4	0,087 63	NH_3 Rest	0,000 43
NaJ	0,000 005	CaSO_4	0,078 24	Organ.Subst.	
CaF_2	0,002 34	K_2SiO_3	0,022 73	(ber. als ver-	
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$	0,023 63	CaSiO_3	0,013 04	brauchter O)	0,001 05

Borate, Sb, Sn, Ra in Spuren. Phosphate, Nitrite, Pb, Cu, Hg fehlen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 281—86. 16/3.; 335—41. 1/4.; 391—98. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

G. Anelli, *Über die Bestimmung des Schwefels nach der Methode von Carius*. Da die verschiedenen in der Literatur beschriebenen Methoden zur Best. des S keine brauchbaren Resultate ergaben, benutzte Vf. die CARIUSSCHE Methode, wie sie bei der Best. S-haltiger, organischer Verb. angewandt wird. Sie ergab in der

von PERATONER (C. 1909: II. 479) beschriebenen Weise, nämlich beim 4—8-stdg. Erhitzen der S-Probe mit rauchender HNO_3 allein in Einschmelzröhren auf 180 bis 200°, durchweg zu hohe Werte, indem immer aus dem Glas — geprüft wurden die verschiedenen Glassorten, auch spezielles Glas, Robax- und Duraxglas — Kieselsäure in Lsg. ging. Demzufolge sind auch alle Schlüsse, zu denen PERATONER auf Grund seiner Analysen über das Vorhandensein von Bitumen in den verschiedenen sicilianischen Schwefelsorten gelangt ist, unhaltbar, und eine rationelle Klassifikation der Schwefel ist daher noch zu schaffen. Um Schwefel u. indirekt auch Bitumen nach der CARIUSSchen Methode ganz genau zu bestimmen, empfiehlt sich, mit der Substanz und Salpetersäure noch Bariumnitrat im Einschmelzrohr zu erhitzen, damit die H_2SO_4 , die sich allmählich bildet, als BaSO_4 ausfallen kann, ähnlich wie es bei den Best. der Halogene bei Ggw. von AgNO_3 geschieht. (Gazz. chim. ital. 41. I. 334—41. 17/4. 1911. [Nov. 1910.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-CÖHEN.

Bordas und Touplain, *Betrachtungen über die Bestimmung des Phosphors in der Milchasche*. Wie Vf. experimentell nachweisen konnten, findet sich in der Milch asche die Gesamtmenge des in der Milch enthaltenen P wieder. Es verschwindet beim Einäschern der Milch während der Einw. der Kohle auf die Phosphate kein P, u. das Fett reißt beim Verbrennen keinen P in Form von flüchtigen Verb. mit fort. Indem man die Best. des Gesamt-P in der Asche durch eine Phosphorbest. im Lactoserum oder in dem durch Trichloressigsäure erzeugten Koagulum vervollständigt, erhält man die Menge an organisch und anorganisch gebundenem P in der Milch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 899—900. [27/3.*])

DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und A. Reuss, *Bestimmung des Arsengehaltes im Schweinfurter Grün*. Hierzu hat sich ein Verf. bewährt, das H. KOCH (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 35; C. 1907. I. 668) bei der Analyse von Betriebslaugen der elektrolytischen Kupferaffination benutzte. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 269. 8/3. München.) ALEFELD.

F. Mylius, *Quantitative Goldanalyse mit Äther*. I. *Bestimmung des Goldes*. Vf. diskutiert zunächst die Fehlerquellen der bisherigen Bestimmungsmethoden. Die direkte Abscheidung des Goldes durch Reduktion aus wss. Lsg. führt im allgemeinen nur dann zu genauen Resultaten, wenn der Säureüberschuß und die anderen Metalle, besonders Ag, Cu, Platinmetalle, entfernt sind. Zur Trennung von den störenden Metallen ist das Ausschütteln des Au als Goldchlorid mit Ä. besonders geeignet. — *Goldchlorid* ist in Ä. als AuCl_3 , in salzsaurem Ä. als HAuCl_4 löslich. Der Verteilungskoeffizient von HAuCl_4 zwischen Ä. und 10%ig. HCl ist größer als der zwischen Ä. und W.; die salzsaure Lsg. wird beim Ausschütteln mit Ä. bereits nach dem dritten Auszug so gut wie völlig erschöpft, während die wss. Lsg. auch nach 5maligem Ausschütteln noch beträchtliche Mengen Au enthält. — *Wasserfreies Kupferchlorid*, CuCl_2 , ist in Ä. ebenfalls ll., das Hydrat $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dagegen fast unl. Mit AuCl_3 bildet das Kupferchlorid ein komplexes *Kupfer-Goldchlorid*, $\text{CuAu}_2\text{Cl}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ (olivengrüne, glänzende, nicht hygroskopische, prismatische Krystalle oder rhombische Tafeln; bei 18° in 10% W. l.; F. 142°; zers. sich erst jenseits 200° unter Abgabe von W. und Cl_2 und Abscheidung von metallischem Au), welches in Ä. nicht l. ist; durch Zusatz von HCl kann HAuCl_4 aus dieser Verb. in Freiheit gesetzt werden. Will man demnach bei der Analyse das Goldchlorid von den übrigen Chloriden durch Ä. trennen, so hat man für einen Überschuß an HCl zu sorgen. Außerdem ist auch eine kleine Menge HNO_3 erwünscht, um einer etwaigen Reduktion des Au durch Ä. zu begegnen. *Goldchlorür* wird durch Ä. sogleich zu metallischem Au reduziert.

Eine vergleichende Zusammenstellung des Verhaltens der Lösungen einiger

Metallechloride gegen Äther bei verschiedenen HCl-Konzentrationen ergibt: Aus stark salzsaurer (10% HCl) Lsg. gehen am leichtesten Au, in höherem Betrage auch Fe, Sn, Sb, As, Te in den Ä., merklich auch Hg, Cu, Zn und die Platinmetalle, kaum merklich Ag und Pb; aus schwach (1%) salzsaurer Lsg. am leichtesten Au, in beträchtlicher Menge auch Hg, die übrigen Chloride nur in geringem Betrage; aus rein wss. Lsg. Hg leichter als Au, die übrigen Chloride kaum. Durch die Ggw. von AuCl_3 wird die Löslichkeit der anderen Chloride in Ä. kaum vermehrt.

Die Äthermethode läßt sich sehr bequem zum *Nachweis von Verunreinigungen in Feingold* verwenden. Selbst 10fach geringere Mengen von Ag, Cu, Fe, Pt als dem Verhältnis 1:10000 sind auf diesem Wege leicht nachweisbar. In dem reinsten Gold, welches sich die Königliche Münze in Berlin als Kontrollgold verschaffen konnte, fand Vf. noch 0,012% Ag, 0,0015% Cu, 0,0033% Fe. Das Ätherverf. ist ferner ausgezeichnet brauchbar zur *Herst. von reinem Gold*, welches als *Normalgold* verwendet werden soll. — Nährungsanalysen (bei welchen ein Fehler von 0,1% des zu bestimmenden Metalls zulässig ist) können in folgender Weise ausgeführt werden. Man löst die Legierung in verd. Königswasser, filtriert etwa ausgeschiedenes AgCl ab, verd. die Lsg. derart, daß sie etwa 5–10% Metall und 5–10% Gesamt-HCl enthält, schüttelt 4–5 mal mit Ä. (auf 1 g Metall in 20 ccm Lsg. zuerst etwa 20 ccm, dann 3 mal je 10 ccm Ä.) aus, destilliert aus den vereinigten Ätherauszügen nach Zusatz von W. (etwa 10 ccm) den Ä. ab, erwärmt die zurückbleibende Goldlsg. mit SO_2 , filtriert das gefällte Au, wäscht mit W. und wägt nach schwachem Glühen im Tiegel. Bei Präzisionsanalysen begnügt man sich zweckmäßig mit einer zweimaligen Ausschüttlung mit Ä., welche den Hauptteil des Au beseitigt, konzentriert die wss. Schicht, führt die Chloride in Sulfate über, bringt den kleinen Rest des Au durch SO_2 oder Hydrazin (zusammen mit den Platinmetallen und PbSO_4) zur Abscheidung und unterwirft diesen mehr oder weniger unreinen Au-Nd. nach abermaliger Auflösung bei sehr kleinem Volumen wiederum dem Ätherverf. Mit einer größeren Materialmenge (8–40 g) ist es auf diese Weise nicht schwer, den Au-Verlust auf 0,01% zu beschränken.

II. *Spezielle Münzanalyse*. Vf. beschreibt eingehend den Gang bei der *Analyse von Goldmünzen*, sowie die von ihm dabei benutzten Geräte („Lösungskolben“ für die Legierung, „Heberkolben“ zum Trennen und Umfüllen der äth. Lsgg., „Scheidokolben“ zum Ausschütteln mit Ä., „Destillationskolben“ zum Abdestillieren des Ä., „Quarkolben“ zum Erhitzen fester Salze im Cl_2 -Strom). Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — As, Sb, Bi, Te, Sn und ähnliche Metalle sind in den Goldmünzen, wenn überhaupt, in so geringer Menge vorhanden, daß zu ihrer Best. wenigstens 100 g Legierung erforderlich sind. Man trennt sie von dem Abdampfrückstand der mit Ä. ausgeschüttelten Chloridlsg. durch Erhitzen im Quarkolbchen, wobei die zur Austreibung der flüchtigen Chloride nötige Menge Cl_2 durch Zers. des in dem Abdampfrückstand vorhandenen CuCl_2 entsteht. — In sehr seltenen Fällen enthalten Goldmünzen kleine Mengen Iridium in körnigen oder tropfenartigen Ausscheidungen, welche in verd. Königswasser swl. sind und sich dann als Rückstand bei dem AgCl finden.

III. *Analytisches Ergebnis*. Vf. teilt die Resultate einiger *Analysen von Goldmünzen verschiedener Länder* (deutsche Doppelkronen, englische Sovereigns, französische und schweizer 20 Fr.-Stücke, österreichische 20 Kr.-Stücke, russische Imperials verschiedener Jahrgänge, amerikanische Eagles) mit. Die Münzen sind im wesentlichen durch die gleichen Metalle und im gleichen Grade verunreinigt. Gelegentlich kommen im Verkehr Goldmünzen vor, welche spröde sind und leicht zerbrechen (z. B. deutsche Goldmünzen von 1871 und 1872). Als Ursache für die *Sprödigkeit der Goldmünzen* wird eine fehlerhafte Zus. angesehen, wofür Verunreinigungen mit Pb, Bi, Sb, As, Te in Frage kommen. Vf. fand bei der Analyse

derartiger Münzen einen etwas höheren Pb-Gehalt (0,015 statt 0,007%), während Iridium in den untersuchten spröden Münzen fehlte. In Goldmünzen enthaltene Iridiumkryställchen machen sich beim Feilen und Polieren durch ihre Härte störend bemerkbar und verhindern feinere Arbeiten dadurch, daß sie beim „Treiben“ ein Zerreißen des Au herbeiführen, ohne daß man dasselbe spröde nennen kann. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 203—31. 10/4. [30/1.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

Paul Bruère, *Rasche summarische Untersuchungen von Lebensmitteln durch analytische Tabletten*. Vf. empfiehlt, zur Entlastung der Untersuchungsämter summarische Analysen mit Hilfe von analytischen Tabletten anzustellen. Außer den bereits früher (Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 488; C. 1907. I. 376) zur schnellen Kontrolle der pasteurisierten Milch in Vorschlag gebrachten Guajacol-Perboratpastillen werden noch folgende angeführt. Zur Vornahme der SCHARDINGER-NEISSLERSCHEN Rk. dienen Tabletten aus 0,02 g Methylenblau, 4 g Trioxymethylen und 16 g Milchzucker (200 Tabletten), zur Ermittlung, wie stark ein Wein gegipat worden ist, Tabletten aus 14 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6 g NH_4Cl und 180 g Weinsäure (400 Tabletten) und zur Kontrolle der letzteren Probe 0,25 cg KHSO_4 enthaltende Tabletten. (Ann. des Falsifications 4. 148—54. März.) DÜSTERBEHN.

K. Beck und P. Lehmann, *Quantitative Bestimmungen von Stärkesirup in Obsterzeugnissen*. Die Best. des im angewandten Lösungsmittel unlöslichen Anteiles kann entweder nach JUCKENACK u. PRAUSE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 8. 26; C. 1904. II. 735) geschehen oder nach einem der Extraktbest. in Wein nachgebildeten Verf. (Best. der Gesamttrockensubstanz und der des l. Extrakts), oder indem eine bestimmte Gewichtsmenge des Materiales mit einer bestimmten Gewichtsmenge A. von bekanntem Gehalte digeriert wird; durch die in verd. A. l. Substanzen wird der Prozentgehalt des A. in demselben Maße herabgedrückt, als l. Stoffe vorhanden sind. Wegen der Ableitung der Formeln und der Ausführung der Verff. im einzelnen vgl. Original. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der optisch-aktiven löslichen Substanzen müssen die Konstanten für die Trockensubstanz des l. Anteiles und des Stärkesirups bekannt sein. Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ für erstere kann zu -20° angenommen werden. Die Ergebnisse der Unterss. der Vff. an Stärkesirup hinsichtlich des Gehaltes an Trockensubstanz und deren spezifischen Drehungsvermögens stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Wegen der Ableitung der Formeln zur Berechnung des Stärkesirupgehaltes muß hier auf das Original verwiesen werden. An mehreren Beispielen wird die Handhabung der Verff. gezeigt; die Untersuchungsergebnisse von 51 verschiedenen Obsterzeugnissen sind tabellarisch geordnet angeführt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 393—405. 1/4. [24/1.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

O. Laxa, *Ein Beitrag zur Katalasebestimmung*. Vf. beschreibt einen App. zum Messen des O. Der App. (zu beziehen von der Firma ZAHRADNIK, Prag II, Školská ulice) besteht aus einem graduierten Glasrohr von etwa 20 ccm Inhalt, das unten in eine offene Spitze endigt und oben mit einfachem Hahn verschließbar ist. Vor der Unters. werden 15 ccm Milch und 5 ccm 1%ig. H_2O_2 -Lsg. gut gemischt und in den App. so weit eingesaugt, daß etwas Milch über dem Hahn steht; dann wird der Hahn geschlossen und der App. senkrecht aufgestellt. In dem Maße, wie sich der O unter dem Hahn ansammelt, tropft eine entsprechende Menge Fl. aus. Zum Vergleiche hat Vf. das chemische Verf. nach KONING benutzt, bei dem man 15 ccm Milch und 5 ccm H_2O_2 (1%ig) mischt und nach 2 Stdn. den

Überschuß an H_2O_2 durch Titration mit Thiosulfat bestimmt. Mit diesem Verfahren stimmt das Verf. des Vfs. gut überein, während das Verf. von BURRI und STAUB (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 88; C. 1909. I. 685) Abweichungen mit ersterem bis zu 2,2 cem gab. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 417—20. 1/4. [1/2.] Prag. Milchw. Anst. d. landw. Abt. an d. K. K. böhm. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

M. Tortelli und V. Fortini, *Der Nachweis des Rüböles in Gemischen mit Olivenöl und anderen Speiseölen.* (Gazz. chim. ital. 41. I. 173—82; Ann. des Falsifications 4. 139—45. März. — C. 1910. II. 498.) ROTH-Cöthen.

Eug. Rousseaux und Sirot, *Einfluß des Stehenlassens des Weines an der Luft auf seine Zusammensetzung beim Nachweis seiner Verfälschungen.* Ein dem Verkaufsraum entnommener Rotwein zeigte gegenüber dem im Faß befindlichen, aus welchem ersterer angeblich stammen sollte, den Verdacht einer Wässerung von ca. 15%. Diesem Wasserzusatz entsprach der Gehalt der übrigen Bestandteile. Da die Verteidigung geltend machte, daß der fragliche Wein aus Versehen 24 Stdn. in einer flachen Schüssel in einer Schicht von einigen Zentimetern Höhe stehen geblieben sei, prüften Vff. diesen Vorgang an einigen anderen Weinproben nach, wobei sie konstatierten, daß der der Luft ausgesetzte Wein zwar rasch nahezu seinen gesamten A. verliert, daß aber die übrigen Bestandteile, wie zu erwarten war, entsprechend diesem Alkoholverlust zunehmen. (Ann. des Falsifications 4. 88—90. Febr. Auxerre.) DÜSTERBEHN.

C. C. Erdmann, *Über die Bestimmung der bei der Kjeldahlschen Behandlung aus Harn resultierenden Alkylamine.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 8. 41; C. 1910. II. 760.) Man digeriert 5 cem Harn mit H_2SO_4 und $CuSO_4$, bis die Fl. eine hellgelbe Farbe zeigt (ca. 30 Min. lang), macht alkal., destilliert in einen 500 cem-Kolben hinein, der überschüssige $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 enthält, neutralisiert mit Alkali und fügt gelbes HgO hinzu (1,5—2 g auf je 10 cem Gesamt-N). Nach 1-stdg. Schütteln läßt man absitzen, filtriert, entnimmt dem Filtrat 250 cem, destilliert in 5 cem einer $\frac{1}{10}$ -n. Säure hinein und titriert mit $\frac{1}{20}$ -n. Alkali. — Verfütterung von Methylharnstoff steigerte die Menge des im Harn zur Ausscheidung gelangenden Alkylamins; Verfütterung von Kreatin oder Methylaminchlorhydrat hatte keinen merklichen Einfluß. (Journ. of Biol. Chem. 9. 85—92. April. Waverley, Massachusetts. MC LEAN Hospital.) HENLE.

Efsio Mameli, *Substanzen, welche die Farbenreaktionen von Strychnin verdecken.* In einem forensischen Falle beobachtete Vf., daß z. B. beim Zumischen von Phenacetin zum Strychnin nicht nur einige allgemeinere Alkaloidrkk. (wie z. B. mit $K_2Cr_2O_7$, Pikrinsäure, Ferrocyanalium), sondern auch die spezifischen Strychninrkk. wie die von OTTO (schwefelsaure Lsg. in Berührung mit $K_2Cr_2O_7$ -Kryställchen) und die von MANDELIN (Ammoniumvanadatlg.) ausbleiben. Außer Phenacetin hindern, bezw. schwächen, je nach der von ihnen vorhandenen Menge noch p-Phenetidin, p-Aminophenol, o-Phenetidin, Salacetol, Brenzcatechinsäure, Amino-methylenbrenzcatechin, Dormiol, Guajacol, Acetylguajacol, Guajadol, Narcin, Helmitol, Pyramidon, Glycerin u. Salzsäure die Rk. von OTTO u. von MANDELIN; das Eintreten dieser Rkk. verhindern ferner ganz geringe Mengen von Phenol, Anethol, Phenetol, β -Naphthol, Betol, Benzonaphthol und Dulcin. Acetylacetone und Salol verhindern die OTTOSche, die MANDELINSche Rk. aber nur, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind. Anilin, Essigsäure, Weinsäure, Stovain und Urotropin hindern nicht die MANDELINSche Rk., schwächen aber, wenn sie in

größeren Mengen vorhanden, die OTTOSche Rk. o-Toluidin, Zinklactat u. Chinolin hindern die OTTOSche und schwächer die MANDELINSche Rk. Antipyrin, Aspirin, Menthol, Analgen, Apolysin und Salicylsäure verdecken die OTTOSche Rk., wenn sie in größeren Mengen vorhanden; mit dem MANDELINSchen Reagens liefern sie eine grüne Färbung. Etwas störend auf die genannten beiden Rkk. wirken auch größere Mengen Citronensäure, Piperonylsäure, Chinin, Euchinin, Glucose u. Mannit. Kaffein, Salophen, Theobromin, Saccharin, Saligenin, Sulfonal, Trional, Veronal verdecken nicht die Strychninrkk. — Die Trennung des Strychnins von andern ihm beigemischen organischen Verb. geschieht leicht, da Strychnin fast unl. in k. W., absol. A., wasserfreiem Ä., swl. in sd. W. (1 Tl. in 2500 Tln.), wl. in k. 90%ig. A. (1:107), Bzl. (1:165), CCl_4 (1:155), Amylalkohol (1:180), Glycerin, PAe., CS_2 , ll. in Chlf. (1:7) ist; durch Wahl geeigneter Lösungsmittel kann man die gewünschten Trennungen erzielen. (Gazz. chim. ital. 41. I. 329—34. 17/4. 1911. [September 1910.] Pavia. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Paul Alexander, *Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse. 3. Mitteilung über Nitrosite.* Aus den Ergebnissen der in der 2. Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1070; Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1355; C. 1907. I. 1795) beschriebenen Vers. hatte Vf. gefolgert, daß bei der Einw. von Salpetrigsäuregas auf Kautschuk unter den damals eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Verb. von der Zus. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ gebildet werde. Zahlreiche Vers., eine solche Verb. in reinem Zustande zu gewinnen, verliefen negativ, doch zeigt Vf., daß die Folgerungen, welche HARRIES (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1969; C. 1907. II. 2052) aus den Vers. von GOTTLÖB (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2213; C. 1907. I. 466) gezogen hat, nicht berechtigt sind. Die Versuchsergebnisse GOTTLÖBS bieten keinen Anhalt dafür, daß die Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen bei den HARRIESSchen u. den ALEXANDERSchen Unters. Anlaß zu prinzipiellen Verschiedenheiten des Reaktionsverlaufes geben. Vor allem beweisen sie keineswegs die HARRIESSche Annahme, daß bei genauer Einhaltung der von HARRIES angegebenen Versuchsbedingungen quantitativ HARRIESSches Nitrosit „c“, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3$, gebildet werde. Vf. zeigt, daß auch bei genauester Einhaltung der HARRIESSchen Versuchsbedingungen CO_2 in solchen Mengen abgespalten wird, daß die quantitative B. eines Derivates der C_{10} -Reihe vollkommen ausgeschlossen ist. Während GOTTLÖB bei seinen Vers. zur quantitativen Best. des abgespaltenen CO_2 nur ca. 3% der für 1 Mol. CO_2 berechneten Menge fand, erhielt Vf. bis nahezu 90% (max. 88,8%) der theoretischen Menge. Die Hauptmengen CO_2 werden erst beim Trocknen des Nitrosits abgespalten, was mit der vom Vf. früher angenommenen B. einer labilen Carbonsäure im Einklang steht. Durch die Feststellung des Vfs., daß erst bei etwas erhöhter Temp. aus dem Nitrosit schnell und vollkommen CO_2 abgespalten wird, finden auch die Beobachtung von KORNECK (S. 512), daß das im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Nitrosit beim Trocknen bei 80° im H-Strome einen weiteren Gewichtsverlust erleidet, und die Beobachtung von GOTTLÖB (l. c.), daß beim Erhitzen von Rohnitrositen im Capillarrohr vor der eigentlichen Zers. häufig ein Aufschäumen beobachtet werden kann, eine ungezwungene Erklärung. Daß die durch wiederholtes Umfällen der Essigesterlag. mit Ä. gereinigten Prodd. die Zus. des HARRIESSchen Nitrosits „c“ besitzen, haben die Vers. des Vfs. bestätigt. Da eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3$ nicht quantitativ entstehen kann, das Gewicht der Rohnitrosite aber sehr annähernd der aus dieser Formel berechneten Menge entspricht, müssen bei der Nitrosierungsrk. höher oxydierte Prodd. entstehen, die durch den CO_2 -Verlust bedingten Gewichtsverlust ausgleichen. Trotz zahlreicher Vers. gelang es dem Vf. nicht, aus den bei der Reinigung der Rohnitrosite in den Ä. gehenden Anteilen einheitliche Prodd. zu isolieren. Da es keine Schwierig-

keiten bereitet, unter bestimmten Versuchsbedingungen aus einer gegebenen Menge Kautschuk etwas mehr als die doppelte Menge Rohnitrosit zu erhalten, ist die Nitrosierungsrk. für die quantitative Best. des Kautschuks verwertbar. Der von HARRIES und seinen Schülern empfohlene Berechnungsfaktor $\frac{136}{289}$ ist aber nicht durch die quantitative B. eines einheitlichen Kautschukderivates begründet u. stellt deshalb einen rein empirischen Wert dar.

Für die Best. des Kautschuks in vulkanisierten Kautschukprodd. kann Vf. die Nitrositmethode nicht mehr uneingeschränkt empfehlen, doch hat sich diese Methode als Mittel zur Best. des Vulkanisationskoeffizienten gut bewährt. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 680—87. 14/4. Lab. der chem. Fabrik MAX FRÄNKEL u. RUNGE, Spandau.)

ALEXANDER.

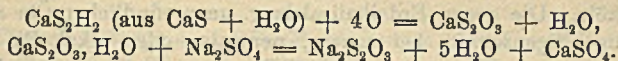
Efsio Mameli, *Über die Anwendung von flüssiger Luft in der Toxikologie*. Vf. weist darauf hin, daß die verschiedenen Fll., die zur Konservierung von Leichenteilen behufs toxikologischer Unters. benutzt werden, wie Schwefligsäureanhydrid, Chlorwasser, Chlorcalcium, Metallsalze, ja selbst A. verschiedene Nachteile bieten u. oft ihren Zweck nicht erfüllen. Man verlangt von einem geeigneten *Konservierungsmittel*, daß es die Gewebe weder histologisch, noch chemisch verändert, daß es die Fäulnis völlig verhindert und selbst nicht an sich oder durch in ihm enthaltene Verunreinigungen fremde Substanzen in die zu untersuchenden Eingeweide hineinbringt. Allen diesen Anforderungen entspricht nun nach Vf. die flüssige Luft. Sie hemmt durch ihre niedrige Temp., -190° , jeden Fäulnisprozeß wie überhaupt jede chemische Einw. und verhindert den Verlust leicht flüchtiger oder veränderlicher Gifte wie z. B. CO, HCN. Man hat festgestellt, daß flüssige Luft in histologischer Hinsicht weder Blut, noch selbst die zartesten Gewebe verändert. In toxikologischer Hinsicht war schon von vornherein anzunehmen, daß die in Betracht kommenden Rkk. durch die Einw. der flüssigen Luft auf die Eingeweide, die darin aufbewahrt, nicht gestört wurden. Vf. überzeugte sich davon noch durch die Prüfung der *Phosphoreszenzrk. des Phosphors* nach der Methode von MITSCHERLICH. So oxydiert sich gelber P nicht, auch wenn er längere Zeit in flüssiger Luft gehalten, und ebenso gelang der toxikologische Nachweis bei einem Kaninchen, dem P eingeführt war, auch nach 40-stdg. Aufbewahren des Magens und Mageninhalts in flüssiger Luft. Die in dieser aufbewahrten Teile nehmen einen solchen Härtegrad an, daß sie, was für die chemische Unters. von Vorteil ist, im Mörser zerrieben werden können. Den einzigen Nachteil, den die Verwendung der flüssigen Luft bietet, ist ihr verhältnismäßig noch hoher Preis. (Estr. aus Boll. della Società Medico-Chirurgica di Pavia. 12/3.* 1910. Pavia. Chem. pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Inst. 8 Seiten. Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

F. A. Bühler, *Die Ammoniaksalpeterfabrik in Notodden*. Beschreibung der *Fabrikation von Ammoniumnitrat*, das hauptsächlich zur Herst. von Sicherheitsprengstoffen Verwendung findet. (Chem. Ind. 34. 210—12. 15/4. Groß-Lichterfelde.) BLOCH.

E. Schütz, *Die Darstellung des unterschwefligsauren Natrons (Thiosulfat, Antichlor)*. Das *Natriumthiosulfat* wird so dargestellt, daß man den LEBLANCSchen Sodarückstand unter Beimischung von Natriumsulfat an der Luft verwittern läßt, dann auslaugt und das noch vorhandene Sulfid durch Einblasen von Luft und SO₂ in Thiosulfat umwandelt. Der nasse Schlamm, wie er aus den Laugekästen nach dem Herauslösen des kohlen-sauren Natriums zurückbleibt, enthält etwa 12% Schwefel

und 40–50% H_2O . Die Oxydation desselben an der Luft unter gleichzeitiger Umsetzung durch Na_2SO_4 verläuft wohl in nachstehender Weise:



Sie muß so geleitet werden, daß so wenig als möglich S in sulfidischer Form bleibt, andererseits darf keine zu weitgehende Oxydation zu Calciumsulfid oder Calciumsulfat eintreten. Dann folgt die Auslaugung des gebildeten Antichlors (nach dem Prinzip wie beim LEBLANCSchen Verf.), das Schwefeln der Lauge (die Überführung der noch vorhandenen Sulfidverb. durch SO_2 in Antichlor) u. nachfolgende Fällung des in Lsg. gegangenen Gipses, das Klären und Eindampfen der Lauge und die Überführung in die verschiedenen Krystallsorten. Alle diese Operationen werden vom Vf. eingehend besprochen. — Dann werden andere in Vorschlag gebrachte Verff. der Darst. von Thiosulfat angegeben. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 721–25. 21/4.) BLOCH.

Lahache und Francis Marre, *Die Salzgewinnung in Afrika. Das Natron.* (Vgl. S. 1015.) Das Natron besitzt im französischen Afrika fast dieselbe Verbreitung wie das Salz, findet sich aber in geringeren Mengen. In der Gegend der Sebkas oder austrocknenden Seen begleitet es das Magnesiumchlorür und Calciumsulfat am Grunde der Efflorescenzen, weiter im Süden bis zum 13° nördl. Br. ist es stets mit Natriumsulfat vergesellschaftet, allenthalben tritt mit ihm $NaCl$ auf. Das Natron ist keine feste Verb. wie das Kochsalz u. der Thenardit, sondern ein sehr variabler Bestandteil des Bodens. Je nach der Zeit der Probeentnahme, der Jahreszeit, dem Alter der Ablagerung, deren Trockenheit oder Feuchtigkeit findet man dasselbe in außerordentlich wechselnden Mengen. Vf. unterscheidet als hinreichend voneinander abgegrenzte Varietäten das Natron von Nordafrika und der nördlichen Sahara (1.), das der inneren Sahara (Bilma) (2.) und das der Tschadseegegend (Manga) (3.). Die Analysen geben die mittlere Zus. der drei Varietäten an:

	$NaCl$	$MgCl_2$	Na_2CO_3	$CaCO_3$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	Unl.	H_2O + org. Subst.
1.	2,40	0,60	20,63	42,00	15,12	4,00	12,50	2,75
2.	8,16	—	66,12	—	2,15	—	4,31	19,26
3.	3,47	—	20,00	—	57,33	2,00	14,00	3,20

Auf Einzelheiten in bezug auf die B., den Einfluß auf den Boden etc. kann nicht eingegangen werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 116–22. 26/3. Paris, Versailles.) ETZOLD.

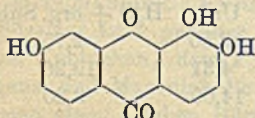
R. Vondráček, *Über die Bedeutung der Grundemails.* Der Vf. hält gegenüber M. MAYER u. HAVAS (S. 596) an der Reduktionswrkg. des Kohlenstoffs im Eisen auf das Zinnoxid fest (vgl. Chem.-Ztg. 30. 575; C. 1906. II. 370). Obige Autoren heben auch das Bekannte nicht genau hervor. (Sprechsaal 44. 115. 23/2.) BLOCH.

W. Kiby, *Moderne Preßhefefabrikation.* Vf. schildert das alte Wiener Verf. und das Lüftungsverf., bespricht die Gefahren der starken Lüftung und die Gewinnung von Alkohol aus der bei der Hefezucht vergorenen Würze, schließlich die Prüfung und Begutachtung von Preßhefe. (Chem.-Ztg. 35. 421–23. 20/4. 434–36. 22/4.) PINNER.

Welwart, *Appreturöle, deren Untersuchung und Bewertung.* Appreturöle sind Türkischrotöle oder türkischrotölartige Prodd., häufig mit Zusätzen von Olein und Mineralöl, die gegen h. W. und Erdalkalisalzlsgg. entweder unempfindlich sind

wie Turkon-, Brillantöl, SCHMITZsche Öle, Iseife etc. oder aber gegen die angegebenen Mittel empfindlich sind, wie die handelsüblichen Appreturöle, meist Sodaammoniaköle. Die gegen Erdalkalisalzlsgg. unempfindlichen Öle zeigen häufig die merkwürdige Eigenschaft, bei saurer, neutraler oder alkal. Rk. gegen verd. Mineralsäuren u. organ. SS. wenig empfindlich zu sein. Diese Säurebeständigkeit läßt diese Öle überall dort als vorteilhaft erscheinen, wo es sich um Zusätze zu sauren Fll. als Farbbädern, Chromierbädern und Walkbrühen für saure Walk handelt. In chemischer Hinsicht unterscheiden sich die säure- und kalkunempfindlichen Öle durch ihren weit höheren Gehalt an organisch gebundener H_2SO_4 und an Alkali. Sie können vielseitige Verwendung finden. Sie werden ebenso wie die kalk- u. säureempfindlichen Öle aus sulfuriertem Ricinusöl oder sulfurierter Ricinusölsäure bereitet; die Sulfosäuren werden stets, meist mit NaOH, neutralisiert oder verseift. Für die Bewertung kommen bei der Analyse in Betracht: Fettsäuregehalt, Gehalt an organisch gebundener H_2SO_4 und Hydroxylgruppen, Löslichkeitsverhältnisse in hartem W., Verhalten gegen $MgCl_2$ - und $MgSO_4$ -Lsg., gegen Mineralsäuren und organ. SS., Prüfung auf Art des zur Verseifung verwendeten Alkalis, Unters. auf Ggw. fremder Fettsäuren (Ölsäure) und auf Ggw. von Mineralöl. Die klare Löslichkeit in W., besonders auf Zusatz von Alkali, ist kein Beweis für die Abwesenheit unverseifbarer Bestandteile. Bei Best. des Fettsäuregehalts in säureunempfindlichen Ölen ist zu beachten, daß die mit Mineralsäure angesäuerten Proben in W. l. sind, sich daher mit Stearinsäure oder Paraffin nicht mischen. Aus diesen sauren Lsgg. lassen sich die Fettsäuren durch NaCl oder Glaubersalz ausscheiden. Das gleiche Verhalten ist bei Best. des Unverseifbaren zu berücksichtigen. (Seifensieder-Ztg. 38. 395. 12/4. Wien. Chem. mikroskop. Lab.) ROTH-Cöthen.

Edwin Roy Watson und Jatindra Mohan Dutta, *Die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Echtheit gegen Licht und andere Agenzien von Polyoxybenzophenonfarbstoffen.* (Vgl. WATSON, SIRCAR, DUTTA, S. 1163.) Die



untersuchten Farbstoffe waren: 2,3,4-Trioxybenzophenon, 2,3,4,4'-, 2,3,4,3', 2,3,4,2'- und 2,4,3',4'-Tetraoxybenzophenon, 2,3,4,2',4'-Pentaoxybenzophenon, 2,3,4,3',4'5'-Hexaoxybenzophenon, 1,2-Dioxyxanthon und 1,2,7-Trioxyxanthon. — 1,2,7-Trioxyxanthon (Formel nebenstehend) entsteht aus 2,3,4,2',4'-Pentaoxybenzophenon durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit W. im Rohr auf 180—220°; Nadeln (aus verd. A.), wl. in W. Schm. nicht unter 285°; die alkal. Lsg. fluoresciert.

Für die Echtheitsprüfungen wurden 2%ige Färbungen auf tonerdegebeizter Wolle hergestellt. Nur Tri- und Hexaoxybenzophenon und Dioxyxanthon gaben volle Färbungen; weniger intensiv färbten 2,3,4,4'-Tetraoxy- und 2,3,4,2',4'-Pentaoxybenzophenon, während die anderen nur schwach färbten. Es scheint kein näherer Zusammenhang zwischen diesen Daten und der Konstitution zu bestehen. — Alle untersuchten Farbstoffe waren nicht sehr lichtecht, das Hexaoxybenzophenon sogar relativ unecht. 2,3,4,4'- und 2,3,4,3'-Tetraoxybenzophenon sind lichtechter als 2,3,4-Trioxybenzophenon, eine Ausnahme von der Regel, daß mit wachsender Zahl der Hydroxylgruppen die Lichtechtheit abnimmt. Bei den Proben auf Seifen- und Alkaliechtheit ergab sich durchweg Farbvertiefung; nur 2,4,3',4'-Tetraoxybenzophenon büßte ein. Die Säureechtheit ist am besten bei jenen Farbstoffen, die der Regel von LIEBERMANN und KOSTANECKI genügen. Der einzige praktisch beständige Farbstoff der untersuchten Gruppe ist 2,3,4,4'-Tetraoxybenzophenon; die Xanthone sind durchweg nicht so echt gegen Licht und SS. als die Polyoxybenzo-

phenone, von denen sie sich ableiten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 196—97. 28/2. [16/1.*].) HÖHN.

S. R. Church, *Einige neuere Veröffentlichungen über Kreosotöl*. Sammelreferat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 191—93. 28/2.) HÖHN.

Charles N. Forrest, *Die charakteristischen Eigenschaften von Kreosoten und Teerölen, die sich zur Holzkonservierung eignen*. Um festzustellen, in welchem Grad sich ein Teerpräparat für die *Holzkonservierung* eignet, bestimmt man die folgenden Daten: D. (am besten bei 38°); freien Kohlenstoff (unl. in Bzl. oder CS₂); Pech oder Teersubstanz (unl. in A. oder Petroleumnaphtha); Teersäuren (Volumverminderung des Destillats durch NaOH); Naphthalin (fest ausgeschieden aus der Fraktion 210—235°); Dest. unter festgelegten Bedingungen; D. der Fraktionen; Brechungsindices der Destillate; Löslichkeit der Destillate in Dimethylsulfat, in dem Bezolderivate 1, Paraffin und olefinische KW-stoffe unl. sind. — Von einigen Steinkohlen- und Wassergasteeren und daraus hergestellten Destillaten werden die obigen Konstanten mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 193—96. 28/2. 1911. [25/11.* 1910.]) HÖHN.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 234500 vom 2/8. 1910. [11/5. 1911.]

Emil Roggenkämper, Duisburg, *Verfahren, um mit Nitrocellulose u. dgl. imprägnierte Dauerwäsche unter Verwendung organischer Lösungsmittel von dem darauf befindlichen Überzug zu befreien*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wäschestücke zunächst in ein geeignetes organisches Lösungsmittel für Nitrocellulose eintaucht und hierauf noch naß mit Seifenlauge behandelt.

Kl. 8m. Nr. 234306 vom 10/2. 1910. [6/5. 1911.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 231927 vom 15/5. 1909; C. 1911. I. 851.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Küpen der Thioindigofarbstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die Thioindigofarbstoffe bei Ggw. von Seifen reduziert oder auch die auf beliebige andere Weise erhaltenen Leukosalze oder Leukosalzlsgg. mit Seifen versetzt und dann das so erhaltene nicht homogene Magma oder die, falls starke Verdünnung in Frage kommt, einheitliche Küpenlsg. mit S. versetzt, hierdurch die Leukoverbb. zusammen mit der Fettsäure ausfällt und schließlich die gefällten und durch Filtration abgetrennten Prodd. mit Alkali verrührt, wodurch eine homogene, nicht absetzende, konz. Küpe entsteht.

Kl. 8m. Nr. 234307 vom 22/6. 1910. [11/5. 1911.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 226790 vom 24/10. 1909; C. 1910. II. 1343.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren, Pelzen u. dgl.* Die nach den Pat. 226790 und 230630 (S. 520) verwendeten m-Diamine kann man durch *m-Aminodimethyl-p-anisidin* [OCH₃:NH₂:N(CH₃)₂ = 1:2:4] oder *m-Aminodimethyl-o-anisidin* [OCH₃:N(CH₃)₂:NH₂ = 1:2:4] ersetzen. Wenn man eines dieser beiden m-Diamine in Kombination mit p-Diaminen zum Färben von Haaren, Pelzen u. dgl. verwendet, so erhält man Färbungen, welche einen violetten, bezw. blauen Stich aufweisen.

Kl. 8m. Nr. 234462 vom 25/5. 1909. [12/5. 1911].

James Colman, Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren*. Die Entgiftung der farbstoffbildenden Körper, z. B. aromatischer Diamine, wird dadurch bewirkt, daß etwa die gleiche Menge oder mehr eines Reduktionsmittels, wie z. B. neutralen kristallisierten Sulfits, zugefügt wird. Die Lsgg. werden entweder in Mischung mit einem Oxydationsmittel auf das Haar aufgebracht oder das Haar zunächst mit den erwähnten Lsgg. und dann mit dem Oxydationsmittel behandelt.

Kl. 12e. Nr. 234259 vom 10/10. 1908. [5/5. 1911].

Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiz, *Apparat zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mittels berieselten Füllmaterials*. Der App. ist durch zwei vielfach mit schrägen Durchlochungen versehene Rohre in drei konzentrische Räume zerlegt, von welchen der zentrale Raum für die Gas- oder Dampfzuführung, der mittlere Raum für die Aufnahme des zu berieselnden Füllmaterials und der äußere Raum für die Abführung der behandelten Gase oder Dämpfe bestimmt ist.

Kl. 12o. Nr. 234289 vom 8/5. 1908. [6/5. 1911].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Grünau, Mark., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon* durch Einw. von Stickstoffdioxid, bezw. von Stickoxyd und Luft auf Anthracen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Stickstoffdioxid bei Temp. oberhalb 100°, am zweckmäßigsten bei etwa 200°, auf das Anthracen einwirken läßt. Hierbei kann unter gewöhnlichem oder unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Die sauerstoffreicheren Stickoxyde werden durch die Rk. in Stickstoffmonoxyd übergeführt. Bei der erwähnten Temp. wird die Entstehung von Nitroverb. vermieden und eine gute Ausbeute an Anthrachinon erzielt.

Kl. 12q. Nr. 234411 vom 6/3. 1910. [8/5. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1,4-Dioxynaphthalinmonoalkyläthern*. Die als Zwischenprodd. in mannigfacher Weise verwendbaren 1,4-Dioxynaphthalinmonoalkyläther lassen sich glatt erhalten, wenn man 1-Amino-4-oxynaphthalinchlorhydrat mit Alkoholen mit oder ohne Zusatz von Salzsäure unter Druck erhitzt. Der Stickstoff wird dabei in Form von Ammoniak, bezw. Alkylaminen abgespalten. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von 1,4-Dioxynaphthalinmonomethyläther, F. 131°.

Kl. 18a. Nr. 234541 vom 22/3. 1910. [12/5. 1911].

Leo Franck, Differdingen, Luxemburg, *Verfahren zum Anreichern des Gebläsewindes für Hochöfen mit Sauerstoff durch Überleiten des erhitzten Windes über Sauerstoff abgebende Stoffe* dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoff abgebender Stoff eine regenerierbare Verb., z. B. *Bariumsuperoxyd*, in der Weise benutzt wird, daß über dieselbe nach ihrer Zers. durch den heißen Gebläsewind Wind von geeigneter niederer Temp. behufs ihrer Regenerierung geleitet wird.

Kl. 21c. Nr. 234501 vom 17/2. 1909. [12/5. 1911].

Siemens-Schuckert Werke G. m. b. H., Berlin, *Schmelzfäden für elektrische Sicherungen*. Der Kern aus unedlem Metalle wird mit einem Mantel aus Edelmetall gemeinschaftlich im Ziehverfahren hergestellt (Bimetall) wobei der Mantel den Kern vor Oxydation schützt.

Kl. 21r. Nr. 234220 vom 19/6. 1909. [5/5. 1911].

Société Française d'Incandescence par le Gaz (Système Auer), Paris, *Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen*, welche durch

Wasserstoff allein nicht reduzierbare Metalloxyde, wie Vanadin- oder Titanoxyd, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die vorher von Kohlenstoff befreiten Fäden in eine Mischung von Wasserstoff und Ammoniak gebracht und zur Überführung in den metallischen Zustand auf Weißglut erhitzt werden.

Kl. 21r. Nr. 234432 vom 7/5. 1910. [12/5. 1911].

Rudolf Jahoda, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Metallglühfäden aus schwer schmelzbaren Metallen nach dem Pasteverfahren* gekennzeichnet durch geringfügige Zusätze von Kupfer oder Silber, bzw. von deren Oxyden oder Hydroxyden, welche Metalle nach dem Carbonisieren der Fäden vorübergehend die Rolle eines Bindemittels übernehmen.

Kl. 21r. Nr. 234466 vom 26/6. 1910. [12/5. 1911].

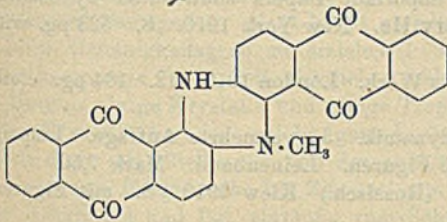
Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Titancarbidelektrode* gekennzeichnet durch einen geringen Zusatz von Schwefel, Selen oder Tellur. Diese Elemente haben die Eigenschaft, an dem glühenden Elektrodenende mit dem Titan-carbid Verb. einzugehen, wodurch das Verspitzen der Elektrode bedeutend verringert und außerdem bewirkt wird, daß die dennoch verspritzenden Teilchen die von ihnen berührten Stellen der Glasglocke nicht zum Schmelzen bringen und nicht dort haften bleiben.

Kl. 21g. Nr. 234517 vom 2/4. 1910. [13/5. 1911].

Reiniger, Gebbert & Schall, Akt.-Ges., Erlangen, *Vorrichtung zur Messung der Energie der Röntgenstrahlen mittels einer Ionisationszelle*, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Potentialdifferenz der Ionisationszelle das eine Pendel eines Elektrizitätszählers elektrostatisch beeinflußt und dessen Gangdifferenz gegen das zweite Gewichtspendel festgestellt wird.

Kl. 22b. Nr. 234294 vom 11/9. 1909. [4/5. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Wenn man molekulare Gemenge von o-Halogenaminoanthrachinon und o-Halogenalkylaminoanthrachinon, bzw. ihre Derivate durch Erhitzen bei Ggw. von Metallsalzen der Kondensation unterwirft, entstehen nicht Gemenge verschiedener Indanthrene, sondern vorzugsweise einheitliche Prodd. So bildet sich beispielsweise aus 1-Amino-2-brom- und 1-Methylamino-2-bromanthrachinon nicht ein Gemenge von Indanthren und Dimethylindanthren, sondern vorzugsweise Monomethylindanthren



(nebensteh. Formel). Der Farbstoff bildet dunkelblaue Nadelchen mit Metallglanz. In sd. Nitrobenzol oder Anilin zwl. mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Mit alkal. Hydro-

sulfit liefert er eine braune Küpe, aus der Baumwolle schmutzig blau angefärbt wird. Nach dem Verhängen u. Seifen erhält man lebhaftere Färbungen von großer Echtheit.

Kl. 22b. Nr. 234518 vom 14/1. 1910. [12/5. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung küpenfärbender Anthrachinonderivate*. Es wurde gefunden, daß man durch

Kondensation von Halogenderivaten aromatischer Sulfone mit Aminoanthrachinonen zu *Arylaminoanthrachinonsulfonen* gelangt, die in der Küpe Färbungen von außerordentlicher Echtheit liefern. Man erhält die neuen Kondensationsprodd., z. B. durch Erwärmen der Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel, erforderlichenfalls unter Zusatz eines Kondensationsmittels. — Der Farbstoff aus *p,p*-*Dibromsulfobenzid* und α -*Aminoanthrachinon* (durch Erhitzen mit Natriumacetat, Kupferacetat und Nitrobenzol zum Sieden) besteht aus braunroten Krystallen, die sich in den höher sd. organ. Solvenzien, wie Nitrobenzol, Pyridin u. Anilin, beim Erwärmen ziemlich leicht mit orangeroter Farbe lösen. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist schwach grün gefärbt; auf Zusatz von Formaldehyd wird sie intensiv blau. Beim Eingießen der schwefelsauren Lsg. in W. werden rote Flocken gefällt. In 30%ig. Oleum löst sich das Prod. mit blauer Farbe. Mit alkal. Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine orangerote Küpe, aus der Baumwolle in echten, lebhaft roten Tönen angefärbt wird. — Der Farbstoff aus *1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon* färbt Baumwolle aus der weinroten Küpe violett. — Ferner kann auch das aus Sulfurylchlorid und 2 Mol. Chlorbenzol und Aluminiumchlorid dargestellte *Dichlor-sulfobenzid* in die entsprechenden Arylaminoanthrachinonsulfone übergeführt werden.

Kl. 22b. Nr. 234519 vom 22/4. 1910. [12/5. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*. Der *Pentachlorbenzaldehyd* liefert durch Kondensation mit Salicylsäure, bezw. o-Kresotinsäure oder ihren Gemischen Leukoverbb., welche sich durch Oxydation in alkali-, wolk- und pottingechte Chromierungsfarbstoffe überführen lassen. Statt des Aldehyds können auch solche Derivate, wie *Pentachlorbenzalchlorid*, benutzt werden, bei denen der Sauerstoff durch andere Gruppen ersetzt ist. — Der aus o-Kresotinsäure dargestellte Farbstoff ist ein braungelbes, in W. fast unl. Pulver; Lsg. in Sodalsg. schwach braun, in Natronlauge intensiv blau. Er färbt Wolle in saurem Bade rotbraun, nachchromiert intensiv grünstichig blau.

Bibliographie.

- Meade, R. K., *The Chemists Pocket Manual*. 2. edition. London 1910. 12. leather. Mark 12,80.
- Municipal Chemistry. A Series of important Papers contributed by leading Authorities. Edited by Ch. Baskerville. New York 1910. 8. 523 pg. with many illustrations. Mark 25.
- Newall, H. F., *The Spectroscope and its Work*. London 1910. 12. 164 pg. cloth. Mark 2,70.
- Planck, M., *Vorlesungen über Thermodynamik*. 3., vermehrte Auflage. Leipzig 1911. gr. 8. VIII u. 288 SS. mit 5 Figuren. Leinenband. Mark 7,50.
- Plotnikow, W., *Physikalische Chemie*. (Russisch.) Kiew 1910. 8. mit Figuren. Mark 5.
- Rudolph, H., *Die Stellung der Physik und Naturphilosophie zur Weltätherfrage*. Berlin 1911. 8. Mark 0,80.
- Schlötter, M., *Galvanostegie*. Teil II: Über besondere Einrichtungen zum Plattieren. Halle 1911. gr. 8. X und 191 SS. mit 157 Figuren. Mark 9,60.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1910—1911. 471 und 201 SS. mit 179 Figuren. Mark 21,60.

Schluß der Redaktion: den 15. Mai 1911.