

Apparate.

Offener Rückflußkühler. Dieser der Firma E. A. LENTZ, Berlin N 24, Gr. Hamburgerstr. 2, geschützte Kühler hat, vgl. Fig. 34, ein besonderes vom Dampfrohr getrenntes Abflußrohr für das Kondensat. Weiter ist der von der Kühlflüssigkeit durchströmte Behälter haubenförmig gestaltet, wodurch das Kondensat vom Dampfrohr ferngehalten und durch Herabrieseln an den Wandungen der Haube dem Rücklaufrohr zugeleitet, außerdem die Kühlfläche vergrößert wird. — Der Kühler wird aus Glas, Metall o. dgl. hergestellt, auch mit gesteigerter Wirkung, so daß ein einziges Mantelgefäß mehrere Kühlhauben in ähnlicher Anordnung enthält. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 392—93. 15/8.) BLOCH.

Henri Vigreux, Neuer Saugkühler. Der Kühler (Fig. 35) besteht aus einer gläsernen, mit Spitzen u. Wülsten versehenen Röhre *B*, die sich in einem von *k*. *W.* durchströmten Kühlrohr befindet. Dieses Kühlrohr trägt an seinem oberen Ende eine Art Saugpumpe *A*, deren einer Arm *a* durch einen Gummischlauch mit dem oberen Ende der Röhre *B* verbunden, deren anderer Arm *b* an das Kühlrohr angeschmolzen ist. Das *W.*, welches aus der Kühlröhre in die Erweiterung der Saugpumpe tritt, ruft in dem Arm *a* einen genügend starken Luftzug hervor, um die Dämpfe der unter dem Kühler befindlichen *Fl.* in das Rohr *B* hineinsaugen zu können. Leichtflüchtige *Fll.*, wie *Ä.*, *A.*, *Lg.*, *CS₂*, werden in der Röhre *B* kondensiert und fließen in das unter dem Kühler befindliche Gefäß zurück, sich entwickelnde, lästige Dämpfe, wie *HCl*, *Br*, *J* etc., werden abgesaugt und mit dem Kühlwasser entfernt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 855—57. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

Henri Vigreux, Neuer Saug- und Wiedergewinnungskühler für rasche Verdampfungen. Dieser App. ist wie der vorhergehende konstruiert, besitzt aber außerdem ein Auffangrohr *B* (Fig. 36), welches innen an die Kondensationsröhre angeschmolzen ist und mit der Röhre *C* in Verb. steht. Diese Röhre *C* führt zu einer Sicherheitsröhre *D*, welche hydraulisch verschlossen werden muß. Wird der Kühler über der zu verdampfenden *Fl.* aufgestellt, so schließt man entweder die Sicherheitsröhre so lange, bis sie mit der sich im Kühler kondensierenden *Fl.* gefüllt ist, oder man füllt sie von vornherein mit der gleichen *Fl.*, welche abgedampft werden soll. Nunmehr saugt der App. die Dämpfe der *Fl.* in das Kondensationsrohr und leitet die sich kondensierende *Fl.* in die Sicherheitsröhre und von dieser in das untergestellte Sammelgefäß. In den Handel gebracht werden die beiden Kühler durch LENNE in Paris. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 858. 5/8.) DÜSTERBEHN.

H. Stoltzenberg, Ein neues Sicherheitsventil. Das in Fig. 37 abgebildete Ventil soll das Zurücksteigen von *Fll.* in Gaszuleitungsrohre verhindern und ist durch ein in einem Glasmantel lose auf- und abwärts bewegliches Glasfläschchen charakterisiert, dessen Hals auf das gaszuführende Rohr mittels Schliffs sich aufsetzt. Der

sich entwickelnde Gasstrom tritt in der Pfeilrichtung in das Fläschchen ein, streicht weiter durch den Spalt zwischen Fläschchenhals und Gaszuleitungsrohr in den äußeren Mantel und aus diesem in die Fl., welche das Gas absorbieren soll. Steigt letztere zurück, so tritt sie in den äußeren Mantel ein und drückt das Fläschchen fest gegen den Schliff an, wodurch ein weiteres Vordringen der Fl. in das Innere des Fläschchens verhindert wird. (Chem.-Ztg. 32. 832. 29/8.) HENLE.

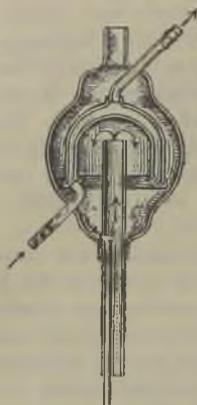


Fig. 34.

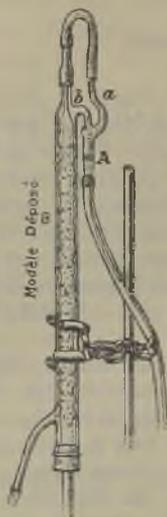


Fig. 35.

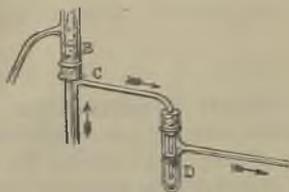


Fig. 36.



Fig. 37.

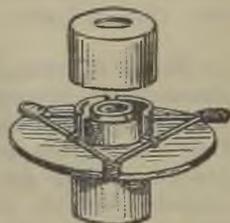


Fig. 38.

Carliczek, Kleiner Glühofen für Schmelztiegel. Der in Fig. 38 abgebildete Glühofen in Gestalt einer senkrechten Muffel ist ganz aus Asbest hergestellt; die Muffel hat eine Wandstärke von ca. 6 mm und setzt sich aus der eigentlichen Muffel und einem Schornstein zusammen. Der Hohlkörper ist in $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit einem 4—5 cm breiten Kragen versehen, der der Muffel und dem zur Aufnahme des Tiegels bestimmten Drahtdreieck als Auflage dient. Der App. bezweckt die Beschleunigung des Schmelzprozesses, eignet sich infolge seines großen Wärmeausnutzungsvermögens namentlich in solchen Laboratorien, wo eine Gebläseflamme nicht zur Verfügung steht, und besitzt anderen Materialien wie Ton, Chamotte u. dgl. gegenüber den Vorteil der Unzerbrechlichkeit. (Chem.-Ztg. 32. 853. 5/9.) BUSCH.

Thiem, Luftgas für Laboratoriumszwecke unter Vorführung eines Benoidgasapparates. Vortrag mit Demonstrationen über dieses Thema. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1648—50. 31/7. [19/6.]) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Daniel J. Bankin, Potentielle Energie der Elemente. Zusatz zu dem früheren Aufsatz S. 372. Das *theoretische Element Tellur* sollte eine D. von 6,045 und ein At.-Gew. 124,57 haben. Das gewöhnliche Te ist eine Verb., die aber mit gewöhn-

lichen chemischen Mitteln nicht aufgespalten werden kann. Wolfram ist ebenfalls ein komplexes Element. (Chem. News 98. 59. 31/7. [31/7.] Peterborough.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Daniel J. Bankin, *Potentielle Energie der Elemente*. (Cf. S. 372 und vorsteb. Ref.) Der Vf. berechnet mit Hilfe neuerer Daten nochmals die potentielle Energie von Helium, Natrium, Calcium, Strontium und Barium. (Chem. News 98. 120. 4/9. [21/8.].)

W. A. ROTH-Greifswald.

Camille Matignon, *Bedingungen der Möglichkeit einiger Reaktionen in monovarianten Systemen*. LE CHATELIER hat zuerst die *Analogie zwischen den Dissoziationen fester Stoffe in feste Stoffe und Gase u. der Verdampfung von Fl.* hervor gehoben. Aus seinen Unterss., sowie aus denen von DE FORCRAND und dessen Schülern läßt sich an einer sehr großen Zahl von Beispielen ableiten, daß für Dissoziationen das Verhältnis $\frac{Q}{T}$ immer den gleichen Zahlenwert besitzt. Hier bedeutet Q die molekulare Reaktionswärme u. T die absol. Temp., bei der der Dissoziationsdruck Atmosphärendruck erreicht. Dieses Gesetz besitzt mindens denselben Gültigkeitsbereich wie die analoge TROUTONSche Regel. Auf thermodynamischem Wege läßt sich leicht zeigen, daß $\frac{Q}{T}$ die Entropieänderung während der Dissoziation darstellt, daß also auch diese bei allen untersuchten ähnlichen Rkk. gleich ist. Besondere Fruchtbarkeit besitzt diese Regel zur *Voraussage chemischer Rkk.* So läßt sich z. B. ableiten, daß die Dissoziation des *Kaliumchlorats* bei allen Temp. vor sich gehen muß, u. daß die *B. von Calciumcyanamid* aus Calciumcarbid u. Stickstoff erst oberhalb 1100° eintreten kann etc. Ähnliche Gesetze gelten für alle monovarianten Systeme, mögen dieselben aus beliebig vielen festen Körpern, Fl. oder Gasen bestehen, nur ist der Zahlenwert von $\frac{Q}{T}$, bzw. der Entropieänderung jeweilig ein anderer. Die Fälle von Beispielen, die in der sehr ausführlichen Abhandlung mitgeteilt werden, läßt sich im Ref. nicht wiedergeben; die Abhandlung enthält eine bemerkenswerte Zusammenstellung der einschlägigen, besonders der französischen Literatur. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 5—125. Mai.)

SACKUR.

C. Doelter, *Über Dissoziation im festen Zustande*. Bei der Unters. der Leitfähigkeit (Monatshefte f. Chemie 28. 1313; C. 1908. I. 981) ist völliges Fehlen von Einschlüssen (z. B. Natriumsilicat im Quarz, W. in vielen Krystallen) Vorbedingung. Polarisation sah Vf. bis jetzt erst 200—100° unter F., also viel später als die Leitfähigkeit, auftreten. Ob das scheinbare Fehlen der Polarisation trotz schon vorhandener elektrolytischer Leitfähigkeit durch die geringe Stärke des Polarisationsstromes zu erklären ist, oder ob Polarisation überhaupt nicht stattfindet, läßt sich noch nicht entscheiden, sicher aber sind im festen Zustand Ionen vorhanden, wenn dieselben auch wenig beweglich sind. Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand läßt sich die Änderung des Dissoziationsgrades nicht bestimmen, die Hauptänderung liegt wahrscheinlich in der Ionenbeweglichkeit. Die Ionen sind jedenfalls im festen Zustand im Raumgitter fast festgelegt und gewinnen erst in der Nähe des F. größere Beweglichkeit. Mit der Annahme der regelmäßigen Verteilung der Ionen im festen Zustande wird in bezug auf Isomorphie und Polymorphie vieles verständlich, so daß diese Annahme die ältere über eine solche Verteilung der Moleküle oder der Atome zu ersetzen haben dürfte. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 552—54. 28. 8. Wien.)

ETZOLD.

Edward Haigh, *Über die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur*.

Die VAN DER WAALSSche Gleichung für korrespondierende Zustände ist bekanntlich nicht streng richtig. Der Vf. findet die folgende Gleichung bei einer größeren Zahl organischer Fl. gut bestätigt:

$$\left\{ \pi + (1 - \Theta) \left(\frac{1}{\varphi \psi} - \pi \right) + \frac{3}{\varphi^3} \right\} (3\varphi - 1) + \left\{ \pi + (1 - \Theta) \left(\frac{1}{\varphi \psi} - \pi \right) + \frac{3}{\psi^3} \right\} (3\psi - 1) = 16\Theta.$$

Hier bedeuten π und Θ den reduzierten Dampfdruck und die reduzierte Temp., φ und ψ die reduzierten Volumina des gesättigten Dampfes und der Fl. Beim kritischen Punkt verschwindet der Ausdruck $(1 - \Theta) \left(\frac{1}{\varphi \psi} - \pi \right)$, und die Gleichung geht in die VAN DER WAALSSche über. Es wird gezeigt, daß diese Gleichung in einer nahen Beziehung zum Gesetz von CAILLETET u. MATHIAS steht. Sie bewährt sich ferner zur Berechnung der kritischen Größen aus Werten, die vom kritischen Zustand weit entfernt sind, wie am Isopentan ausführlich dargelegt wird.

In einer Note bestätigt Sidney Young die Nützlichkeit der obigen Gleichung. (Philos. Magazine [6] 16. 201—24. August.) SACKUR.

J. E. Trevor, *Osmotischer Druck*. PORTER (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 79. 519; C. 1907. II. 1373) hat für den osmotischen Druck, der auf eine semi-permeable Membran durch die Lsg. eines nichtflüchtigen Lösungsmittels ausgeübt wird, eine wichtige Gleichung abgeleitet. Diese Gleichung hat PORTER durch Anwendung eines komplizierten Schemas von reversiblen Kreisprozessen erhalten, aber Vf. zeigt, daß sich dieselbe einfacher aus den Bedingungen für das osmotische Gleichgewicht und den Bedingungen für die Koexistenz von Lösungsmittel und Dampf und Lösung und Dampf ableiten läßt. Nimmt man an, daß das Lösungsmittel nicht zusammendrückbar ist, so ergibt sich aus dieser allgemeinen Formel durch Vereinfachungen die VAN'T HOFFsche Gleichung über die Änderung des Dampfdrucks mit der Zus. der Lsg.

Bei dieser Gelegenheit wird ein Irrtum in den Berechnungen einer früheren Arbeit des Vf. (Journ. of Physical Chem. 10. 392; C. 1906. II. 482) über „die allgemeinen Gleichungen der Theorie der Lsgg.“ berichtigt. Statt der dort als Bedingung des osmotischen Gleichgewichts abgeleiteten Gleichung ergibt sich durch diese Berichtigung als Bedingung für das osmotische Gleichgewicht einfach die, daß das Potential des Lösungsmittels auf beiden Seiten der osmotischen Wand den gleichen Wert hat. (Journ. of Physical Chem. 12. 141—54. März. [18/1.] Cornell Univ. U. S. A.) BRILL.

Wolfgang Pauli und Hans Handovsky, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. 7. Mitteilung. Salzionenverbindungen mit amphoterem Eiweiß*. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 415—48. — C. 1908. II. 804.) GUGGENHEIM.

Edouard Guillaume, *Das Phänomen von Bose und die Gesetze der Berührungselektrizität*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 26. 29—56. 15/7. 113—35. 15/8. — C. 1908. II. 661.) SACKUR.

A. Bestelmeyer, *Positive Elektronen?* J. BECQUEREL hat neuerdings Verss. veröffentlicht (S. 567 u. 924), mit denen er die Existenz positiver, freier Elektronen bewiesen zu haben glaubt. Die Begründung ist jedoch nach Ansicht der Vf. nicht

ausreichend, da BECQUEREL weder für elektrostatischen Schutz der positiven, noch für magnetische Abschirmung der Kathodenstrahlen Sorge getragen hat. Die beobachtete Ablenkung dürfte auf elektrostatische Wandlung zurückzuführen sein. (Physikal. Ztschr. 9. 541—42. 18/8. [8/7.] Göttingen. Physik. Inst.) SACKUR.

M. Le Blanc, *Der monomolekulare Verlauf der Ammoniakzersetzung durch stille elektrische Entladung. Entgegnung an Herrn Robert Pöhl* (S. 844). POHL hatte dem Vf. vorgeworfen, seine Arbeit über den in der Überschrift genannten Gegenstand nicht genügend zitiert zu haben. Diese Anklage wird als unbegründet zurückgewiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 507. 14/8. [7/8.] Leipzig.) SACKUR.

B. Holm, *Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlightsäule*. Das Potentialgefälle u. die Schichtenlänge in der positiven Glimmlightsäule hängen in sehr komplizierter Weise von der Stromstärke und dem Gasdruck ab. Das Versuchsmaterial mit Wasserstoff-, Stickstoff- und Heliumröhren wird graphisch wiedergegeben. Das Doppelschichtphänomen kommt hauptsächlich bei mittleren Drucken vor. In reinerem Gas sind größere Stromstärken als in weniger reinem notwendig, um Doppelschichten hervorzurufen. In völlig reinen Gasen fehlen sie vielleicht ganz. Selbst die Einschaltung eines mit fl. Luft gekühlten Rohres schützt nicht vor dem Eindringen von Quecksilberdampf. Pfropfen von versilberter Glaswolle nebst Blattgold sind ein ziemlich guter Schutz. Besonders bei Al-Elektroden ist ein dauernder Schutz gegen Hg-Dämpfe notwendig. (Physikal. Ztschr. 9. 558—62. 1/9. [7/6.] Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Wilder D. Banoroff, *Die Elektrochemie des Lichtes*. Der Vf. bespricht in drei sehr ausführlichen Abhandlungen die wichtigsten Tatsachen der *Photochemie*; die wichtigsten Abschnitte älterer, bemerkenswerter Arbeiten werden im Wortlaut abgedruckt. Im Anschluß an GROTHUS vergleicht er die Wrkg. des Lichtes mit der eines elektrischen Stromes, der die lichtempfindliche Verb., die gleichzeitig die aktiven Lichtstrahlen absorbieren muß, zersetzt. Nur wenn die Zersetzungsprodd. durch einen anwesenden Depolarisator dauernd weggeschafft werden können, schreitet die Zers. fort. So ist z. B. bei der Oxydation von Farbstoffen durch gasförmigen Sauerstoff dieser der Depolarisator. Die gleiche Rolle spielen die sensibilisierenden Farbstoffe bei der Belichtung von Chromsilber, indem die absorbierenden Farbstoffe selbst durch die Belichtung zum Reduktionsmittel gemacht werden. Die Wrkg. von Halogenüberträgern, wie FeCl_3 , SnCl_4 , AlCl_3 etc. auf aromatische KW-stoffe beruhen auf einer primären Spaltung der Metallisalze in Metallosalze u. freies Halogen, welches seinerseits mit dem KW-stoff reagiert. Die Existenz eines Aluminosalzes ist zwar noch nicht direkt bewiesen, wird aber durch das Verhalten von Al-Anoden in Chloridlsgg. bei hoher Stromdichte (TURRENTINE, folgendes Ref.) wahrscheinlich gemacht. Ebenso werden die freien Halogene unter dem Einfluß des Lichtes in einen positiven und einen negativen Bestandteil aufgespalten. Die zahlreichen übrigen Belege für die Richtigkeit dieser elektrochemischen Theorie der photochemischen Wrkg. lassen sich im Referat nicht durchweg wiedergeben. (Journ. of Physical Chem. 12. 209—78. April. 318—76. Mai. 417—47. Juni. CORNELL Univ.) SACKUR.

J. W. Turrentine, *Umgekehrte Elektrolyse*. Bei der Elektrolyse tritt primär an der Kathode immer eine Reduktion und an der Anode eine Oxydation ein, doch kann infolge einer sekundären Umsetzung der Elektrodenprodd. der umgekehrte Vorgang erzielt werden. So hat z. B. LUTHER gefunden (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 645; C. 1902. II. 876), daß bei der Elektrolyse von FEELLINGScher Lsg. an der Anode Kupferoxydul entsteht, da die zu Ameisensäure oxydierte Weinsäure redu-

zierend wirkt. Der Vf. beschreibt einige Verss., bei denen an der Anode Wasserstoff und an der Kathode Sauerstoff entsteht. So entsteht bei der Elektrolyse von Na_2SO_4 an einer *Magnesiumanode* neben wenig Sauerstoff viel Wasserstoff u. gleichzeitig ein weißer Nd. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch den Strom ein lösliches Salz des einwertigen Magnesiums, das sich spontan in das zweiwertige und H_2 spaltet, nach der Gleichung: $\text{Mg}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$. Die gleiche Rk. tritt offenbar auch an Aluminiumanoden auf, so daß auch die Existenz ein- oder zweiwertigen Aluminiums wahrscheinlich gemacht wird.

Nach V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2549; C. 96. II. 1081) wird Wasserstoff von KMnO_4 unter gleichzeitiger Entw. von O_2 absorbiert. Daher ist zu erwarten, daß bei der Elektrolyse von KMnO_4 in schwefelsaurer Lsg. an der Kathode neben Wasserstoff auch gasförmiger Sauerstoff entweicht, und dies wurde in einem geeignet konstruierten App. bewiesen. Gleichzeitig schied sich an der Kathode eine Kruste von MnO_2 ab. Wurde durch Anwendung einer rotierenden Elektrode die B. einer festen Haut verhindert, so entwickelte sich kein Gas, sondern die Reduktion des Permanganats verlief quantitativ. Möglicherweise spielt die intermediäre B. von Wasserstoffsperoxyd bei der kathodischen Sauerstoffentw. eine Rolle. (Journ. of Physical Chem. 12. 448—67. Juni. [April] CORNELL Univ.) SACKUR.

A. Byk, *Elektrochemische und elektromagnetische Theorien der photochemischen Prozesse*. Kurze Darst. der vom Vf. bereits früher entwickelten Theorie (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 454; C. 1908. I. 2075). (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 460—70. 14/8. [29/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Wien-Berlin.) SACKUR.

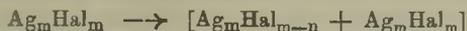
B. Luther, *Photochemische Reaktionen*. Obwohl die photochemische Rkk., z. B. die Photographie und vor allem die B. der Steinkohlen, eine eminente praktische Bedeutung besitzen, sind ihre theoretischen Grundlagen und Ursachen nur wenig bekannt. Der wissenschaftliche Ausbau der Photochemie kann daher als eines der wichtigsten Ziele der Forschung bezeichnet werden. Der Vf., der sich mit einer Reihe von Mitarbeitern mehrfach mit der Unters. photochemischer Rkk. befaßt hat, legt in einem ausführlichen Vortrag die bisherigen Ergebnisse und die wichtigsten Probleme dieses Wissensgebietes dar. Die Lichtreaktionen folgen im allgemeinen nicht denselben Gesetzen wie die Dunkelreaktionen, doch lassen sich die Abweichungen vielfach durch die Annahme von Zwischenreaktionen erklären. Wahrscheinlich verlaufen alle photochemischen Vorgänge im Sinne der abnehmenden „Resonanzenergie“. Zu diesem Satze gelangt man mit Hilfe der Vorstellung, daß die Molekeln aus Atomen bestehen, zwischen denen Elektronen elektrische Felder vermitteln, die den Zusammenhang der Molekel bedingen. Je fester der Zusammenhang ist, um so kleiner ist die Eigenperiode des Elektrons, und die Lichtabsorption liegt im Ultraviolett; je unstabiler der Stoff ist, um so mehr rückt der Absorptionsstreifen nach dem roten Ende des Spektrums. Beim Auftreffen von Licht würde die Umwandlungstendenz oder die „Resonanzenergie“ einer Molekel dauernd vermehrt werden, wenn nicht durch Zusammenstöße eine Dämpfung der Wärmeentwicklung stattfinden würde. Je größer die Lichtabsorption u. Dämpfung ist, um so stabiler und um so weniger lichtempfindlich sind die Molekeln.

Die wichtigste Aufgabe der photochemischen Forschung ist zurzeit jedoch nicht die Aufstellung neuer Hypothesen, sondern die Ausführung möglichst zahlreicher Versuche. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 445—53. 14/8. [29/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien-Leipzig.) SACKUR.

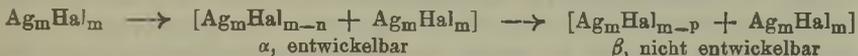
Hans Stobbe, *Die Photochemie organischer Verbindungen*. Man kann die sehr zahlreichen organischen Lichtreaktionen in 2 Hauptgruppen einteilen, nämlich in

umkehrbare und nicht umkehrbare. Bei den ersteren wird die durch das Licht hervorgerufene Umwandlung im Dunkeln wieder rückgängig gemacht. Zu diesen Gruppen gehörte im wesentlichen die Polymerisation des Anthrazens und die vom Vf. ausführlich untersuchten Farbänderungen bei den *Fulgiden* (vgl. LIEBIGS Ann. 359. 1; C. 1908. I. 2167). Die weit zahlreicheren nicht umkehrbaren Photoreaktionen lassen sich in 3 Gruppen einteilen, nämlich: 1. Im Licht entstehen die gleichen Stoffe wie im Dunkeln, nur mit verschiedener Geschwindigkeit. 2. Das System ist im Dunkeln praktisch stabil und wandelt sich nur im Licht um, und 3. Die Umwandlung schlägt im Licht einen anderen Weg wie im Dunkeln ein. Für alle Reaktionsgruppen werden zahlreiche Beispiele angeführt, die die praktische und theoretische Bedeutung der organischen Photoreaktionen illustrieren. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 473—83. 14/8. [29/5.*] Vortrag 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien-Leipzig.) SACKUR.

Schaum, *Anwendung der Photochemie auf die Photographie*. Es ist als festgestellt zu betrachten, daß bei der Einw. des Lichtes auf Halogensilber Halogen frei wird, und ein Subhaloid entsteht, das vermutlich in fester Lag. mit dem Haloid zurückbleibt und dann entwicklungsfähig ist. Das einfache Schema:



genügt jedoch den Tatsachen nicht, da die Entwicklungsfähigkeit mit zunehmender Belichtungsdauer nicht kontinuierlich zunimmt. Stark überlichtete Platten ergeben eine zu geringe Schwärzung (Solarisation), und rote und ultrarote Strahlen vermögen bei einer Nachbelichtung die primäre Lichtwirkung aufzuheben (HERSCHEL'Scher Effekt). Diesen Erscheinungen trägt das Schema:



Rechnung. Man kann die nach der Entw. auftretende Schwärzung als Funktion der Lichtenergie auftragen u. erhält eine Kurve, die ein Maximum durchläuft. Es sind bereits eine Reihe von reaktionskinetischen Vorstellungen entwickelt worden, die die Form dieser Kurve erklären sollten, doch ohne eindeutigen Erfolg; am besten genügt eine Annahme von ELDER, nach der bei der Lichtreaktion zwei Zwischenstufen durchlaufen werden, nach dem Schema: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$. Die Erkenntnis des Reaktionsmechanismus wird zweifellos die Versuche zur Steigerung der Empfindlichkeit der photographischen Platten fördern können. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 483—88. 14/8. [29/5.*] Vortrag 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien-Marburg.) SACKUR.

W. Scheffer, *Mikroskopische Untersuchung photographischer Schichten*. Der Inhalt dieses Vortrages ist bereits früher nach Chem.-Ztg., C. 1908. I. 1137, referiert worden. (Ztschr. f. Elektrochemie 14. 489—99. 14/8. [29/5.*] 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien.) SACKUR.

A. P. H. Trivelli, *Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes*. (Forts. von S. 135.) Der Vf. bespricht zunächst den HERSCHEL'Schen Effekt, d. h. die Aufhebung der Wrkg. der brechbaren Strahlen durch die Einw. weniger brechbarer, und erörtert dann die verschiedenen, bisher aufgestellten Theorien des latenten Bildes. Es sind sicherlich 2 verschiedene Silbersubbromide anzunehmen, die mit α und β bezeichnet werden, von denen das erste stark, das zweite wenig lichtempfindlich ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 237—57. 273—99. Juli. [22/3.] Scheveningen.) SACKUR.

A. von Hübl, *Die Farbenphotographie*. Die photographische Wiedergabe farbiger Bilder wird nach zwei verschiedenen Methoden angestrebt, nämlich durch die LIPPMANNsche Photochromie u. durch die sogenannte Dreifarbenphotographie. Eine überraschende Verbesserung der letzteren gibt das neue LUMIÈRESche Autochromverfahren. Die Autochromplatte enthält zwischen Glasplatte und Bromsilberemulsion eine aus mikroskopisch kleinen, roten, grünen und blauen Punkten bestehende Schicht, u. aus dieser entspringen die Farben des Bildes. Der Vortragende gibt eine Beschreibung des Verf. und bespricht seine Anwendbarkeit. Während reine Farben unrichtig abgebildet werden, erhält man getreue Wiedergabe von kontinuierlichen Spektren u. vor allem von Pigmentfarben. Die Ausführungen werden durch eine Reihe ausgezeichneter Projektionen illustriert. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 499—502. 14/8. [29/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Wien.) SACKUR.

J. Wiesner, *Anwendung photochemischer Lichtmessungen zur Ermittlung des Lichtgenusses der Pflanzen*. Die Abhängigkeit der Pflanze vom Lichte erstreckt sich nicht nur auf die Kohlensäureassimilation, sondern auch auf zahlreiche andere Prozesse. Jede Pflanzenart hat ein bestimmtes Lichtbedürfnis; dieses ist gleich dem Verhältnis der Lichtstärke, welcher eine Pflanze an einem natürlichen Standorte ausgesetzt ist, zu der Intensität des gesamten Tageslichts. Zur quantitativen Auswertung dieser charakteristischen Größe wurden sehr zahlreiche Messungen nach dem photometrischen Prinzip von BUNSEN-ROSCOE ausgeführt. Die Einzelheiten der Methode kann im Referat nicht wiedergegeben werden; sie sind ebenso wie die Ergebnisse in einem großen Werke niedergelegt (Der Lichtgenuß der Pflanzen, Leipzig, W. ENGELMANN). Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind die folgenden: Der Lichtgenuß einer u. derselben Pflanze nimmt mit der geographischen Breite u. der Seehöhe des Standortes zu, wächst also mit abnehmender Wärme, doch gilt dies nur für subalpine Gebiete und untere Alpenhöhe. Bei steigender Höhe wird schließlich der Lichtgenuß konstant. Ferner ergab sich, daß ceteris paribus die Intensität des diffusen Tageslichts über dem Meere größer ist als über dem Erdboden. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 502—6. 14/8. [28/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Wien.) SACKUR.

Max Trautz, *Chemiluminescenz*. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 453—56. 14/8. [29/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Wien. — C. 1908. II. 281.) SACKUR.

H. A. Lorentz, *Zur Strahlungstheorie*. Entgegen früher geäußerten Anschauungen schließt der Vf., daß eine Ableitung der Strahlungsgesetze aus der Elektronentheorie zurzeit noch nicht möglich ist, und daß die PLANCKsche Resonatoretheorie die einzig haltbare ist. Doch stehen auch dieser Schwierigkeiten entgegen, die der Vf. in Umrissen skizziert. (Physikal. Ztschr. 9. 562—63. 1—9. [19/7.] Leiden.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Debiérne, *Über die Radioaktivität*. Zusammenfassender Vortrag vor der Société chimique de France. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. I—XXXIX. 5/6. [4/4.*]) SACKUR.

A. S. Eve, *Die sekundären γ -Strahlen, die durch die γ -Strahlen des Radiums C erzeugt werden*. Röntgenstrahlen und γ -Strahlen haben bekanntlich große Ähnlichkeit, doch unterscheiden sie sich nach TOWNSEND (Proc. Cambridge Philos. Soc. 10. 217) hinsichtlich des Durchdringungsvermögens ihrer Sekundärstrahlen. Die früher durchgeführten Verss. sind jedoch nicht einwandfrei, weil die Sekundärstrahlen der γ -Strahlen nicht einheitlich sind, sondern aus Kathoden- und γ -Strahlen bestehen. Der Vf. hat daher neue Verss. über die Absorption der

sekundären γ -Strahlen (von Radium C) angestellt, bei denen für eine vollständige Absorption der sekundären Kathodenstrahlen Sorge getragen wurden. Als Sekundärstrahler dienten mehrere cm dicke Platten von Blei, Eisen und Ziegelstein, zur Absorption Aluminium- und Bleischirme. Die Reihenfolge der Sekundärstrahler ist davon abhängig, ob das Radiumpräparat in einem Pb- oder Stahlrohr sich befindet. Die Absorptionskurve (Ordinate-Intensität, Abzisse-Dicke der absorbierenden Schicht) sinkt unter allen Umständen zuerst sehr stark u. dann sehr langsam. Die Sekundärstrahlen enthalten daher sicher sehr durchdringende Strahlen vom γ -Typus, die auch durch Richtung oder Stärke eines Magnetfeldes nicht beeinflußt werden. Die Gesetze, die die Intensität dieser sekundären γ -Strahlen beherrschen, sind noch nicht klar gestellt. (Philos. Magazine [6] 16. 224—34. August. [April.] MC GILL Univ. Montreal.) SACKUR.

H. Erfle, Zur Brechung und Absorption des Lichtes in absorbierenden Medien.

Der Vf. hat für Na-Dampf die Extinktionsmoduln und die Brechungskoeffizienten in der unmittelbaren Nähe der Absorptionsstreifen berechnet (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 35; C. 1908. I. 1664). Man könnte glauben, daß bei so kleinem Brechungsindex Totalreflexion eintritt, doch zeigt der Vf., daß diese an keinem stark absorbierenden Medium eintritt. (Physikal. Ztschr. 9. 563—65. 1/9. [17/6.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Beckmann, Fehler der ebullioskopischen Verfahren und Versuche zu deren Beseitigung. (Nach Verss. mit Otto Liesche und Theodor Klopfer.) Die ebullioskopische Molekulargewichtsbest. ist weit noch nicht in dem Maße präzisiert wie die kryoskopische, da der Kp. einer Fl. viel veränderlicher als der E. ist. Unsicherheiten in der Beobachtung werden durch die Abhängigkeit des Kp. vom jeweiligen Barometerstand, besonders aber durch die Natur des Siedevorganges selbst bewirkt. Bei direktem Heizen erfolgt Sieden nur, wenn die Fl. an einer Stelle überhitzt wird; die aufsteigenden Dampfblasen nehmen beim Aufsteigen in der Fl. wegen des ständig abnehmenden hydrostatischen Druckes niedrigere Temp. an; mit dem Dampf nicht direkt in Berührung kommende Flüssigkeitsschichten können andere Temp. haben; das aus dem Rückflußkühler fließende Kondensat kann die Temp. der Fl. herabdrücken, besonders wenn wenig Dampfblasen vorhanden sind; bei Verzug in der Dampfentw. kann beträchtliche Überhitzung eintreten. — Für eine richtige Einstellung des Thermometers ist es nötig, daß dessen Gefäß immer bis zur gleichen Tiefe untertaucht (Einsatz mit Schliff), daß eine reichliche, gleichmäßige Dampfentw. stattfindet, lokale Überhitzungen tunlich verhindert werden, äußeren Abkühlungen vorgebeugt wird, und der Vers. wegen des Einflusses von Barometerschwankungen möglichst schnell zu Ende kommt.

Mittels des App. mit Dampfmantel (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 224; 40. 137; C. 1902. I. 965) wurde zunächst der Einfluß der Außentemperatur untersucht. Als Lösungsmittel diente Benzol, als gel. Körper Benzil; im Dampfmantel befanden sich nacheinander sd. Bzl., Chlf., Ä., Ameisensäure. Es ergab sich, daß besonders die mit sehr verd. Lsgg. erhaltenen Resultate von der Außentemp. beeinflußt sind. Zu niedrige Außentemp. gibt leicht zu große Konstanten. Die Ursache davon ist die beim Eintragen von Substanz erfolgende Vermehrung der Dampfblasenbildung, welche eine Erhöhung des Nullpunktes bewirkt und dadurch scheinbar die vom osmotischen Druck abhängige Erhöhung vergrößert. Da durch vermehrte Dampfblasenbildung auch Überhitzung weggenommen wird, liefert in analoger Weise zu hohe Außentemp. anomal kleine Konstanten. Durch die beim L. von weiteren Substanzmengen gesteigerte Dampfblasenbildung wird eine anfangs zu niedrige, bezw. zu hohe Temp. der Fl. immer mehr dem normalen Kp. genähert. Ent-

sprechend verschwinden bei Steigerung der Konzentration die anfänglichen Fehler. Beim Extrapolieren von einer konzentrierteren Lsg. auf die größte Verdünnung hat man wegen dieses Einflusses der Außentemp. auf die Anfangswerte weniger Rücksicht zu nehmen.

Analog wie Abkühlung von außen kann in geringem Maße auch übermäßige Anwendung von Füllmaterial wirken, während ein Mangel an diesem analoge Abweichungen bewirken kann wie zu hohe Außentemp. Bei schlecht wärmeleitendem Füllmaterial (Tariiergranaten) genügt davon weniger als bei gut leitendem (Platintetraeder), ein Überschuß braucht aber nicht ängstlich vermieden zu werden. Bei direkter Gasheizung nimmt man am besten 5–10 Pt-Tetraeder als Siederleichterer u. sodann portionsweise Tariiergranaten als Füllmaterial, bis die Temp. nicht mehr zurückgeht, bezw. sich innerhalb $0,01^{\circ}$ konstant einstellt. — Die genaue Beachtung der „Konvergenztemperatur“ hat in der Ebullioskopie keine so große Bedeutung wie in der Kryoskopie, da eine mäßige Differenz der Außentemp. gegenüber den sonstigen Fehlerquellen wenig in Betracht kommt. Am besten schützt man sich gegen Außenwirkungen durch einen Dampfmantel; meist genügt auch die Verwendung von Vakuumgefäßen oder eines Luftmantels.

Siederversuche unter Anwendung elektrischer Heizung (vgl. BIGELOW, Amer. Chem. Journ. 22. 280; C. 99. II. 1081). Der Heizdraht (20 cm Platindraht von 0,1 mm Durchmesser) wird am besten auf einen S-förmigen Glasstab aufgewickelt. Die direkte elektrische Heizung eignet sich am besten für Nicht-elektrolyte; bei Elektrolyten können auch bei Anwendung von Wechselstrom mit sehr raschem Wechsel Zersetzungserscheinungen auftreten. — In nicht wss. Lsgg. wurde die Konstante mit Benzil als gel. Körper bestimmt, in W. mit Borsäure. Bei *Chinolin*, *Nitrobenzol*, *Anilin*, *Phenol*, *Wasser* stimmen die Konstanten mit den früher bei direkter Gasheizung erhaltenen gut überein. Die mit der Dampfstrommethode bei hochsiedenden Lösungsmitteln erhaltenen Werte bestätigen sich nicht; sie beruhen auf ungenügender Durchheizung. — Unter den niedrig siedenden Lösungsmitteln gaben bei elektrischer Heizung *Äther* u. *Alkohol* die besten Werte; *Benzol* und weit mehr noch *Chloroform* führten zu Unregelmäßigkeiten, besonders bei niedrigen Konzentrationen. Besonders bei Chlf. weicht der erste Wert außergewöhnlich weit ab.

Verss. über die in Chloroformlösungen erhaltenen Abweichungen des ersten Wertes. Benzil und Triphenylmethan zeigten in Chlf. starke Abweichung der Anfangswerte, während Naphthalin und Campher von vornherein regelmäßige Daten lieferten. Durch Verss. mit einer Schutzklappe unter dem Thermometer, mittels derer man die Dampfblasen entweder zum Thermometer gelangen oder davon zurückhalten kann, wurde nachgewiesen, daß solche Abweichungen außer durch die Natur des Lösungsmittels auch durch die Natur des gel. Körpers veranlaßt sein können. Sie kommen zustande durch Ausbildung lokaler Temperaturdifferenzen (z. B. heißer Strömung nach dem Thermometergefäß), deren Beseitigung sowohl durch Füllmaterial als durch Zugabe von die Dampfblasenbildung vermehrenden Körpern gelingt. In beiden Fällen ist der Effekt eine innigere Durchmischung der Fl. Füllmaterial vermag auch Störungen aus Stromschwankungen in der Heizstromleitung bis zu einem gewissen Grad zu beseitigen. — Praktisch führt man bei ll. Substanzen zunächst eine Versuchsserie ohne Füllmaterial aus, wiederholt diese aber, wenn sich Unregelmäßigkeiten besonders in den Anfangswerten zeigen, mit Füllmaterial.

Den störenden Einfluß der Fl. vermochte Vf. schließlich dadurch auszuschalten, daß er das Thermometergefäß in einen vollständig von sd. Lsg. umgebenen, mit strömendem Dampf erfüllten Raum brachte. (Apparatur s. Original.) Derselbe App. ermöglicht die Best. mit dem Thermometergefäß in dampffreier Lösung,

die von außen durch den Dampf der sd. Fl. geheizt wird. Die beiden neuen Verff. ergaben die früher ermittelten Konstanten, sind aber für die praktische Verwendung erst noch weiter auszubilden. Direkte Bestrahlung des Thermometergefäßes mit Licht bewirkt Steigen des Thermometers und ist zu vermeiden. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 177—215. 25/7. [29/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HÖHN.

H. Droop Richmond, *Studien über Wasserdampfdestillation. III. Ameisensäure und Essigsäure.* (Cf. S. 380). Vf. setzt seine Unters. über Wasserdampfdestillation fort, erhitzt aber das Destillationsgefäß in einem Luftbade, um Rückkondensation zu vermeiden. Es werden nunmehr wss. Lsgg. von den obigen SS. in verschiedenen Konzentrationen und Gemischen derselben destilliert und die jeweilig in den Fraktionen übergegangenen Mengen W. u. S. bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten wird die früher (S. 80) gegebene Gleichung geprüft, indem danach die Werte von α berechnet werden. Die Konstanz dieser Werte ist eine genügende, nur scheint mit zunehmender Konzentration die Geschwindigkeit der Destillation stärker zuzunehmen, was Vf. auf die Assoziation der Mol. der beiden SS. zurückführen will. (The Analyst 33. 305—13. August. [3/6.]) BRILL.

Hermann I. Schlesinger, *Studien über Katalyse. VI. Die Katalyse der Iminoäther.* (Forts. der Arbeiten von DERBY u. MC CRACKEN, Amer. Chem. Journ. 39. 437; C. 1908. I. 2077; II. 281). Die Iminoäther zerfallen mit W. nach der Gleichung: $RC(:NH)OR' + H_2O = RCOOR' + NH_3$. Die Geschwindigkeit dieser Zers. wird durch SS. katalytisch beschleunigt. Mit STIEGLITZ wird angenommen, daß eine Salzbildung vorhergeht, und daß das positive Iminoätherion den Zerfall erleidet. Die katalytische Wrkg. ist dann auf eine Konzentrationserhöhung der wirksamen Bestandteile zurückzuführen. Die Verss. mit Äthyliminobenzoat und Methyliminobenzoat bei 25° in salzsaurer Lsg. bestätigen diese Auffassung; zur Analyse wurde die Methode von DERBY angewendet.

Mit Alkalien zersetzen sich die Iminoäther in Nitrile und Alkohol nach der Gleichung, z. B.: $C_6H_5C(:NH)OR = C_6H_5CN + ROH$; sie besitzen amphoterer Charakter und bilden auch mit Alkalien Salze, deren negative Ionen diese Nitrilzersetzung erleiden. Entsprechende Geschwindigkeitsverss. wurden mit Methyliminobenzoat, Äthyliminobenzoat, *n*-Propyliminobenzoat, Isopropyliminobenzoat u. Methylimino-*m*-nitrobenzoat ausgeführt. Die Analyse erfolgt einfach durch Titration des freien Alkalis $[Ba(OH)_2]$ mittels Alizarinsulfonat als Indicator. Bei Anwendung von Methylorange wurde kein scharfer Endpunkt erhalten. In rein wss. Lsg. zersetzt sich der Ester ebenfalls, allerdings langsam, in das Nitril und Alkohol, und zwar nach der monomolekularen Reaktionsgleichung. Offenbar kommt auch den nicht ionisierten Molekeln des Iminoäthers eine gewisse Zerfallskonstante k_0 , die aber wesentlich kleiner ist, als die der einzelnen Ionen. (Amer. Chem. Journ. 39. 719 bis 771. Juni 1908. [Sept. 1907.] Kent. Chemical Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

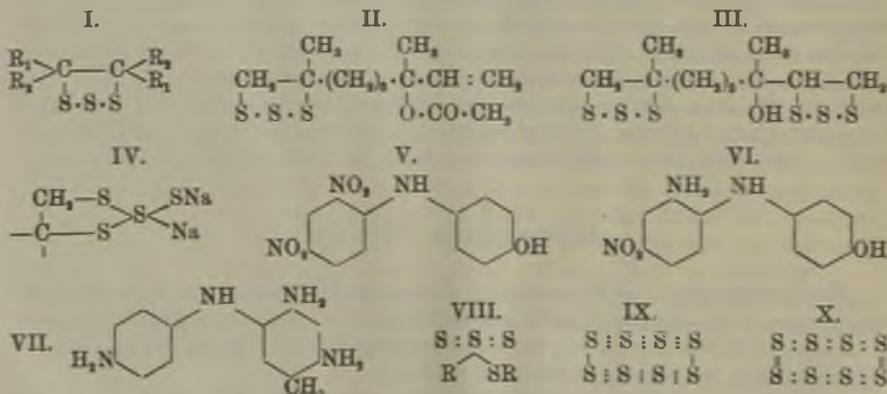
Anorganische Chemie.

Hugo Erdmann, *Über Thiozonide, ein Beitrag zur Kenntnis des Schwefels und seiner ringförmigen Verbindungen.* Von der Abhandlung seien hier nur die Schlußfolgerungen u. die experimentelle Begründung derselben wiedergegeben, bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Es existiert eine aktive Form des Schwefels, das Thiozon, $S_3 = S:S:S$. Dieses hat eine honiggelbe bis braune Farbe und befindet sich im hochoerhitzen Schwefel, relativ reichlich bei einer Temp. von etwa 160°. Es ist schwierig, das Thiozon

in reinem Zustand zu erhalten. Sein Nachweis geschieht am besten durch Einw. auf organische Verbb. Gerade die Temp. von 160°, bei welcher der S in zwei voneinander getrennten fl. Phasen auftritt, ist geeignet zur Durchführung sehr vieler anorganischer und namentlich organischer Schwefelrkk. Bei diesen Rkk. gelangt der S zunächst u. vornehmlich in der Form S₈ zur Einw. Aus ungesättigten Verbb., besonders solchen mit der Gruppe CH₂:C(R₁)(R₂) erhält man so analog den Ozoniden *Thiozonide* oder *Polythiozonide* (Formel I), die meist leicht weiter veränderlich sind. So verbindet sich *Linalylacetat* (angenommen, daß Linalool mit S in der Limonenform reagiert) mit dem aktiven S zu einem *Monothiozonid*, C₁₁H₂₀O₂S₂ (II.), von amphoterer Natur, freies *Linalool* zu einem Dithiozonid (III.).

Zur Darst. des *Linalylacetatthiozonids* erhitzt man 25 g reines Linalylacetat mit 12 g reiner Schwefelblüte 8 Stdn. auf 160°, bis beim Erkalten kein S mehr auskrystallisiert. Auch bei großem Überschuß von S entsteht nur Monothiozonid, das Acetyl schützt offenbar die benachbarte Doppelbindung vor der Einw. des Thiozons; bei viel überschüssigem Linalylacetat konnte auch kein niedriger geschwefeltes Prod. als das Monothiozonid gefaßt werden; es bildet einen schwarzbraunen, dickfl., eigentümlich riechenden Sirup, ist unl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Essigester und Nitrobenzol, D.²⁰ 1,133; absorbiert an der Luft leicht O; gibt mit alkoh. Legg. von Na₂S thiozonidsaures Na-Salz (dunkelbraune Lsg. in A.) mit einem vermutlich vierwertigen S-Atom (IV.), das beim Eingießen der alkoh. Lsg. in W. wieder in die Komponenten zerlegt wird; gibt mit den Chloriden von Hg, Bi, Sb u. As charakteristische Ndd.; mit äth. oder essigesterischer Goldchloridlsg. eine harzige braune, in W. unl. Goldverb., die etwas l. ist in Essigester mit goldgelber Farbe, ll. in äth. Ölen und in Nitrobenzol; sie hinterläßt bei höherem Erhitzen auf Porzellan unter Verbreitung eines eigentümlichen Kautschukgeruches einen zusammenhängenden schön glänzenden Goldüberzug. Diese Rk. ist charakteristisch für Thiozonide (*Zimtsäureester* gibt z. B. ein *Sulfid*, farblose Prismen aus A. vom F. 114°, das aber mit AuCl₃ nicht in dieser Weise reagiert). Bei der Titration scheint 1 Mol. AuCl₃ 3 Mol. Linalylthiozonid in Essigester zu verbrauchen. Schwefelgold wird durch das Thiozonid in eine rein goldgelbe organische, in Essigester nicht mehr unl. Verb. umgewandelt. Das Thiozonid scheint von der Haut des Menschen erheblich resorbiert zu werden; der S wird in 5 Tagen durch den Harn wieder als schwefelsaures Salz abgeschieden. — *Dithiozonid des Linalools* (III.); zur Darst. erhitzt man 25 g Linalool mit 30 g S 3 Stdn. auf 160—170°; es



läßt sich nicht in unverändertem Zustand isolieren, die Analysen des nach H₂S-Entw. zurückgebliebenen, dickfl. Thiozonids stimmen auf die Formel C₁₁H₁₆OS₂; es

ist noch schwerer l. als das Monothiozonid des Linalylacetats, l. sich in alkoh. Na_2S , ist zll. in äth. Ölen und diese Legg. sind mit Essigester und Aceton mischbar.

Bei der Unters. des *Verhaltens des Linalools und Linalylacetats gegen Ozon* stellten die Vf. fest, daß bis zum F. abgekühltes *Chloroform Ozon* zu einer blauen Fl. löst, die Lsg. jedoch sich nach $\frac{1}{4}$ Stde. spontan entfärbt, weil das Chlf. oxydiert wird nach: $\text{CHCl}_3 + \text{O}_3 = \text{COCl}_2 + \text{HCl} + \text{O}_2$. Dagegen ist das so gebildete *Carbonylchlorid* (Phosgen), F. -118° , ein geeignetes Mittel für Titrationen mit Ozon; es nimmt beim Gefrierpunkt des Ä. (-117°) beträchtliche Mengen Ozon zu einer beständigen, blauen Fl. auf. Die Titrationen mit Legg. von Linalool und Linalylacetat in CCl_4 zeigten, daß mit Ozon analog dem Thiozon aus Linalool ein Diozonid, aus Linalylacetat ein Monoozonid entsteht.

Die durch Verschmelzen sehr verschiedenartiger organischer Körper mit Schwefel und Schwefelnatrium hergestellten *Schwefelfarbstoffe* sind Thiozonide. — In der ersten Phase der Einw. ist die *Schwefelschmelze* ein starkes *Reduktionsmittel*, welches *Nitroverb.*, Nitroamine, Indophenole und selbst Polynitroverb. glatt zu den entsprechenden Aminokörpern reduziert, z. B. *Oxydinitrodiphenylamin* (V.) zu einem Gemisch von *Nitroaminooxydiphenylamin* (VI.) und *Diaminoxydiphenylamin*. VI gibt als Farbstoff mit HCl eine intensiv gelbe Lsg., die Diaminoverb. eine ganz farblose. Die Annahme der Ggw. der Thiozongruppe $\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot$ in den Schwefelfarbstoffen erklärt einfach die Abspaltung von freier H_2SO_4 bei ihrer Autoxydation an der Luft (aus dem mittleren S-Atom), sowie die Abspaltung von H_2S bei energischer Reduktion. — Das *Leukoindophenol* VII., erhalten durch gemeinsame Oxydation von p-Aminophenol mit m-Toluyldiamin mittels Chlorkalklg. u. nachfolgende Reduktion mit NaSH, gibt bei der Schwefelschmelze einen mit dem Immedialblau CR von CASSELLA & Co. vollständig übereinstimmenden blauen Farbstoff, *Katigenmarineblau*. Katigenmarineblau ist ein methyliertes *Immedialblau*. Beide geben bei der Zinkstaubdest. Methan. Dessen B. erklärt sich daraus, daß bei der B. des Schwefelfarbstoffs sich Thiozongruppen S_3 an die Doppelbindungen des Benzols anlagern, welche bei der Zinkstaubdest. unter Sprengung des Ringes, ähnlich den Ozoniden, Methan ergeben. Die kristallisierte Disulfitverb. eines blauen Schwefelfarbstoffs ergibt für diesen die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_8$ (DRP. 135 952; C. 1902. II. 1234), er enthält also 3 S-Atome, was nicht in Widerspruch steht zur Annahme, daß der zugrunde liegende Farbstoff durch Addition von Thiozon S_3 an Dimethylaminoxydiphenylamin und nachfolgende Aufnahme von O entstanden ist.

Alle oder nahezu alle wohlcharakterisierten einfachen *anorganischen Polysulfide* sind *Thiozonate* der Grundform VIII., in welchen nach Analogie mit den Sulfiten sechswertiger S anzunehmen ist. Die Thiozonate können als direkte Additionsprodd. des Thiozons S_3 an die Monosulfide R_2S aufgefaßt werden.

Die *Farbstoffe der Ultramarinegruppe* sind keine Thiozonide, sondern Thiozonate.

Geschmolzener Schwefel enthält bei etwa 160° außer (dem gefärbten) Thiozon S_3 auch noch ein viscoses *Polymerisationsprodukt des achtatomigen S*, den *amorphen Schwefel* $[\text{S}_8]_x$. Der S ist in seinen gewöhnlichen gelben Modifikationen den Achtringen zuzuzählen (vgl. IX. rhombischer S, X. monokliner S). Körper vom Charakter eines Säureanhydrids wie SO_2 u. Thiozon polymerisieren solche Achtringe. Der Rest des Achtring-S bei der B. von S_3 muß sich in den amorphen, polymeren S verwandeln. Die Vorgänge sind umkehrbar, beim Wiederabkühlen des auf über 160° erhitzten S erhält man außer der Schicht mit S_3 und $[\text{S}_8]_x$ auch eine solche von nahezu reinem, hellgelben S_8 . Im hoch erhitzten u. dann besonders energisch abgekühlten S bleibt immer amorpher S zurück.

Vom *Sauerstoff* existiert ebenso wie vom S wahrscheinlich eine achtatomige Form von ringförmiger Konstitution.

Vulkanisierter Kautschuk ist im wesentlichen eine halb feste Lsg. des poly-

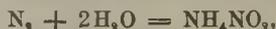
merisierten achttatomigen Schwefels $[S_8]_x$ in dem polymerisierten *Dimethylcyclooctadien*, $[C_8H_{10}(CH_3)_2]_x$, und in dessen Thiozonid. — *Ebonit* oder *Hartgummi* ist im wesentlichen ein Polythiozonid des Kautschuks. (LIEBIGS Ann. 362. 133—73. 25/7.)

BLOCH.

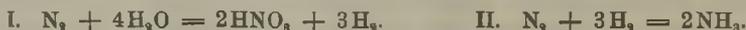
B. Nasini und M. G. Levi, *Über die Ozonisierung der Luft durch die Salze und die Emanation des Radiums*. Meist wird angenommen, daß die Ra-Salze und die Ra-Emanation des Sauerstoff ozonisieren können. RAMSAY u. SODDY bestreiten es. Die Angaben der verschiedenen Forscher werden einander gegenüber gestellt. Die Vf. haben in der Nähe von stark radioaktivem Gestein relativ starke Ozonmengen konstatiert. (Fiuggi bei Anticoli di Campagna). Sie haben ferner unter folgenden Umständen des öfteren Ozon konstatiieren können: Versenkt man einen kleinen 5 mg $RaBr_2$ in ca. 30 ccm W. gel. enthaltenden Behälter in eine große, luftgefüllte Flasche, so kann man bald den Ozongeruch wahrnehmen und die Ozonreaktionen erhalten, falls der Verschuß der Flasche ein Glasstöpsel ist. Beim Öffnen von verschlossenen, $RaBr_2$ -Lsg. enthaltenden Röhrchen haben sie niemals Ozon bemerkt. Bei der Einw. von Emanation auf Luft konnten sie kein Ozon konstatiieren; doch könnte die Frage erst mit größeren Emanationsmengen entschieden werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 46—49. 19/7. Pisa. Inst. f. allgem. Ch. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Walther Löb, *Über die Einwirkung der stillen Entladung auf feuchten Stickstoff und feuchtes Stickoxyd*. In Fortsetzung seiner früheren Verss. (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 282; C. 1906. I. 1556; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 87. 1517; C. 1908. I. 514. 1964) hat Vf. bei der Frage, welche einfachen organischen Stickstoffverb. aus den Bestandteilen der Atmosphäre durch elektrische Entladung entstehen können, feuchten Stickstoff und feuchtes Stickoxyd der Wrg. der stillen Entladung in verbesserter (siehe Original) Versuchsanordnung unterworfen. Aus feuchtem N entsteht NH_4NO_3 , aber nicht durch die komplexe Rk.:



sondern durch die beiden unabhängigen und mit ungleicher Geschwindigkeit verlaufenden:



Das Reaktionsgemisch enthält stets freie salpetrige S. und dementsprechend freien Wasserstoff.

Feuchtes NO zerfällt fast genau gemäß der stöchiometrischen Gleichung:



Der dabei freiwerdende O oxydiert die durch Wrg. von H_2O auf NO_2 entstehende HNO_2 zu HNO_3 . Nebenbei entsteht etwas NH_3 .

Aus CO , NH_3 und H_2O entsteht durch die stille Entladung *Hexamethylen-tetramin*. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 556—58. 28/8. [29/5.* Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft] Berlin. Biochem. Abteilung des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.)

LÖB.

Hermann C. Woltereck, *Über die Dissoziationstemperatur des Ammoniaks und Kohlenoxyds*. Sorgfältig gereinigtes Ammoniak beginnt bei 620° zu dissoziieren; gegen 630° wird das Gas explodierbar. Die früheren, niederen Werte (450°) anderer Forscher sind durch geringe Verunreinigungen veranlaßt. Vollständig trockenes und reines NH_3 zeigt auch bei 620° noch keine Spur Dissoziation. Diese Angaben beziehen sich auf Versuche in Glasgefäßen. In Eisenröhren be-

ginnt die Zersetzung schon bei 320°, in Gegenwart von Eisenoxyd erst bei 420°. Die Dissoziation des Kohlenoxyds beginnt zwischen 570 und 580°. Sie bleibt, auch bei höheren Temp., in Ggw. einer Spur Wasserdampf aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 460—61. [31/8.*]) Löb.

H. Kamerlingh Onnes, *Flüssiges Helium*. Es gelang dem Vf., Helium nach der in Leyden zur Herst. von fl. H gebräuchlichen Arbeitsweise zu verflüssigen, indem er das Helium vor dem Eintritt in den Regenerator auf 100 Atm. komprimierte und durch fl. H auf 15° Kelvin abkühlte. Das fl. Helium wurde in einem am Boden nicht, im übrigen aber versilberten, evakuierten, doppelwandigen Gefäß aufgesammelt. Dieses Gefäß stand in einem gleichen, mit fl. H beschickten Kolben, dieser wiederum in einem solchen mit fl. Luft gefüllten und letzterer in einem mit A. beschickten Gefäß. Das fl. Helium war farblos und besaß eine außerordentlich geringe Capillarität; die D. betrug 0,154, der Kp. (korr.) 4,5° Kelvin. Das Verhältnis der D. zur DD. war 11 : 1; demnach liegt die kritische Temp. nicht viel über 5° Kelvin und der kritische Druck nicht viel über 2,3 Atm. Festes Helium ließ sich bisher nicht herstellen. Die Kohäsionskraft berechnete sich zu 0,00005. Alle diese Messungen und Berechnungen sind als vorläufige zu betrachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 421—24. [24/8.*]; Chem.-Ztg. 32. 901—3. 19/9.)

DÜSTERBEHN.

H. A. Lorentz, *Die Verflüssigung des Heliums*. Vf. schildert das Zusammenwirken von Theorie und Experiment auf dem Gebiete der Verflüssigung der Gase, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von VAN MARUM, VAN DER WAALS u. ONNES. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 492—502. [1/8.] Leyden.) DÜSTERBEHN.

P. Rohland, *Die Beziehungen zwischen der Löslichkeitsänderung des Calciumsulfats und seiner Hydratationsgeschwindigkeit*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 35. 194; 36. 332; C. 1903. II. 8 und 866.) Der früher vermutete Zusammenhang zwischen der Änderung der Löslichkeit des Gipses und der Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats des Calciumsulfats besteht überall, Ausnahmen sind nur scheinbar, wenn die Konzentration des Zusatzes nicht in Betracht gezogen wird. Dem Maximum der Löslichkeit in reinem W., das der Gips zeigt, entspricht ein Maximalbetrag der Hydratationsgeschwindigkeit. Es vermehren die Löslichkeit des Gipses und beschleunigen die Hydratationsgeschwindigkeit: NaCl verd., KCl, KBr, KJ, NH₄Cl, NH₄F, MgCl₂, NaNO₃, KNO₃, NH₄NO₃, Mg(NO₃)₂, Na₂SO₄ konz., (NH₄)₂SO₄ konz., MgSO₄ konz., Al₂(SO₄)₃ konz., Na₂S₂O₃, HCl, HNO₃, H₂SO₄, C₁₂H₂₂O₁₁; es verringern die Löslichkeit und verzögern die Hydratationsgeschwindigkeit: NaCl konz., CaCl₂, Na₂SO₄ verd., (NH₄)₂SO₄ verd., MgSO₄ verd. und C₂H₅OH. Es beschleunigen die Hydratationsgeschwindigkeit auch AlCl₃, K₂Cr₂O₇, verzögern sie Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, B(OH)₃, Na₂B₄O₇·10H₂O, NaOH, KOH, NH₄·C₆H₅O₂ und Na₂HPO₄. — Die Löslichkeit des Gipses wird durch geringe Konzentrationen von Sulfaten, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, erniedrigt, durch stärkere erhöht. Die Löslichkeitsvermehrung ist voraussichtlich in komplexer Ionenbildung begründet. Die Löslichkeitserhöhung durch H₂SO₄ wird auf B. des Ions HSO₄' zurückgeführt, SO₄' + H₂SO₄ ⇌ 2HSO₄'. Für die Erklärung der Löslichkeits-erhöhung in verd. NaCl Lsgg. dürfte die Entstehung von nicht dissoziiertem CaCl₂ in Betracht zu ziehen sein.

Der Vorgang beim „Abbinden“ ist der folgende: Die Löslichkeit des Hemihydrats ist viel größer als die des Dihydrats. Die Hydratation erfolgt nicht zwischen dem festen Hemihydrat und dem W., sondern zwischen dem gelösten und letzterem. Wird eine Substanz α hinzugesetzt, welche die Löslichkeit des

Hemihydrats vermehrt, so erfolgt raschere Auflösung als in reinem W. Ist die Hydratation in der Lsg. erfolgt, so ist sie in bezug auf das gebildete Dihydrat übersättigt. Dieses scheidet sich ab, die Lsg. kann von neuem Hemihydrat aufnehmen usw. Daher rührt die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Substanzen, welche die Löslichkeit erhöhen. Wird eine Substanz *b* hinzugesetzt, welche die Löslichkeit des Hemihydrats verringert, so löst sich das Hemihydrat langsamer auf, und nach der Hydratation ist die Lsg. in bezug auf das gebildete Dihydrat nur schwer zu übersättigen. Die Abscheidung im festen Zustand erfolgt langsamer. Daher die Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Stoffe, welche die Löslichkeit des Gipses vermindern. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 421—22. 31/7. [6/7.] Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. techn. Hochschule. Stuttgart.)

BLOCH.

W. Oechsner de Coninck und L. Arzallier, *Über die Einwirkung löslicher Körper auf unlösliche*. (Fortsetzung von S. 850.) Auch 1 Mol. reines Strontiumcarbonat, mit W. übersättigt, setzt sich mit einer gesättigten Lsg. von 1 Mol. Kaliumchlorid bei viermonatlicher Belichtung (ohne Erwärmung) um. Das Filtrat gibt mit Kalium- oder Ammoniumcarbonat wieder einen Nd. von SrCO_3 . (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 607—8. [6/6.*] 31/5. Montpellier.)

BLOCH.

G. Brügelmann, *Die Krystallisation der alkalischen Erden, insbesondere des Kalks, aus ihren Nitraten*. Vf. setzt fort und ergänzt frühere Unterss. (Ztschr. f. anal. Ch. 15. 5 [1875]; Ann. der Physik [3] 2. 466 [1877]; 4. 277 [1878]; Ztschr. f. anorg. Ch. 10. 415; C. 96. I. 236). Während Baryt, BaO , auch jetzt nur als Krystallsand erhalten wurde, konnte die Krystallisation von Kalk, CaO , und Strontian, SrO , noch durch kleine Änderungen in der Herstellungsweise verbessert werden. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 248—70. 28/8. [25/6.] Bonn. Privatlab. d. Vfs.)

GROSCHUFF.

F. Ducelliez, *Einwirkung von Arsenchlorid und Arsen auf Kobalt*. Bei der Einw. von AsCl_3 auf Co wird letzteres in Chlorid verwandelt unter gleichzeitiger B. eines Arsenids, welches um so arsenreicher ist, je tiefer die Versuchstemperatur war, ohne daß es jedoch gelang, die Grenze CoAs_3 zu überschreiten. Die untere Grenze wird durch die Verb. Co_3As_2 dargestellt. Die gleichen Resultate wurden erhalten, wenn das Co durch Co-As-Legierungen ersetzt wurde. — Zwischen 800° und 1400° wird das Co oder ein 39% As enthaltendes Arsenid durch AsCl_3 in die Verb. Co_3As_2 verwandelt, welche, wenn die Versuchstemp. unter 1000° lag, das Aussehen einer glänzenden Metallstange, D.^o 7,82, besitzt. Bei etwa 1400° verliert die Verb. Arsen. Zwischen 600° und 800° geht das Co oder Co_3As_2 in die Verb. CoAs über; hellgraues, krystallinisches, an der Luft etwas matt werdendes Pulver, D.^o 7,62, welches im H-Strom von 800° ab, vor dem Schmelzen, As verliert. Zwischen 400° und 600° entsteht bei der Einw. von AsCl_3 auf Co oder CoAs die Verb. Co_2As_3 , D.^o 7,35, welche sich bei 600° zu zers. beginnt. Unterhalb 400° verwandelt sich Co_2As_3 langsam in die Verb. CoAs_2 , graues, sich an der Luft oxydierendes und etwas oberhalb 400° zers. Pulver, D.^o 6,97, welches unterhalb 400° aus AsCl_3 u. Co direkt nicht zu erhalten ist. — Die gleichen Arsenide erhält man beim Erhitzen von As u. Co im H-Strom oder beim Überleiten von As-Dämpfen über pulverisiertes Co im H-Strom unter den oben angegebenen Temperaturverhältnissen. Die Verb. Co_3As_2 entsteht auch durch Reduktion von Kobaltarsenit und Kobaltarseniat mittels H bei 900° .

Von den genannten Arseniden ist keines magnetisch. Die gefundenen D.D. sind höher als die berechneten, die B. dieser Verbb. ist also von einer starken

Kontraktion begleitet. Cl, O u. S reagieren mit den Verbb. lebhaft, HNO_3 und Königswasser lösen dieselben leicht auf. Konz. h. HCl wirkt sehr schwach, H_2SO_4 noch weniger auf die Verbb. ein, schm. Alkalien und Alkalicarbonate greifen sie langsam an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 424—26. [24/8.*]) DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Einwirkung von Arsentrichlorid auf Nickel und die Nickelarsenide*. Leitet man AsCl_3 über pulverisiertes Ni, so erhält man zwischen 400 u. 800° die Verb. NiAs , zwischen 800—1400° die Verb. Ni_3As_2 . — Eine Reihe von unmagnetischen Ni-As-Legierungen erhält man durch Erhitzen von pulverisiertem As u. Ni oder durch Überleiten von As-Dämpfen über Ni im H-Strom. Zwischen 300 u. 400° entsteht ein Arsenid mit 72%, zwischen 400 u. 600° ein solches mit 65%, zwischen 600 u. 800° ein solches mit 56%, oberhalb 800° ein solches mit 46% As. Die Legierungen mit 38, 24 u. 11% As hinterlassen bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 u. nach Entfernung eines magnetischen Bestandteiles ein Arsenid mit 39% As. Alle diese Arsenide liefern bei der Einw. von AsCl_3 unter den oben angegebenen Temperaturverhältnissen die beiden Verbb. NiAs u. Ni_3As_2 .

Die hellrote Verb. NiAs bildet je nach der Versuchstemp. ein metallglänzendes Krystallpulver oder eine etwas glasige M., D.° 7,57, ber. 6,87. Die Verb. Ni_3As_2 bildet ein graues, metallglänzendes Pulver, welches bei 1000° schm. und zu einer silberweißen, glänzenden, harten, durch Schlag leicht in Blättchen zerfallenden M. D.° 7,86, ber. 7,10, erstarrt. NiAs verliert von 800° ab As und geht in Ni_3As_2 über, während letzteres erst bei 1400° eine geringe Zers. erleidet. Werden die beiden Verbb. in Ggw. von As im H-Strom erhitzt, so nehmen sie um so mehr As auf, je tiefer die Versuchstemperatur ist, und gehen unterhalb 400° in ein graues Pulver von der Zus. NiAs , über. Durch Cl, O u. S werden die Verbb. leicht angegriffen, durch HNO_3 und Königswasser leicht gel. HCl u. H_2SO_4 sind selbst in konz. Form und in der Hitze nur von geringer Wirkung, schm. Alkalien und Alkalicarbonate greifen die Verbb. nur langsam an, schm. KClO_3 u. KNO_3 bilden Kaliumarseniat, ersteres unter Glüherscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 426—28. [24/8.*])

DÜSTERBEHN.

B. Boltwood, *Über die Lebensdauer des Radiums*. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 493—506. — C. 1908. II. 761.)

BRILL.

E. Rutherford, *Versuche mit Radiumemanation. I. Das Volumen der Emanation*. Der Vf. hat früher berechnet, daß 1 g Radium mit 1 Vol. von 0,57 cmm Emanation im Gleichgewicht steht, während RAMSAY und CAMERON den wesentlich größeren Wert 7,07 cmm experimentell erhalten haben (Journ. Chem. Soc. London 91. 1266; C. 1907. II. 1150). Zur Unters. dieser Abweichung hat Vf. Verss. mit etwa 250 mg Ra angestellt, die ihm von der Wiener Akademie zur Verfügung gestellt wurden. Das Präparat wurde sowohl durch Erhitzen wie durch Auflösen deemanirt, die Emanation durch wiederholte Kondensation von den übrigen Gasen befreit und schließlich in eine Capillare gebracht, in der gleichzeitig das Volumen wie ihre γ -Strahlenaktivität gemessen werden konnte. War die Emanation nicht ganz rein, so wurde meist eine unregelmäßige Kontraktion, unter Umständen jedoch auch eine Ausdehnung des Anfangsvolumens beobachtet. Diese Volumenveränderung ist jedoch wahrscheinlich nicht einer Zustandsänderung der Emanation selbst zuzuschreiben, sondern möglicherweise der B. von Ionen beim Wachsen des aktiven Beschlages. Nach dem Konstantwerden des Volumens wurde das Spektrum der Capillare zur Prüfung der Emanation auf ihre Reinheit untersucht.

Bei den endgültigen Messungen folgt aus dem Verhältnis von Endvolumen zu Aktivität, daß 1 g Radium 0,61 cmm Emanation bei Atmosphärendruck u. Zimmertemp. entsprechen. Korrigiert man auf Normalbedingungen, so erhält man vorzüg-

liche Übereinstimmung mit dem berechneten Wert 0,57. Aus dem Anfangsvolumen erhält man höhere, schwankendere Werte, die aber auch weit unter den von RAMSAY und CAMERON gefundenen liegen.

Die Kondensationsverss. beweisen, daß die Emanation auch weit unterhalb ihrer Kondensationstemp. einen merklichen Dampfdruck besitzt. (Philos. Magazine [6] 16. 300—12. August. [2/7.*] Vortr. vor der Akad. der Wissenschaften Wien. Manchester. Univ.) SACKUR.

E. Rutherford und T. Royds, *Spektrum der Radiumemanation*. Das *Spektrum der Ra-Emanation* ist zuerst von RAMSAY und COLLIE beobachtet worden (Proc. Royal Soc. London 73. 470; C. 1904. II. 504). Der Vf. hat die von ihm dargestellten, relativ großen Mengen reiner Emanation (vgl. vorst. Ref.) benutzt, um das Spektrum nochmals genau zu untersuchen. Eine Capillarröhre von etwa 50 cm diente als Vakuumröhre, in die Pt-Drähte eingeführt waren. Der Druck der Emanation berechnete sich aus Aktivitätsmessungen zu 1,1 mm Hg. Das Spektrum wurde sowohl mit dem Auge beobachtet, wie mit dem Spektroskop photographiert. Es zeigt eine größere Zahl sehr deutlicher neuer Linien, besonders im Grün und im Violett. Außerdem waren nur noch die Wasserstofflinien zu sehen, die wahrscheinlich aus den Pt-Elektroden stammten. Nach 3 Tagen war die Röhre ganz dunkel geworden, gleichzeitig wurden die Hauptlinien des Heliumspektrums gesehen, aber nur schwach im Vergleich zu den Wasserstofflinien. Die gemessenen Wellenlängen werden tabellarisch mitgeteilt. (Philos. Magazine [6] 16. 313—17. August. Manchester. University.) SACKUR.

Wilhelm Biltz, *Notizen über Schmelzen und Sublimieren einiger Sulfide*. (Vgl. FRIEDRICH, Metallurgie 5. 2012; BORNEMANN, Metallurgie 5. 13; C. 1908. I. 2012. 1670.) Die Zers. der Sulfide bei diesen Bestst. läßt sich umgehen oder einschränken, wenn man mit kleinen Substanzmengen (0,1 g) arbeitet, so daß man sehr schnell erhitzen kann, u. wenn man, statt Erhitzungs- u. Abkühlungskurven aufzunehmen, die Zustandsänderung unmittelbar mit dem Auge beobachtet. — Der Vf. benutzte horizontal gestellte TAMMANSsche, mit niedrig gespanntem Wechselstrom betriebene Kohlewiderstandöfen und erhitzte die Substanz in einer N-Atmosphäre auf einem Magnesiablättchen in einem außen glasierten Porzellanrohr, welches an einer Seite das Pyrometerrohr u. die N-Zuleitung hatte, an der anderen Seite zur Beobachtung offen war. Bei einer zweiten Versuchsanordnung dichtete er an Stelle der Pyrometerfassung einen mit N-Zuleitung versehenen Glasansatz an, der ein Fenster trug, durch welches das Objekt mit dem WANNERSchen Pyrometer anvisiert werden konnte. Das Pyrometer schützte er gegen Temperatureinflüsse durch einen von Kühlwasser durchfloassenen Blechkasten. Für hohe Temp. war das Porzellanrohr durch ein Magnesiumrohr ersetzt. In dem auf 1000° angeheizten App. fanden sich außer N wenig O, 13—23% CO und 0,5—3,3% CO₂.

Bleisulfid, synthetisches, mit 86,52% Pb u. 13,38% S sublimierte von ca. 950° an in federigen, aus regulären Krystallen bestehenden Aggregaten; natürlicher Bleiglanz von Freiberg zeigte F. 1112° ($\pm 2^\circ$). — *Zinksulfid*; reine Zinkblende von Santander beginnt bei 1178° ($\pm 2^\circ$) zu sublimieren, aus gefällttem ZnS im N-Strom erhaltener hexagonaler Wurtzit (66,92% Zn, 32,62% S) bei 1185° ($\pm 6^\circ$) (Nädelchen), ohne zu schm.: Mittel 1182°; es ist anzunehmen, daß sich die Blende vor oder bei der Verflüchtigung in Wurtzit umgewandelt hat. — *Cadmiumsulfid*; künstlicher Greenockit, aus gefällttem CdS im N-Strom als hexagonale, bernsteingelbe Krystalle erhalten; 77,48% Cd, 22,08% S; kein Schmelzen; Sublimation bei 980°. — *Quecksilbersulfid*; Zinnober und schwarzes, gefärbtes *Mercurisulfid*; Sublimationstemp.

446° ($\pm 10^\circ$) korr. — Bei den drei Sulfiden sind die Sublimationstemp. den Kpp. der freien Metalle proportional.

Eisensulfid; entsteht beim Einschmelzen von reinem, gefällttem FeS im N-Strom als gelbliche, metallisch glänzende, spaltbare M.; 63,43% Fe, 36,65% S; F. 1197° ($\pm 2^\circ$). — *Nickelsulfid*; gefälltes NiS, im N-Strom eingeschmolzen, gibt eine kristalline, metallisch weißglänzende M.; 64,27% Ni, 35,10% S; F. 797° ($\pm 2^\circ$). — *Kobaltsulfid*; wie NiS als gelblichweiße, metallische M. gewonnen; F. $> 1100^\circ$. — *Stannosulfid*; es erfolgt bei ca. 870° erstes Schmelzen unter Wärmeverbrauch; bleibt zwischen 870 und 1000° fl.; wird zwischen ca. 1000 und 1100° zäh und dann völlig starr; wird bei ca. 1120° zum zweiten Mal fl., wieder unter Wärmeverbrauch; sublimiert über 1100° stark. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 273—84. 28/8. [9/7.] Chem. Lab. d. Bergakademie Clausthal i/H.) BLOCH.

W. v. Lepkowski, *Über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung gesättigter Mischkristalle.* (Cf. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 26. 307; C. 98. II. 326.) I. *Zinn-Wismut-Legierungen.* Zunächst arbeitete Vf. ein neues Zustandsdiagramm (unter Verwendung eines Hg-Thermometers) aus. Bi löst sich bis zu 6% in kristallisiertem Sn; Eutektikum (Bi + gesättigter Mischkristall von Sn) bei 136,5° mit einer Schmelze von ca. 58% Bi. Durch schnelle Abkühlung ist es möglich, dem Bi Sn zu inkorporieren u. dadurch übersättigte Mischkristalle mit etwas über 1% Sn herzustellen, welche durch Erhitzen auf 120° nicht verändert zu werden scheinen. — II. *Kupfer-Silber-Legierungen.* B. übersättigter Mischkristalle erfolgt hier nicht; meist wird bei schneller Abkühlung nicht einmal die Konzentration der gesättigten Mischkristalle (1%, bezw. 94% Cu) erreicht. — Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Cu wie auch des Ag scheint nur eine geringe zu sein; mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit nimmt die Korngröße der einzelnen Polyeder, in deren Mitte man die Kristallisationszentra zu denken hat, schnell ab und steigt ihre Anzahl schnell an. Die Größe der Polyeder nimmt, wenn auch langsamer, bei den Sn-haltigen Bi-Kristallen ebenfalls mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Wenn die Zahl der Kristallisationszentren pro Volumeneinheit bei Bi, Cu, Ag in der gleichen Weise von der Temp. abhängt, würde die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Bi sehr erheblich größer sein als die des Cu, resp. Ag, und hierin könnte dann die Ursache der verschiedenen Befähigung, übersättigte Mischkristalle zu bilden, gesehen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 285—92. 28/8. [26/3.] Göttingen. Inst. für physik. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Ed. Chauvenet, *Über eine Legierung von Thorium und Nickel.* Durch Erhitzen im Vakuum von Thoriumchlorid mit metallischem Lithium im Nickelschiffchen wurde eine wohldefinierte Legierung von der Zus. Th₂Ni erhalten:



Die Legierung, welche trotz aller Vorsichtsmaßregeln stets 10% Thoriumoxyd eingeschlossen enthielt, stellt graue Blättchen oder ein schwarzes, selbstentzündliches Pulver dar; sie entzündet sich sowohl beim Pulverisieren wie auch beim Erwärmen auf 115°, wird von Salzsäure rasch gel. und zers. sich beim Erhitzen auf 400° unter Entw. von Nickelcarbonyl u. Abscheidung von C. Vom Magneten wird die Legierung im Gegensatz zu Ni nicht angezogen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 684—85. 10/9. [4/7.*] Montpellier. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die Methylierung bei den Äthylenderivaten im Hinblick auf die Flüchtigkeit*. Vf. hat den Einfluß einer mehr oder weniger vollständigen Methylierung der Äthylenverbb. XCH_2-CH_2X auf deren Flüchtigkeit studiert und dabei folgendes gefunden. Die Erscheinung des Siedens hat in molekularer Hinsicht durchaus nicht immer die gleiche Bedeutung. Bei den fl. monomolekularen Verbb. ist das Sieden nur ein rein physikalischer Vorgang, der die Heizkraft nur zur Vergasung der Verb. nötig hat. Bei den Verbb. mit molekularer Assoziation, wie beim W. und den Hydroxylderivaten im allgemeinen, ist das Sieden ein wirklicher Zersetzungsvorgang; es ist eine Heizkraft notwendig, um die fl. komplexen Moleküle zu zerlegen, sie zu einfachen Molekülen zu reduzieren u. diese alsdann zu vergasen. Unter sonst gleichen Bedingungen muß daher die Verflüchtigungswärme der fl. komplexen Verbb. größer sein, als diejenige der monomolekularen Fl. Als monomolekular oder als sehr schwach assoziiert erwiesen sich die Äthylen-KW-stoffe, deren Chlorhydrine u. Oxyde, als nicht monomolekular die Glykole. Während bei den ersteren Verbb. der Kp. mit zunehmender Methylierung des Moleküls zunimmt, fällt er bei den Glykolen mit steigendem Mol.-Gew. Bei den nicht monomolekularen Glykolen wird, wie bei der Methylierung des Methylalkohols, die zur Herbeiführung des monomolekularen Zustandes notwendige Arbeit und die zur Vergasung erforderliche Hitze eine ständig geringere, da der Einfluß der Zunahme des Mol.-Gew. durch die gleichzeitige Abnahme der molekularen Assoziation immer mehr abgeschwächt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 405—8. [24/8.*]) DÜSTERB.

Maurice François, *Über zwei Darstellungsverfahren des Monomethylamins*. Eine Vorbedingung für die Ausführbarkeit des vom Vf. ausgearbeiteten Reinigungsverf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 567. 857; C. 1907. I. 1511; II. 94) ist die Forderung, daß das Rohprod. neben NH_3 nur Monomethylamin, aber keine andere N-Base enthält. Nach dieser Richtung hin hat Vf. 2 Darstellungsverf. des Monomethylamins, das HOFMANNsche aus Acetamid, Brom u. Natronlauge, u. dasjenige von BROCHET und CAMBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 533; C. 95. II. 30) aus Formol und NH_4Cl untersucht und folgendes gefunden: Das letztere Verf. liefert ein Gemisch aus Monomethylaminchlorhydrat, NH_4Cl , Trimethyltrimethylentriaminchlorhydrat etc., welches nach einmaliger Krystallisation aus absol. A. neben Methylamin noch 3% Trimethyltrimethylentriamin enthält, also für die oben genannte Reinigungsmethode nicht verwendbar ist. Das HOFMANNsche Verf. führt zu einem lediglich aus NH_4Cl und Monomethylaminchlorhydrat bestehenden Prod., welches sich also für den genannten Zweck sehr gut eignet. Indessen erhält man aus 59 g Acetamid nicht 52,65 g Monomethylaminchlorhydrat, wie HOFMANN angibt, sondern nur 23,78 g = 35,22% der Theorie neben 26,68 g NH_4Cl ; 14,92% des N verschwinden bei der Rk., zum größten Teil in Form von gasförmigem N. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 428—30. [24/8.*]) DÜSTERBEHN.

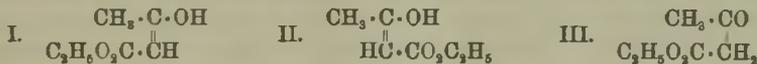
W. Tschelinzew, *Über die gegenseitige Umwandlung der Magnesium-Ammonium- und Magnesiumoxonium-Komplexverbindungen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 569—80. — C. 1908. I. 2018.) LUTZ.

S. Tanatar und E. Kurowski, *Über die Acetylacetonate der Metalle der II. Gruppe*. In Forts. der Arbeiten über das Atomgewicht des Berylliums haben die Vff. sich mit dem vergleichenden Studium der Berylliumsalze und der Salze der übrigen Metalle der

II. Gruppe befaßt. In der vorliegenden Arbeit sind die *Acetylacetonate* dargestellt und auf ihre Eigenschaften geprüft worden. Das Be-Salz ist bereits bekannt. Das *Magnesiumacetylacetonat*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{Mg}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, kann aus MgO und der alkoh. Lsg. von Acetylaceton dargestellt werden, weiße, in A. ll. Krystalle; das Mol.-Gew. wurde nach der Siedemethode in A. bestimmt. — Die *Calciumverb.*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{Ca}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus CaCO_3 und wss. Acetylaceton erhalten; in W. unl. Nadeln. — Das *Zinksalz*, $(\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{Zn}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, wird durch Erhitzen von ZnCO_3 mit überschüssigem wss. Acetylaceton erhalten. Nach einer anderen Methode löst man ZnO in einer Lsg. von Acetylaceton in Bzl. Seideglänzende Nadelchen vom F. 130° ; sie sind bei 350 mm Druck destillierbar und in Bzl., Aceton u. h. W. ll.; beim Kochen mit W. findet B. eines wl. basischen Salzes statt. — *Strontiumacetylacetonat* wird durch Einw. von SrCO_3 oder $\text{Sr}(\text{OH})_2$ auf wss. Acetylaceton erhalten; unl., weiße Täfelchen von der Formel $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{Sr}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — In ähnlicher Weise wird die *Bariumverb.*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{Ba}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten; in W. unl. Täfelchen. — *Cadmiumacetylacetonat*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{Cd}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, CdO , ist aus CdO und wss. Acetylaceton oder aus CdCl_2 u. dem Natriumacetylacetonat darstellbar; eine sogenannte Neutralverb. ist nicht zu gewinnen; weiße, in W. unl. amorphe M. — Die *Quecksilberverb.*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, wird aus Natriumacetylacetonat und HgCl_2 dargestellt; sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl., und das Hg wird durch KOH nicht gefällt, wohl aber durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Beim Vergleich dieser Verb. mit der Be-Verb. erweist sich, daß nur das Zinkacetylacetonat einige Ähnlichkeit mit ihr hat, nicht aber die übrigen Verb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 580—84. 3/7. [14/3. Odessa. Univ.-Lab.] LUTZ.

B. H. Mc Crea, *Die Isomerie des Acetessigesters*. Die beim *Acetessigester* zu beobachtenden Isomerieerscheinungen werden leicht verständlich, wenn man annimmt, daß derselbe in einer cis- (I.) und einer trans-Form (II.) aufzutreten vermag.



Die cis-Modifikation ist unbeständig und geht sofort in die Ketoform (III.) über. (Chem. News 98. 127. 11/9. Chesterfield.) HENLE.

S. Yoshimoto, *Über die Fällbarkeit von Zuckerarten durch Kupferhydroxyd*. Vf. untersuchte genauer das Verhalten von *Glucose*, *Lävulose*, *Galaktose*, *Rohrzucker*, *Maltose*, *Lactose*, *Raffinose*, *Arabinose* und *Xylose* gegen alkal. Kupferlsg. (vergl. E. SALKOWSKI, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 5. 220). Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge Zucker und Kupfersulfat mit einer wechselnden, gleichmäßig zunehmenden Menge von NaOH zusammengemischt, eine bestimmte Zeit hindurch geschüttelt und dann stehen gelassen. Nach einer bestimmten Zeit wurde durch ein trockenes Filter filtriert, der Zuckergehalt des Filtrates bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellen niedergelegt (cf. Original). Allen Versuchsreihen ist gemeinsam, daß die Zuckermenge im Filtrat ein Minimum aufweist, von dem aus sie nach beiden Seiten zunimmt. Bei keiner Zuckerart ist die im Filtrat vorhandene Zuckermenge immer genau proportional der zunehmenden Quantität Natron. Für den Traubenzucker ist die Fällbarkeit durch Kupferhydroxyd einer praktischen Anwendung fähig, für die anderen Zuckerarten erscheint sie weniger empfehlenswert. Für die Trennung verschiedener Zuckerarten wird man sie kaum verwenden können. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 425—45. 25/8. [4/7.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.) RONA.

E. Foudard, *Über die Eigenschaften der Stärke im Zusammenhang mit ihrer kolloidalen Form*. Vf. untersucht die physikalischen Eigenschaften der von ihm (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 285; C. 1908. I. 1264) dargestellten l. Stärke. Die kryoskopische Unters. ergab keinen osmotischen Druck. Eine Schätzung des Mol.-Gew. gibt als untere Grenze 15000. Die ultramikroskopische Prüfung zeigt in Gegensatz zu der Pseudolsg. der Stärke keine Auflösung in Kolloidalteilchen und keine BROWNSche Bewegung, sondern wie gewöhnliche Lsgg. ein gleichmäßig beschattetes Feld. Bei einer Filtration einer 5%ig. Stärkepseudolsg. durch verschiedene gehärtete Kollodiummembrane erhielt Vf. Filtrate mit schwankendem Stärkegehalt (1,518—2,365%). Einengen der Lsgg. im Vakuum bei 15° oder unter gewöhnlichem Druck bei 60° zerstört teilweise den Zustand der wahren Lsg., was daraus hervorgeht, daß nach Verdünnung der eingedampften Lsg. auf den ursprünglichen Betrag und erneuter Filtration durch Kollodiummembran der Stärkegehalt beträchtlich abgenommen hat. Läßt man solche Filtrate aseptisch stehen, so tritt erst Opaleszenz und später Gerinnung ein. SS. und Kälte beschleunigen, Basen und Wärme hemmen diesen meist umkehrbaren Vorgang. Die Messungen der Leitfähigkeit ergeben eine dauernde Zunahme von $73,4 \times 10^{-6}$ bis zu einem konstanten Maximum von $226,7 \times 10^{-6}$ während der Umwandlung, welche von einer sehr geringen Säuerung begleitet ist. Die dabei auftretenden, aus der Stärke selbst stammenden Ionen veranlassen die Gerinnung. Diese und die Leitfähigkeit bedingen sich wechselseitig, da die Koagulation des Kolloids von der elektrischen Ladung abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 978—81. [11/5.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 836—40. 20/7. Paris. Inst. PASTEUR.) LÖB.

A. Thiel, *Notiz betreffend die Stärke der zweiten Stufe von Phenolcarbon- und Phenolsulfosäuren*. Zu den Ausführungen OBERMILLERS (S. 865) bemerkt Vf., daß die Beeinflussung der Hydroxylgruppe durch ortho-meta-para gestellte Gruppen nach der Regel OSTWALDS auch bei den Phenolsulfosäuren bestätigt ist, da die Sulfogruppe das Hydroxyl nicht schwächt, sondern wie von H. ROEMER in seiner Dissertation (Münster 1907) gezeigt worden ist, wesentlich stärkt. (Ztschr. f. anorg. 59. 371—72. 28/8. [13/7.] Münster, Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation des Benzaldehyds und des Benzylalkohols in Gegenwart von Eisen*. XVII. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 489—91. — C. 1908. I. 2036.) LUTZ.

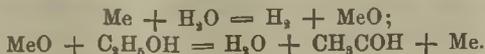
W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation von aromatischen Aminen und Chinolin in Gegenwart von Nickeloxyd*. XVIII. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 491—94. — C. 1908. I. 2027.) LUTZ.

W. Ipatjew, **W. Jakowlew** und **K. Rakitin**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation von Anthracen und Phenanthren in Gegenwart von Nickeloxyd*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 494—500. XIX. — C. 1908. II. 327.) LUTZ.

W. Ipatjew und **O. Philipow**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation aromatischer Äther, Ester und Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd*. XX. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 500—8. — C. 1908. II. 327.) LUTZ.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Über die Zersetzung von Alkoholen in Gegenwart von Metalloxyden*. XXI. Die

Hypothese, welche der Vf. hinsichtlich der katalytischen Einw. der Metalle u. ihrer Oxyde auf die Alkohole formuliert hat, kann auch zur Erklärung der Hydrogenisation und Dehydrogenisation organischer Verb. dienen. Das Wesen dieser Hypothese kann durch die Gleichungen ausgedrückt werden (vgl. S. 480):



Um weiteres Material für die Bestätigung dieser Ansicht beizubringen, hat der Vf. den Zerfall von *Isobutylalkohol* studiert, indem er Dämpfe desselben in Glasröhren über die verschiedensten Metalle und ihre Oxyde leitete. Als Katalysatoren wurden verwendet Cr, Cr₂O₃, Mn, MnO₂, Fe, Ni₂O₃, Cu, Cu₂O, Zn, ZnO, SnO₂, W, UO₃, Ag, Ag₂O. Die Resultate der Verss. sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. Im wesentlichen ist folgendes zu bemerken: 1. Wenn ein Metall als Katalysator des Aldehydzerfalles von Alkoholen erscheint, so haben seine Oxyde in der Regel die gleiche Eigenschaft. Die katalytische Zers. des Alkohols ist durch die Einw. des W. und Metalloxyds zu erklären. — 2. Die katalytische Einw. der Metalle u. ihrer Oxyde hängt von ihrer Stellung im periodischen System ab. Man kann in bezug auf die Neigung zur katalytischen Zers. (Aldehydbildung) der Alkohole die folgende Reihe bilden: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Zink ist demnach der beste Katalysator. Auch frisch reduziert Cu wirkt günstig, verliert aber seine katalytischen Eigenschaften schnell. — 3. Für die Begünstigung des weiteren Zerfalles der Aldehyde in CO u. gesättigten KW-stoff kann man die Reihenfolge Mn, Fe, Co, Ni aufstellen. Mn befördert diesen Zerfall gar nicht, Cu u. Zn sehr wenig, Ni schon bedeutend. — 4. Metalle und Metalloxyde von großem At.-, bezw. Mol.-Gew. rufen einen zweifachen Zerfall der Alkohole hervor: in Aldehyde und in Äthylen-KW-stoffe (vgl. W und UO₃). Eine weitere Zers. des einmal entstandenen Aldehyds kann für UO₃, W, SnO₂ nicht beobachtet werden.

Gegenüber SENDRENS hebt der Vf. aufs neue hervor, daß Tonerde u. Kaolin die bequemsten und besten Kontaksubstanzen zur Darst. von Äthylen-KW-stoffen aus Alkoholen sind. Roter Phosphor wirkt zwar auch beschleunigend auf diese Rk. ein, doch sind die erhaltenen Prodd. häufig sehr wenig einheitlicher Natur. So erhält man aus Isobutylalkohol in Ggw. von Tonerde nur Isobutylene, in Ggw. von rotem P aber ein Butylengemisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 508—13. 15/6. [5/3.] St. Petersburg. MICH. Artill.-Akad.) LUTZ.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Über die katalytische Zersetzung der Säuren.* XXII. Unter dem Einfluß von Katalysatoren erleidet *Essigsäure* einen zweifachen Zerfall — die Keton- und die Wasserstoffz. Die angewandte Temp. war 530—570°. Es wurde mit den folgenden Katalysatoren gearbeitet: Zn, Fe; Al₂O₃, NaOH, ZnO; ZnCO₃, BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃. Die Resultate, in einer Tabelle geordnet, dienen aufs neue als Bestätigung der Ansicht des Vfs., daß zwischen den chemischen Eigenschaften des Katalysators und seiner Einw. auf die organische Verb. ein sichtbarer Zusammenhang existieren muß. — Am günstigsten geht der Ketonzerfall vor sich (bis zu 75%), wobei Keton, W. und CO₂ entstehen: 2CH₃COOH = H₂O + CO₂ + CH₃·CO·CH₃. Die Ketone können im Entstehungsmoment weiter in CO, gesättigte und ungesättigte KW-stoffe zerfallen. Die besten Katalysatoren für den Ketonzerfall sind Ba-, Sr-, Ca- und Zinkcarbonat; ferner ZnO und Zn. — Man hat sich die Wirksamkeit der Katalysatoren derart vorzustellen, daß CO₂ und Acetat bei der Einw. von Eg. auf Carbonate entstehen. Das Acetat zerfällt dann weiter in Aceton und Carbonat. Metallisches Zn bedeckt sich vorher mit einer dünnen ZnO-Schicht. — Fe wirkt in anderer Weise zersetzend auf die S. — Entzieht also eines der angeführten Car-

bonate oder Prodd., welche intermediär Carbonate liefern können, aus 2 Molekülen 1 Molekül CO_2 , so erhält man andererseits mit den energischer wirkenden Alkalien die Abspaltung von 1 Molekül CO_2 aus jedem Säuremolekül, d. h. die sogenannte Methanzers. der SS. Wenn man anstatt NaOH Na_2CO_3 benutzt, so entsteht bereits Aceton in größerer M. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 514—18. 15/6. [14/3.] St. Petersburg. MICH.-Artill. Akad.) Lutz.

J. F. Eijkman, *Synthese einiger aromatischer Säuren*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Chemisch Weekblad 1. 421; 2. 229; 4. 727; C. 1904. I. 1416; 1905. I. 1388; 1907. II. 2045) wurde das Verhalten von Benzol und Toluol gegenüber gewissen ungesättigten und halogensubstituierten SS. in Ggw. von AlCl_3 studiert, wobei in einigen Fällen Additionsprodd. erhalten wurden, wogegen in anderen Fällen keine Rk. eintrat. — Durch vierwöchentliche Behandlung von Crotonsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, mit Benzol und AlCl_3 bei 30—40° erhält man β -Phenylbuttersäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, monokline (VAN KLOOSTER) Krystalle aus PAe., $a:b:c = 1,22:1:1,08$, $\beta = 90^\circ 52'$; F. 37—38°, Kp._3 140—145°, D_{20}^{20} 1,0202, n_D^{20} = 1,48923. — Amid, farblose Nadeln, F. 106—107°; Löslichkeit in Bzl. 0,52% bei 14,5°. — Anilid, F. 136—137°. — Aus Toluol und Crotonsäure war ein Additionsprod. nicht zu gewinnen. — Δ^1 -Isopentensäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, reagiert mit Benzol und AlCl_3 unter B. von Phenylisopropyllessigsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus PAe., F. 58—59°, D_{20}^{20} 1,0175, n_D^{20} = 1,49405. — Amid, F. 68°; Anilid, F. 121°. — Nitroderivat (durch schwaches Erwärmen mit 75%ig. HNO_3 zu gewinnen), Krystalle aus A., F. 175°. — Die mit Phenylisopropyllessigsäure isomere δ -Phenylvaleriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, wurde zum Vergleich ebenfalls dargestellt, und zwar durch Erhitzen von Δ^2 -Phenylpentensäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, mit HJ, rotem P u. Eg. auf 170—180°; sie schm. nach dem Umkrystallisieren aus PAe. gleichfalls bei 59°; ihr Amid zeigt jedoch F. 104—105°, ihr Anilid F. 85—86°. — Toluol kondensiert sich mit Δ^1 -Isopentensäure in Ggw. von AlCl_3 zu einer Tolylisopentensäure vom Kp._{21} 178°.

Aus Tiglinsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Benzol u. AlCl_3 erhält man α,β -Dimethyl- β -phenylpropionsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 132°. — Phenylbromessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, reagiert mit Bzl. und AlCl_3 unter B. von Diphenyllessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 148—149°. — Zimtsäure, Benzol und AlCl_3 ergeben β,β -Diphenylpropionsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus sd. Bzl., F. 154—155°. — Amid, Blättchen aus Bzl., F. 125—126°; Anilid, Krystalle aus A., F. 177—178°. — β,β -Phenylbrompropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, liefert, mit Benzol und AlCl_3 behandelt, ebenfalls β,β -Diphenylpropionsäure. — Durch Kondensation von Atropasäure, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, mit Benzol u. AlCl_3 erhält man α,α -Diphenylpropionsäure, $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus Bzl., F. 173—174°; β -Methylatropasäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, zeigt dagegen Benzol u. AlCl_3 gegenüber keinerlei Reaktionsfähigkeit. — α -Methylzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, verbindet sich mit Benzol in Ggw. von AlCl_3 zu α -Methyl- β,β -diphenylpropionsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus Bzl. vom F. 161°, die bei der Oxydation mit KMnO_4 Benzophenon liefern. — Amid, F. 123°; Anilid, F. 181°. — Methyl ester, Krystalle aus PAe., F. 84—85°. — Aus α -Äthylzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entsteht bei Einw. von Benzol und AlCl_3 α -Äthyl- β,β -diphenylpropionsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus sd. Bzl., F. 167—168°. — Amid, F. 150°; Anilid, F. 211°. — Die aus phenyllessigsäurem Na u. Benzaldehyd (H. G. WINTER) zu gewinnende α -Phenylzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 172°, reagiert mit Benzol u. AlCl_3 unter B. von α,β,β -Triphenylpropionsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Nadeln aus A., F. 222—223°. — Äthylester, Blättchen aus A., F. 122—123°.

α -Chlorpropionsäure, α -Brombuttersäure, α -Bromisovaleriansäure, α -Bromstearinsäure, β -Jodpropionsäure, β -Chlorpropionsäure und α -Chlorcrotonsäure erwiesen sich Benzol und AlCl_3 gegenüber als nicht reaktionsfähig. Die Annahme, daß die Addition aromatischer KW-stoffe an ungesättigte SS. u. Lactone bei Ggw. von AlCl_3 auf einer primären B. von HCl-Additionsprodd. beruhe, kann daher als befriedigende Erklärung der Rk. nicht mehr betrachtet werden. (Chemisch Weekblad 5. 655—66. 29/8. Groningen. Chem. Univ.-Lab.)
HENLE.

H. Cousin und H. Hérissé, *Oxydation des Isoeugenols. Über das Dehydroisoeugenol.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 193—99. 1/9. — C. 1908. II. 868.)
DÜSTERBEHN.

L. Francesconi und G. Cusmano, *Über die gefärbten Halogenhydrine ungesättigter Ketone der aromatischen Reihe.* Zur Unters. gelangten Derivate folgender zum Teil bisher unbekannter Ketone, a) *Vanillalacetone*, $(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$ (vgl. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3492). B. Aus 25 g Vanillin in 100 ccm Aceton durch 70 ccm 10%ig. NaOH. Gelbe Nadelchen (aus A. + W.), F. 129 bis 130°. b) *Methylvanillalacetone*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$. B. a) Aus 5 g *Methylvanillin*, lange Nadeln, F. 42—43°, Kp. 280° (zu seiner Darst. wurde eine w. Lsg. von 25 g Vanillin in 70 ccm 10%ig. NaOH mit 16,8 ccm Dimethylsulfat versetzt), 15 ccm Aceton, 15 ccm W. u. 10 ccm 10%ig. NaOH. — b) Durch Methylierung des Vanillalacetons. Gelbe Nadelchen (aus Essigester), F. 168°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl. — c) *Benzalaceton*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}:\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ (vgl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 614). B. Aus äquimolekularen Mengen von Benzalacetone und Zimtaldehyd in A. durch wenige Tropfen 10%ig. NaOH. Gelbe Nadelchen (aus Essigester), F. 109—110°. — d) *Anisalacetone*, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}:\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$. B. Je 1 Mol. Anisaldehyd und Cinnamalacetone in A. werden zu 10%ig. NaOH (1 ccm für je 1 g Aldehyd) gefügt. Hellgelbe Krystalle, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3$ (aus Ä. + Essigester), F. 138°, zl. in Chlf. und Bzl., wl. in A., Methylalkohol, Ä., CCl_4 und Lg. — e) *Piperonalacetone*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}:\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$. B. Wie d) in fast quantitativer Ausbeute. Hellgelbe Kryställchen (aus Essigester), $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. 127°, zl. in Chlf. und Essigester, wl. in A. und Ä., noch weniger l. in Lg. Die gelbe, alkoh. Lsg. wird durch Alkali rötlich u. nimmt eine grüne Fluorescenz an. — f) *Methylvanillalacetone*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}:\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$. B. aus den alkoh. Lsgg. von Aldehyd und Keton durch NaOH. Hellgelbe Blättchen (aus Ä.), F. 110°. — g) *Salicylalacetone*, $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}:\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ (?). B. In geringer Menge aus Salicylaldehyd in wenig mehr als der ber. Menge 10%ig. NaOH mittels einer alkoh. Lsg. von Cinnamalacetone. Hellgelbe Blättchen (aus den Mutterlaugen durch Chlf.), F. 163°, l. in Alkalien unter Rotfärbung. — h) *Vanillalacetone*, $(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}:\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ (?). B. In geringer Menge wie g). Hellgelbe M., sich mit Alkali rot färbend.

Einwirkung von Brom auf ungesättigte Ketone mit 3 Doppelbindungen $\text{RCH}:\text{CHCOCH}:\text{CHCH}:\text{CHR}$. Statt der erwarteten 2 Di- u. Tetrahalogenderivate wurde nur je ein Di- u. Tetraederivat erhalten. Während die oben beschriebenen Ketone sich mit konz. H_2SO_4 verschieden färben (CLAISENISCHE Rk.), zeigen die farblosen Tetrabromverbb. und Dibromhydrate der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons diese Eigenschaft nicht mehr im Gegensatz zu den Dibromderivaten und den Monobromhydraten. Die Färbungen treten daher nur bei Ggw. von Äthylenbindungen und nach Darlegungen der Vff. nur dann auf, wenn diese Bindungen ein konjugiertes System mit der Doppelbindung des Carbonyls bilden. Aus dem Ausbleiben der Farbenrk. mit H_2SO_4 läßt sich wenigstens für die erhaltenen Tetrabromverbb. von den zwei möglichen Formeln die Konstitution

$\text{RCHBr}\cdot\text{CHBrCOCHBrCH}:\text{CHCHBrR}$, folgern. Erhalten wurde: *Dibromanisal-cinnamalaceton*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$. B. Aus einer Lsg. von 1 g Keton in trockenem Chlf. durch 0,54 g Brom in Chlf. Ganz kleine, farblose Prismen, F. 135—136°, dann sich zers., wl. in w. Bzl. unter Rotfärbung; verändert sich nicht mit trockenem HCl; l. in konz. H_2SO_4 unter schwacher Rotfärbung, die mit der Zeit unter Abscheidung eines rötlichen Nd. verschwindet. — Die entsprechende *Tetrabromverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_4$ wird aus 1,5 g Aceton in Chlf. durch 1,62 g Br in Chlf. gewonnen. Weiße, kleine Nadelchen, F. 146—147° unter Zers., mit konz. H_2SO_4 sich zunächst nicht färbend, erst nach einiger Zeit violett werdend. Aus den Mutterlaugen ließen sich noch geringe Mengen einer Verb., bezw. eines Gemisches, F. 131—133°, l. in H_2SO_4 unter Rotfärbung, abscheiden. Schließlich wurde noch die *Hexabromverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_6$ aus Chlf.-Lsgg. des Ketons (1 Mol.) und Broms (6 Atome) erhalten. Weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus Ä.), F. 144°, neben einer nicht näher untersuchten Verb., violettes Pulver (aus Chlf.), F. 172,5°. Die Hexabromverb. löst sich in konz. H_2SO_4 ohne Färbung, erst allmählich tritt Violettfärbung ein, die sich entfärbt unter Abscheidung eines bläulichen Nd. — *Dibrompiperonalcinnamalaceton*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$. B. Aus Chlf.-Lsgg. von 0,78 g Br und 1,5 g Aceton. Gelbliche Kryställchen (aus Chlf.), F. 149—150°, l. nach langem Kochen in Bzl., wl. in Essigester, l. in H_2SO_4 mit starker Färbung, beständig gegen HCl-Gas. Die entsprechende *Tetrabromverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_4$, bildet ein weißes, am Licht sich rötendes Pulver, F. 147—148°, wl. in organischen Solvenzien; bei der Darst. der *Hexabromverb.* (?) wurde ein nicht analysiertes, weißviolettes Krystallpulver, F. 157°, erhalten, daneben eine gelbe, am Licht sich rötende Verb., F. gegen 70°, bei höherer Temp. sich zers., wahrscheinlich eine ungesättigte, aus dem Hexabromprod. durch Abspaltung von 2HBr entstandene Verb.

Zum Studium der Einw. von HCl wurde in einem U-Rohr auf 0,5—1 g des gut getrockneten, gepulverten Ketons HCl-Gas bis zur Gewichtskonstanz einwirken gelassen. — *Benzalaceton*, l. in H_2SO_4 unter schwacher Gelbfärbung, nimmt bei 18° 1 Mol. HCl auf unter B. von $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}\cdot\text{HCl}$, das sich mit W. leicht entfärbt und Benzalaceton zurückbildet; bei -18° werden $1\frac{1}{2}$ Mol. HCl aufgenommen unter B. eines rotbraunen Öles, das sich mit W. ebenfalls entfärbt unter B. des Ketons. — *Salicylaceton*, am Licht sich rötend, l. in konz. H_2SO_4 zunächst mit Gelbfärbung, die am Licht in eine rotviolette übergeht, gibt bei 18° mit HCl-Gas ein Chlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\cdot\text{HCl}$, dunkelrotes Öl, das mit W. erstarrt unter Beibehaltung der Violettfärbung, die auch die Lsgg. in A., Bzl. u. Chlf. zeigen. Bei -18° wird auch nur 1 Mol. HCl absorbiert. — *Anisalaceton* gibt bei 18° das Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\cdot\text{HCl}$, das mit W. unter Entfärbung zum Teil das Keton unverändert zurückbildet, zum Teil aber ein gelbliches Prod., F. 130°, liefert. Bei -18° entsteht das Dichlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}$, gelbes Pulver, mit W. sich zers. unter Rückbildung des Ketons. — *Vanillalacetons*, l. in H_2SO_4 zu einer hellgelben Lsg., bildet bei 18° das Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\cdot\text{HCl}$, langsam an der Luft, rasch mit W. sich zers. unter B. des Ketons, l. in Chlf. mit Rotfärbung. — *Methylvanillalaceton* absorbiert $1\frac{1}{2}$ Mol. HCl. — *Cinnamalaceton* bildet ein Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}\cdot\text{HCl}$; gibt in Chlf. eine violettrote Lsg., die durch W. entfärbt wird. — *Benzalpiperonalaceton*, l. in H_2SO_4 mit Rotfärbung, absorbiert 2 Mol. HCl unter B. von $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}$; W. spaltet HCl ab. Ebenso verhält sich *Benzalcinnamalaceton*, l. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung; die Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}\cdot 2\text{HCl}$, sll. in Chlf. zu einer roten Lsg., liefert mit W. das Keton zurück. — *Anisalcinnamalaceton* gibt das Chlorhydrat $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}$, an der Luft u. mit W. das Keton zurückbildend; die Lsg. des Chlorhydrats in Chlf. ist dunkelrot mit Fluorescenz. Bei -18° werden fast 3 Mol. HCl addiert unter B. eines dunkelgrauen Pulvers, mit W. sich zers. — *Piperonalcinnamalaceton*, l. in H_2SO_4 unter Violettfärbung, gibt die Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}$, F. 97° unter Zers., l. in Chlf. zu einer roten Lsg. mit Fluorescenz, die mit W. sofort entfärbt wird. — In einer

Tabelle stellen Vff. die von ihnen und von VORLÄNDER und Mitarbeitern untersuchten Ketone hinsichtlich ihres Verhaltens gegen HCl zusammen, wobei sich ergibt, daß unter denselben Bedingungen bei gewöhnlicher Temp. so viele Moleküle HCl addiert werden, wie Doppelbindungen in α, β -Stellung sind. Vff. verbreiten sich noch über die beiden Reihen von Verbb., die bei Einw. von Wasserstoffsäuren auf ungesättigte, aromatische Ketone entstehen, und von denen die eine beständig und farblos, die andere unbeständig u. gefärbt ist; die Isomerie ist dem Verhältnis zwischen den beiden Addenden zuzuschreiben, welche die Verb. bilden. In den farblosen Verbb. sättigen die Wasserstoffsäuren die Doppelbindungen, doch muß wegen der Konstitution dieser Isomeren auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. 38. II. 70—97. 23/7. [10.3.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. Padoa und U. Fabris, *Über die Gleichgewichte der Hydrogenation*. Aus früheren (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 111; C. 1908. I. 1395) und den im folgenden mitgeteilten Unters. ziehen Vff. folgende Schlüsse: 1. *Mono- u. polycyclische hydrierte KW-stoffe* werden bei der Dehydrogenation durch Nickel mehr oder weniger unter B. gasförmiger KW-stoffe angegriffen. Bildet ein KW-stoff mehrere Hydrierungsprodd., so werden von diesen die höher hydrierten in stärkerem Maße angegriffen. So wird *Cyclohexan* mehr angegriffen als *Benzol*; von den untersuchten KW-stoffen wurden nur das *Tetra-* und das *Dihydrophenanthren* selbst unter Druck und das *Tetrahydronaphthalin* bei gewöhnlichem Druck nicht angegriffen. — 2. Der Druck ist von Einfluß auf die zerstörende Wrkg. des Nickels, meist beförderte der Druck, der nicht über 10 Atmosphären gesteigert wurde, die Angreifbarkeit. Im Falle des Tetrahydronaphthalins beobachtet man bei gewöhnlichem Druck Abspaltung von reinem H, bei einem Druck von etwa 3 Atmosphären B. gasförmiger KW-stoffe. — 3. Liefert ein KW-stoff mehrere Hydrierungsprodd., so kann jedes einzelne derselben wohl aus dem höchst hydrierten KW-stoff durch Ni bei einer bestimmten Temp. erhalten werden. Aber eine allmähliche Abspaltung des H läßt sich nicht durchführen. Fast immer beginnt die H-Abspaltung bei meist höherer Temp. als die ist, bei der das umgekehrte Phänomen stattfindet. Jedenfalls sind unter gewöhnlichem Druck Hydrogenation und Dehydrogenation zwei verschiedene Prozesse; in den meisten Fällen kann das Nickel beide hervorrufen, aber auf einzelne Verbb. wirkt dieser Katalysator nur in einem Sinne. Bei Druckerhöhung nähern sich die beiden Temperaturgrenzen — höchste Temp., bei der die Hydrogenation möglich ist, und niedrigste Temp., bei der der umgekehrte Prozeß stattfinden kann —, unter Druck können beide Prozesse gleichzeitig eintreten und der Vorgang ein Gleichgewicht annehmen, das Vff. näher zu erforschen gedenken.

Experimenteller Teil. I. Phenanthren. Entgegen SCHMIDT u. MEZGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4240; C. 1907. II. 1845) liefert *Phenanthren* bei 200° im Schiffchen mit H und Ni *Dihydro-* und *Tetrahydrophenanthren*, bei 175—200° nur die Tetrahydroverb. (*Pikrat* 102—107°) und bei 175° *Dodekahydrophenanthren*, Kp. 270—275°. Letzteres ergab umgekehrt bei 220° Phenanthren neben H und KW-stoffen in langsamer, aber vollständiger Rk. *Hexahydrophenanthren* lieferte mit Ni bei 220° β -Tetrahydrophenanthren, die Tetrahydroverb. bei 200° Phenanthren. Im geschlossenen Rohr (vgl. PADOA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 818; C. 1907. II. 463) ergab *Dodekahydrophenanthren* bei 280° Phenanthren, die Tetrahydroverb. dagegen bei 330° Dihydrophenanthren. — II. Naphthalin. Die *Dehydroverb.* liefert bei 250° Naphthalin, unter Druck (etwa 2 Atmosphären) entstanden bei derselben Temp. gasförmige KW-stoffe, bei 300° fand sich daneben noch Naphthalin. Auch beim *Tetrahydronaphthalin* verhinderte Drucksteigerung die H-Abspaltung, z. B. bei 250° bildeten sich gasförmige KW-stoffe und wahr-

scheinlich Bzl. und Homologe. — III. Dekahydrofluoren liefert bei 300° mit Ni im offenen Rohr nur H, im geschlossenen Rohr gasförmige KW-stoffe. — IV. Tetrahydrobenzol wird bei 250° weniger angegriffen als z. B. Cyclohexan; unter Druck entstand bei 275° hauptsächlich *Methan*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 125—32. 2/8. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. Freylon, *Versuch zur Spaltung racemischer Amine mit Hilfe der Camphorsäuren*. Es war zu erwarten, daß es gelingen würde, durch Vereinigung einer rac. Base mit einer opt.-akt. S. (Camphersäure) zu Verb. zu gelangen, welche leicht zu trennen seien und bei der Verseifung die aktiven Modifikationen des Amins liefern würden. Wider Erwarten gelang eine solche Trennung nur bei dem Kondensationsprod. von α -Phenyläthylamin mit Camphersäureanhydrid und auch hier nur schwer. Zur Darst. des α -Phenyläthylamins wurden nach LEUCKART 10 g Acetophenon 6 Stdn. mit 20 g Ammoniumformiat im Ölbad auf 180—190° erhitzt, wobei 7 g der Formylverb., Kp.₁₈ 180—185°, erhalten wurden. Durch Kondensation der Base mit Camphersäureanhydrid entstand ein zäbflüssiges, in Ä. ll. Produkt, welches durch mühsames Fraktionieren aus Bzl. u. A. in zwei opt.-akt. Camphorsäuren, COOH·C₈H₁₄·CO·NH·CH(C₆H₅)(CH₃), prächtige Krystalle vom F. 161—162° (Hg-Bad), $[\alpha]_D^{20} = +64,92$ (0,6969 g, gel. in 9,3764 g absol. A.), bzw. $-50,52$ (0,7292 g, gel. in 9,8259 g absol. A.), getrennt werden konnte. Die Verseifung durch sd. 30%ig. HCl konnte wegen Mangel an Material nur mit dem rechtsdrehenden Prod. ausgeführt werden und lieferte ein Amin vom Kp.₁₅ 81°, dessen Chlorhydrat, Krystalle aus Ä., F. 159—160°, nach rechts drehte. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 140—44. Sept.) DÜSTERBEHN.

J. Brandl, *Über Sapotoxin und Saponin von Agrostemma Githago*. 2. Mitteilung. Mit **E. Mayr**. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 245; C. 1906. I. 1350.) Rohsapotoxin wurde in W. gel. mit Bleiacetat versetzt, der Nd. mit H₂S zers. nach Zusatz von A. die Lsg. filtriert, fast ganz eingedampft, mit 4 Tln. abs. A. gefällt. Das Saponin (6—7% des Rohsapotoxins), vom Vf. *Agrostemmasäure* genannt, löst sich farblos in W., von saurer Rk., ist frei von Gerbsäure, mit Bleiacetat weißliche Fällung, mit viel Barytwasser weißer Nd. Konz. H₂SO₄ löst sie mit gelber, allmählich in Rot übergehender Farbe, HNO₃ mit gelbroter; NH₃ und Eisenchlorid geben in ihrer wss. Lsg. gelbe Farbe. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., nicht FEHLINGSche Lsg. Zus. 0,13 u. 0,22% Asche, C 54,29 u. 54,37%, H 7,27 u. 7,62%. Mol.-Gew. 2768, 2660, 2328. Bei der Spaltung mit verd. H₂SO₄ entsteht wie bei der Spaltung von Agrostemma-Sapotoxin an rohem Saponin 38,1% der angewandten Säure. Im wss. Filtrat davon wurde gefunden an Glucose berechnet 50,67%. Was die Zuckerarten, die bei der Spaltung der Saponine entstehen, anlangt, so sind Glucose und Galaktose, wahrscheinlich auch Arabinose, im Spaltungszucker vorhanden. — *Sapogeninester-Kaliumsalz*, C₃₈H₅₅O₁₀K (Mol.-Gew. 686). — Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Sapogeninester-Kaliumsalz ließ sich ein kristallinisches Monomethylsaponin, ein Di- und Hexamethylsaponin (diese nicht kristallisiert) darstellen. Ebenso aus Sapogeninkalium ein Mono-, Di- u. ein Hexamethylsaponin. — *Monomethylsaponin*, wl. in Ä., aus 50%ig. A. Stäbchen. Bei 160° Sinterung, über 170° Gasentw. Zus. C₃₆H₅₃O₁₀. — *Dimethylsaponin*, C₃₇H₅₃O₁₀, kein bestimmter F., über 135° Gasentw. — *Hexamethylsaponin*, C₄₁H₆₃O₁₀, l. in Ä., sintert gegen 140°, gegen 150° Gasentw. — Durch Zusammenschmelzen mit KOH gelang es, das Saponin zu einer kristallinischen S. abzubauen, die auch im Hundekot nach Saponinfütterung aufgefunden wurde. Zus. C₃₀H₄₆O₄. Aus absol. A. Nadeln, aus verd. A. rhombische Krystalle, in allen organischen Lösungsmitteln unl. oder wl., bei 290° noch nicht geschmolzen. Der *Dimethylester* aus verd. A.

oder Methylalkohol schöne Nadeln, F. 231–232°, Zus. $C_8H_{10}O_4$ (Mol. 486). — Der Agrostemmasäure kommen die gleichen Wrkgg. wie dem Agrostemmasapotoxin zu. Sie bewirkt in einer Verdünnung von 1:10000 innerhalb 2 Min. Hämolyse, tötet nach intravenöser Injektion von 15 mg pro kg Kaninchen, subcutan eingeführt von 30–50 mg pro kg Meerschweinchen unter den gleichen Erscheinungen wie das Agrostemmasapotoxin. Über Wrkgg. des Kornrademehls u. der Agrostemmasaponin-substanzen bei Einführung in den Magen von Hühnern, Tauben, Hund cf. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 245–68. 24. 8. München. Pharmakol. Inst. d. K. Tierärztl. Hochschule.)

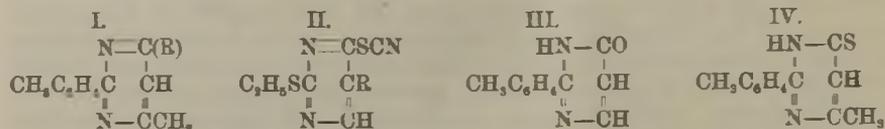
RONA.

Treat B. Johnson und Walter F. Storey, *Untersuchungen über Pyrimidine: Die Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf einige Imidchloride*. 35. Mitteilung. WHEELER und BRISTOL (Amer. Chem. Journ. 33. 448; C. 1905. I. 1711) haben gezeigt, daß bei Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf die Imidchloride 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin, 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin und 2-Äthylmercapto-5-brom-6-chlorpyrimidin unter gewissen Bedingungen Isothiocyanate gebildet werden, haben aber nicht nachgewiesen, daß dabei intermediär Thiocyanate entstehen. Zum ersten Mal haben JOHNSON und MC COLLUM (Amer. Chem. Journ. 36. 136; C. 1906. II. 1063) vom 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin ausgehend die molekulare Umlagerung eines Thiocyanats in das Isothiocyanat beschrieben. Die vorliegende Abhandlung betrifft die *Einw. von KCNS auf 2-p-Toluidino-6-chlorpyrimidin, 2-o-Toluidino-6-chlorpyrimidin und 2-p-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin*. Die Einw. von KCNS auf die von WHEELER u. BRISTOL benutzten Imidchloride wurde von neuem untersucht. Zur Darst. von 2-p- u. 2-o-Toluidino-6-chlorpyrimidin wurde 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin durch Erwärmen mit p-, bezw. o-Toluidin in die entsprechenden 2-Toluidino-6-oxypyrimidine übergeführt und diese mit $POCl_3$ oder PCl_5 behandelt. Die Toluidino-6-chlorpyrimidine sind im Gegensatz zu der entsprechenden 2-Äthylmercaptoverb. beim Kochen mit A. beständig. Mit KCNS reagieren sie unter normalen Bedingungen nicht; denn bei 7-stdg. Kochen mit KCNS in A. oder Aceton bleiben sie unverändert. Dagegen reagiert 2-p-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin, das durch Einw. von PCl_5 auf 2-p-Tolyl-4-methyl-6-oxypyrimidin (GLOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2658) erhalten wurde, glatt mit KCNS u. gibt in guter Ausbeute das entsprechende 6-Thiocyanat (I., R = SCN). Dieses Thiocyanat ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig u. gibt mit Thiobenzoesäure in quantitativer Ausbeute 2-p-Tolyl-4-methyl-6-thiopyrimidin (IV.). Beim Erhitzen über den F. wird das Thiocyanat in ein Gemisch des Isothiocyanats (I., R = NCS) mit einer scheinbar polymeren Form desselben (F. 204°) umgewandelt. Das Isothiocyanat reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit wss. NH_3 unter B. des 6-Thioharnstoffs (I., R = $NHCSNH_2$).

WHEELER u. BRISTOL (l. c.) erhielten bei 3–15-stdg. Digerieren der oben angegebenen Imidchloride mit KCNS in Toluol oder A. die entsprechenden Isothiocyanate. Vff. fanden, daß die Thiocyanate (II., R = H, CH_3 , Br) in praktisch quantitativen Ausbeuten isoliert werden können, wenn man die Digestionsdauer auf 20–60 Min. beschränkt. Diese Thiocyanate sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig und können unverändert aus A. umkristallisiert werden. Beim Erhitzen über den F., oder bei längerem Digerieren mit A. lagern sie sich glatt in die Isothiocyanate um. Im letzteren Falle reagieren die Isothiocyanate mit dem A. und geben die entsprechenden 6-Thiourethanpyrimidine.

Experimentelles. Mit E. V. Mc Collum. 2-Äthylmercapto-6-thiocyanpyrimidin, $C_7H_7N_2S_2$ (II., R = H). Eine Lsg. von 3,9 g KCNS in 40 ccm 95%igem A. versetzt man mit 7 g 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin, erwärmt 20 Minuten lang auf dem Dampfbade u. filtriert vom unl. KCl ab. Aggregate rechtwinkliger Prismen

(aus A.), F. 82° ohne Aufbrausen. Ist unl. in Alkali und reagiert mit NH_3 oder Anilin bei 100° nicht. Sl. in Aceton. Aus den alkoh. Mutterlaugen kann 2-Äthylmercapto-6-thioäthylurethanyrimidin (WHEELER und BRISTOL, l. c.) isoliert werden. Quantitativ erhält man das Thiocyanpyrimidin aus dem 6-Chlorpyrimidin durch Kochen mit KCNS in Aceton. Aus dem Thiocyanpyrimidin entsteht bei 4–5-stdg. Erhitzen auf 80–90° oder beim Destillieren 2-Äthylmercapto-6-isothiocyanpyrimidin. Nicht kristallisierendes Öl, Kp.₄₅ 200–205°, aus dem sich beim Stehen langsam eine gelbe, kristallinische Verb., F. 175–177°, ausscheidet. Letztere reagiert mit NH_3 nicht und stellt wahrscheinlich eine polymere Form des Isothiocyanats, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_6\text{S}_2)_x$, dar. Das ölige Isothiocyanat selbst reagiert sofort mit wss. NH_3 unter B. von 2-Äthylmercapto-6-thioharnstoffpyrimidin, F. 214° (vgl. WHEELER und BRISTOL, l. c.).



2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiocyanpyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ (II., R = CH_3). B. 5 g 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin und 3,5 g trockenes KCNS kocht man 1 Stde. lang mit 25 ccm absol. A., verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt noch vorhandenes KCl durch Verreiben mit k. W., extrahiert mit Ä., behandelt das Ätherextrakt mit 10%iger NaOH und kristallisiert den unl. Anteil aus 95%igem A. Gut entwickelte Prismen, F. 95° ohne Aufbrausen. Aus der alkal. Lsg. scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiourethanyrimidin (WHEELER und BRISTOL, l. c.) als bald erstarrendes Öl aus. Gedrungene Prismen (aus 95%ig. A.), F. 90°. Ein Gemisch der beiden Verbb. schm. bei 89–90°. Das Thiocyanat reagiert mit NH_3 oder Anilin nicht, löst sich aber in k. Essigsäure ohne merkbare Wärmeentw. unter B. einer in Alkali l. Verb., F. 179–180°, die wahrscheinlich 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiopyrimidin darstellt. — 2-Äthylmercapto-5-brom-6-thiocyanpyrimidin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{S}_2\text{Br}$ (II., R = Br). B. 5 g 2-Äthylmercapto-5-brom-6-chlorpyrimidin kocht man mit 2,5 g KCNS 20 Min. lang in 50 ccm 95%ig. A. und filtriert die h. Leg. Prismen, F. 81–82°, sl. in Aceton, Lg., w. A., Bzl. unl. in NaOH. NH_3 wirkt beim Erwärmen nicht ein. Bei Einw. von Thioessig- oder Thiobenzoessäure entsteht 2-Äthylmercapto-5-brom-6-thiopyrimidin (WHEELER u. BRISTOL, l. c.), F. 198° unter geringem Aufbrausen. Bei 2-stdg. Erwärmen auf 150–160° lagert sich das Thiocyanat um. Das entstandene Isothiocyanat, F. 75 bis 80°, reagiert sofort mit NH_3 unter B. von 2-Äthylmercapto-5-brom-6-thioharnstoffpyrimidin, F. 219–220° (WHEELER und BRISTOL, l. c.).

2-o-Toluidino-6-oxypyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ (III), entsteht aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin bei dreitägigem Erwärmen mit der äquimolekularen Menge o-Toluidin. Prismen (aus A. oder Essigsäure), F. 219–220°, wl. in A., l. in Alkali. Wird es mit POCl_3 erwärmt bis die HCl-Entw. aufhört, so entsteht 2-o-Toluidino-6-chlorpyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}$, mkr. Krystalle (aus A.), F. 78°. NH_3 wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das 6-Chlorpyrimidin nicht ein, dagegen wird bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140–150° quantitativ 2-o-Toluidino-6-aminopyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4$, gebildet. Aggregate kleiner Prismen (aus verd. A.), F. 124°, sl. in A. Bei 6-stdg. Kochen mit der äquimolekularen Menge Anilin in Bzl. geht das 6-Chlorpyrimidin in 2-o-Toluidino-6-anilinopyrimidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (hexagonale Prismen aus verd. A., F. 128°), über. Hydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$, schlanke Nadeln (aus verd. HCl), F. 126°. — 2-p-Toluidino-6-oxypyrimidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2$, entsteht analog wie die o-Verb. Nadelkrusten (aus Essigsäure), F. 270–271°, wl.

in w. A., Aceton, sd. W., k. Essigsäure. — 2-*p*-Toluidino-6-chlorpyrimidin, $C_{11}H_{10}N_2Cl$, Prismen (aus A.), F. 112–113°. — 2-*p*-Toluidino-6-anilinopyrimidin, $C_{17}H_{16}N_4$, Nadeln (aus A.), F. 135°, unl. in h. W. Hydrochlorid, $C_{17}H_{16}N_4 \cdot HCl$, Prismen, die sich bei 134° zers., all. in h. W. und A. — 2- β -Naphthylamino-6-oxypyrimidin, $C_{14}H_{11}ON_2$, aus β -Naphthylamin und 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin, Nadelkrusten (aus A.), F. 270°, unl. in h. W., wl. in A. — 2-*p*-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin, $C_{13}H_{11}N_2Cl$, gut entwickelte Prismen (aus A.), F. 107°. Geht bei 1½-stdg. Kochen in alkoh. Lsg. in 2-*p*-Tolyl-4-methyl-6-thiocyanopyrimidin, $C_9H_{11}N_2S$ (I, R = SCN), über. Farnartige Krystalle (aus A.), F. 123°. Beim Erwärmen mit Anilin oder wss. NH_3 auf 100° wird es nicht verändert. Dagegen geht es bei gelindem Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Thiobenzoesäure in 2-*p*-Tolyl-4-methyl-6-thiopyrimidin, $C_{13}H_{13}N_2S$ (IV.), über. Schlanke Prismen (aus A.), F. 114°. Bei 2½-stdg. Erhitzen auf 130–135° wurde bei einem Vers. aus dem Thiocyanat eine mit NH_3 nicht reagierende Verb. von der Zus. $(C_{13}H_{11}N_2S)_x$ (strahlenförmig angeordnete Prismen aus A., F. 207–208°) erhalten, die wahrscheinlich eine polymere Form des Isothiocyanats darstellt. Bei einem anderen Vers. wurde nach 2-stdg. Erhitzen auf 130–135° ein Öl erhalten, das bei zweitägiger Berührung mit wss. NH_3 in 2-*p*-Tolyl-4-methyl-6-thioharnstoffpyrimidin, $C_{13}H_{14}N_4S$ (I, R = NHCSNH₂), überging. Unregelmäßige, gelbe Prismen (aus A.), F. 145 bis 146°. — 2-*p*-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin bleibt bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 150–160° unverändert, liefert aber bei 2-stdg. Erhitzen auf 180–190° in guter Ausbeute 2-*p*-Tolyl-4-methyl-6-aminopyrimidin, $C_{13}H_{15}N_3$ (I, R = NH₂). Hexagonale Tafeln (aus A.), F. 178–179°. — 2-*p*-Tolyl-4-methyl-6-anilinopyrimidin entsteht aus dem 6-Chlorpyrimidin beim Erwärmen mit Anilin in Bzl. als Hydrochlorid ($C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl$), Nadelkrusten aus A., F. 269–270° unter Aufbrausen) bei 6-stdg. Erwärmen mit der gleichen Menge Anilin in Bzl. Freie Base, $C_{18}H_{17}N_3$ (I, R = NHC₆H₅), Nadeln (aus A.), F. 120–121°. (Amer. Chem. Journ. 40. 131 bis 147. Aug. [1/3.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEX.

Oskar Baudisch, *Zur Kenntnis der Bindung des Schwefels im Keratinmolekül*. Vorläufige Mitteilung. Nach BREINL u. BAUDISCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 159; C. 1907. II. 413) kann der in menschlichen Haaren enthaltene S durch Kochen mit 30%igem H_2O_2 vollständig zu H_2SO_4 oxydiert werden. Dabei wird der S auch als solcher abgespalten, wie durch rechtzeitige Unterbrechung der Oxydation und Dampfdest. gezeigt werden kann. Es gelang dem Vf. im Gegensatz zu GRANDMOUGIN (Chem.-Ztg. 31. 171; C. 1907. I. 1604), aus Wolle (selbstgewaschene australische Fließwolle) mit sirupöser Phosphorsäure bei fünfwöchentlichem Stehen im Dunkeln intensiven Geruch nach SO_2 zu erhalten u. so die Angaben RAIKOWS (Chem.-Ztg. 29. 900; 31. 539; C. 1905. II. 970; 1907. II. 754) vollständig zu bestätigen. Wurden 10 g Wolle mit 50 ccm 30%ig. neutralem H_2O_2 bei gewöhnlicher Temp. im Dunkeln stehen gelassen, so zeigte die mürbe gewordene Wolle saure Reaktion, wahrscheinlich herrührend von einer Oxydation des in der Wolle enthaltenen SO_2 zu SO_3 , wodurch die Annahme, daß ein Teil des S in den Eiweißkörpern, besonders dem Keratin, an O gebunden ist, an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Chlorierte Wolle gibt dagegen mit sirupöser Phosphorsäure keine Spur von SO_2 , danach dürfte die Chlorierung einen direkten Einfluß auf das Keratin-S-Atom ausüben. (Chem.-Ztg. 32. 620. 27/6. Chem. Lab. der Firma I. GINZKEY, Maffersdorf, Böhmen.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

J. Camo, Oleanderöl. Die Samen von *Nerium oleander* enthalten 16% fettes Öl von brauner Farbe und scharfem Geschmack, von welchem dem Vf. 24 g zur Verfügung standen. VZ. 202 u. 203, REICHERT-MEISLSche Zahl 10,26, Jodzahl 88, scheinbare Acetylzahl 30,4, wahre Acetylzahl anscheinend 0, Unverseifbares 19,5%. Das Unverseifbare bestand aus Phytosterin und Wachs. Das Oleanderöl ist demnach charakterisiert durch die Ggw. flüchtiger l. SS. und einer beträchtlichen Menge von Unverseifbarem. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 441—44. August. Marseille.) DÜSTERBEHN.

Mitsumaru Tsujimoto, Japanisches Teeöl. Tsubaki- und Sasanquaöl (S. 333) werden von europäischen Ölchemikern gewöhnlich als „Teeöl“ bezeichnet — ersteres wird auch manchmal „Camelliaöl“ genannt —, in Japan aber nie. Das japanische Teeöl stammt aus den Samen des japanischen Teebaumes (*Thea sinensis* L.), der besonders in Jamato, Fotomi u. Suruga kultiviert wird. Der kugelförmige Samen (Durchmesser etwa 1 cm) hat eine bräunliche, ziemlich harte Schale; der hellgelbe Kern enthielt a) von Tokyosaat 15,6% W., 23,9% Öl u. 2,76% Asche, b) von Uji 6,46% W., 26,23% Öl und 2,59% Asche. Das aus enthülster Tokyosaat im Laboratorium durch Pressen gewonnene Öl, eine orange gelbe Fl. von unangenehmem Geruch u. bitterem Geschmack, zeigte D.¹⁶ 0,9178, SZ. 0,74, VZ. 191,91, HÜBLSche Jodzahl 90,42, HEHNERsche Zahl 95,6, REICHERT-MEISLSche Zahl 0,66, Refraktionszahl bei 20° 1,4707. Das Öl, ll. in üblichen Ölsolvenzien, wird bei -10° fest, beim Elaidintest nach 2 Stdn. zähflüssig u. erstarrt dann nach 24 Stdn. zu einer butterartigen M. Die Gesamtfettsäuren des Teeöls, eine bei Zimmertemp. weiße, kristallinische, halbfeste M., zeigen D.⁹⁸ 0,8445, F. 33,5°, Neutralisationszahl 197,6, mittleres Molekulargewicht 283,91 und HÜBLSche Jodzahl 92,86. Zu Handelszwecken ist Teeöl bisher in Japan nicht gewonnen worden; es kann zu denselben Zwecken wie Tsubaki- u. Sasanquaöl dienen; zu Speisezwecken müßte es wegen der Ggw. eines saponinartigen Körpers erst sorgfältig raffiniert werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 224. Sept.) ROTR-Cöthen.

Philippe Malvezin, Über den Ursprung der Farbe der roten Trauben. Im Anschluß an die Mitteilungen von J. LABORDE (S. 527) berichtet Vf. über die Ergebnisse der von ihm in Gemeinschaft mit Saunier ausgeführten Verss. — Erhitzt man einige grüne Kerne von roten Medoctruben oder weißen Muskatellern im offenen Kolben mit W. auf 85°, so färbt sich die Fl. im Laufe von 17 Stdn. ziemlich intensiv gelb, nach 24 Stunden prächtig weinrot. Wird das Erhitzen unter Luftabschluß vorgenommen, so unterbleibt der Übergang der gelben Färbung in Rot. Ebenso geben die Blätter, Ranken etc. der Weinstöcke beim Erhitzen mit W. auf 85° innerhalb 46—65 Stdn. eine gelbe Färbung, die aber an der Luft nicht in Rot übergeht. — Vf. folgern, daß bei ihren Verss. eine einzige chromogene Substanz sich unter dem gemeinsamen Einfluß von Luft und Hitze, wahrscheinlich auch von Licht umwandelt, und daß die gleichen Umwandlungen in der Natur in Ggw. geeigneter Enzyme vor sich gehen. Die B. von rotem Farbstoff aus den Kernen weißer Trauben ist in der Natur unmöglich; wahrscheinlich fehlen in diesen Trauben die spezifischen Enzyme. Die chromogene Substanz scheint in den Blättern und Zweigen bereits zu existieren, aber in einer noch ungenügend ausgebildeten Form, um sich unter dem Einfluß von Hitze, Licht und Oxydation umwandeln zu können. Der rote, peroxydierte, umgeschlagene Farbstoff kann sich in der Hitze

wieder lösen und seiner Lsg. die ursprüngliche prächtige rote Farbe von neuem mitteilen, indessen hört diese Fähigkeit nach einigen abwechselnden Oxydationen und Wiederauflösungen auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 384—86. [17/8.*.]

DÜSTERBEHN.

A. Goris, *Neue Untersuchungen über die Chemie der frischen Colanuß; Darstellung des krystallisierten Colatins*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. d. Sciences Pharmacol. s. C. 1907. II. 417; 1908. I. 535; vgl. auch CHEVALIER und GORIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 354; C. 1907. II. 1003.) Nachzutragen in folgendes: Als Ausgangsmaterial zur Darst. des Colatins, sowie zur Herst. der pharmazeutischen Colapräparate ist das Pulver der sterilisierten Colanüsse zu verwenden, welches bereits Handelsartikel ist. — Zur Reinigung des Colatins behandelt man dieses mit großen Mengen von Ä., in dem es sich langsam löst, während einige Verunreinigungen und bisweilen auch ein zweiter krystallinischer Körper ungel. bleiben. Letzterer scheidet sich aus seiner Acetonlsg. auf Zusatz von Chlf. in harnsäureähnlichen Krystallen vom F. 257—258°, die durch FeCl₃ grün gefärbt werden, ab. — *Colatin*, C₈H₈O₄, prismatische Nadeln, F. 148° (MAQUENNEScher Block), zwl. in W., und zwar um so weniger, je reiner sie sind, ll. in A., Holzgeist, Aceton, Eg., swl. in Ä., praktisch unl. in Bzl., Chlf. und Lg., bilden leicht übersättigte Lsgg. Optisch inaktiv. Wird durch FeCl₃ smaragdgrün gefärbt; durch NH₃ oder Natronlauge wird diese Färbung rot, durch Soda violett. Das Colatin rötet blaues Lackmuspapier schwach, zers. aber KHCO₃-Lsgg. nicht, reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGsche Lsg. in der Hitze, fällt Bleiacetat, K₂Cr₂O₇ und Kupferacetat, nicht aber Brechweinstein und Eiweiß, dagegen Gelatine in konz. Lsg., doch ist der Nd. in der Hitze und in mehr W. l. Die wss. Colatinlsg. entfärbt Jod und erzeugt mit Brom einen gelblichen Nd., fällt dagegen im Gegensatz zum Colatanin von KNOX und PRESCOTT Chinin nicht; in Ggw. von Alkalien und Oxydasen rötet sie sich allmählich und scheidet schließlich einen roten Nd., ein sogen. Rot, ab. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 345—54. [25/6.] Paris.)

DÜSTERBEHN.

S. Artault de Vevey, *Die einheimischen Euphorbien. Euphorbia Peplus L.* Vf. hat in dem Kraut von Euphorbia Peplus L. ein ausgezeichnetes Mittel gegen Asthma, veraltete Katarrhe etc. erkannt, das in seiner Wirkung das Kraut von Euphorbia pilulifera um das Doppelte übertrifft. Die Wrkg. dieser Pflanze beruht auf ihrem Gehalt an Oleoresin; Alkaloide u. Glucoside sind in ihr nicht enthalten. In 100 g frischer Pflanze (samt Wurzel) fand Vf. 88% W., 0,75% Gummi, 4,80% Oleoresin, 0,75% organische Substanz, 3,55% Chlorophyll, 2,15% Salze. Die frische Pflanze enthält äpfelsaure und weinsaure Salze, die Asche Calciumcarbonat u. -phosphat. Das Oleoresin ist l. in W. und A. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 444—48. August.)

DÜSTERBEHN.

W. Lubimenko, *Physiologische Untersuchung über die Entwicklung von Früchten und Samen*. Die Atmosphäre einer Fruchtkapsel, welche die Samenkörner umhüllt, untersucht an jungen Früchten von Colutea arboreascens, hat höheren Druck als die Außenluft; ihre Zus. ist meist von der der letzteren abweichend, da die aus der Respiration der Samenkörner stammende CO₂ nur langsam nach außen diffundiert. Jedoch hindert die in den grünen Teilen der Fruchtkapsel vor sich gehende Assimilation eine Anhäufung der CO₂, die auch im Dunkeln einen bestimmten Wert vermöge der Diffusion nicht überschreitet. Läßt man durch geeignete Schnitte die Außenluft direkt mit dem Samen in Verb. treten, so ändern sich Form u. Trockengewicht der Samenkörner; zur normalen Entw. gehört eine bestimmte Atmosphäre,

die zu schaffen und zu erhalten eine der Funktionen der Fruchtkapsel ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 435—37. [24/8.*]) LÖB.

F. Bottazzi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischen Flüssigkeiten.*

I. Die „Ausflußzeit“ des Blutserums einiger Meeres- und Landtiere (cf. S. 717). Die Unterss. werden an Blutserum von Wirbeltieren fortgesetzt (von Selachiern aufwärts bis zu Säugetieren). Alle Resultate werden zusammengestellt, aufsteigend in der Tierreihe und nach steigender Ausflußzeit. Die Viscosität des Blutplasmas geht der feineren Organisation der Tiere nicht parallel. Die Viscosität der Körperflüssigkeiten der niederen Tiere bis zu den Mollusken (Gasteropoden) aufwärts ist nur wenig höher als die des Meerwassers. Die Cephalopoden (Oktopus und Eledone) fallen aus der Reihe vollständig heraus, da ihr Blut unter allen untersuchten Fl. die größte Viscosität besitzt. Dazwischen stehen die Vögel, Crustaceen, Amphibien, Fische und Säugetiere. Die Blutsera der Säugetiere haben eine recht verschiedene Viscosität; Unterschiede im Verhältnis 1:1,8 kommen vor. Bei den Selachiern und Crustaceen geht die Koagulation langsam, in mehreren Stufen, vor sich unter ständiger Viscositätszunahme. Durch besondere Verss. mit gefrorenem und langsam aufgetautem Serum von Säugetierblut wird gezeigt, daß die Viscosität dem Gehalt an Kolloidsubstanzen ungefähr parallel geht; in der Tat steigt der Gehalt an Proteinstickstoff mit der Viscosität (s. folgendes Ref.). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 792—802. 21/6.* Neapel. Physiol. Lab. der Zoologischen Station.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Bottazzi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über tierische Flüssigkeiten.*

II. Der Proteinstickstoffgehalt im Blutserum verschiedener Tiere (cf. S. 717). Das Tannin fällt nur die Proteine, nicht den Harnstoff und die harnsauren Salze, die sich in dem Blutserum oder den Körperflüssigkeiten vieler Tiere finden. Der Vf. verwendet eine bei 15° gesättigte, filtrierte Lsg. von Tannin Merck mit Zusatz von Chlf. Der Stickstoff des Nd., der mit Tanninlsg. ausgewaschen wird, wurde nach KJELDAHL bestimmt. Das Meerwasser (Neapel) enthält etwa 0,0007 Vol.-% N. Es werden Fl. von Sipunculus, von Holothurien, Seeigeln, Seesternen, Oktopoden, Krebsen, Fischen, Fröschen, Hühnern und von Säugetieren untersucht. Bei den niedersten Tieren ist der N-Gehalt am geringsten und am konstantesten (ca. 0,009 Vol.-%). Beim Aufsteigen in der Tierreihe (Eledone, Oktopus, Maja etc.) steigt der N-Gehalt plötzlich stark an, doch schwanken die einzelnen Werte stark (bis zum Verhältnis 1:3). Beim Oktopus findet der Vf. den höchsten Wert 1,66 Vol.-%. Der Gehalt an Proteinen geht der Viscosität parallel. — Der Vf. findet nach der Tanninmethode in dem Blutserum von Wirbeltieren einen Proteingehalt von 5—8,5%, in vollständiger Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Daten anderer Forscher. Säugetiere, die nahe verwandt sind, können einen sehr verschiedenen Proteingehalt im Blutserum haben; ebenso Individuen derselben Spezies. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 16—26. 5/7.* Neapel.)

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Bottazzi, G. Buglia und A. Jappelli, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischen Flüssigkeiten.* III. Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Viscosität und der Oberflächenspannung von Blutserum während der Dialyse (cf. S. 717 und vorst. Ref.). Die Vf. arbeiten meist mit Ochsenblutserum. Der Abfall des Leitvermögens ist stets in den ersten zwei Stunden der Dialyse am stärksten und schreitet allmählich immer langsamer fort. Eine ähnliche Änderung macht die Oberflächenspannung durch. Beide Erscheinungen sind in filtriertem und nicht filtriertem Serum wenig verschieden. Anders die Viscosität: Filtriert man vor der Best. der Ausflußzeit, so sinkt die Viscosität nach einem geringen Anstieg gleich

zu Beginn der Dialyse; filtriert man nicht, so ändert sich die Viscosität anfangs wenig, steigt dann stark an, wenn die Ausflockung beginnt, um nach dem Absitzen des Globulins wieder zu fallen. Die Ausflockung setzt nach 5—6 Stdn. ein. Der Abfall des Leitvermögens wird durch die Diffusion der Elektrolyte, die auch die Fällung des Seroglobulins bestimmt, vollständig erklärt. Die Viscositätsabnahme des filtrierten Serums rührt von der Verarmung des Serums an Kolloiden her; auch das darauf folgende schwache Ansteigen der Viscosität erklärt sich einfach (B. einer kolloidalen Lsg. aus dem Globulingel oder Vergrößerung der ultramikroskopischen Globulinkörnchen). Die konstante Abnahme der Oberflächenspannung ist weniger leicht zu erklären. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 49—57. 19/7.* Neapel. Lab. f. exper. Physiol. d. Univ.) W. A. ROTHE-Greifswald.

A. Verda, *Antikörper, Cytotoxine und Serumreaktionen*. Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der waadtländischen pharmazeutischen Gesellschaft. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 503—7. 8/10. [14/6.*] Lausanne.) GUGGENHEIM.

Julius Wohlgemuth, *Zur Kenntnis des im menschlichen Pankreassaft enthaltenen Hämolytins*. II. Mitteilung (vgl. Biochem. Ztschr. 4. 271; C. 1907. II. 343). Inaktiver menschlicher Pankreassaft macht keine Hämolyse, trotzdem er starke lipolytische Eigenschaften besitzt. Aktiviert man ihn durch Enterokinase oder CaCl₂, oder durch längeres Stehenlassen, so nimmt der Saft gleichzeitig die Fähigkeit an, rote Blutkörperchen unter bestimmten Bedingungen zu lösen. Versetzt man inaktiven Saft mit Lecithin allein, so genügt dies bereits, um ihn hämolytisch wirksam zu machen, ohne daß er dabei tryptische Eigenschaften angenommen hat. Hier dürfte der Eintritt der Hämolyse auf die vom Vf. (l. c.) schon früher beobachtete Lecithidbildung zurückzuführen sein. Die Hämolytinswirkung kommt möglicherweise so zustande, daß durch das aktiv gewordene Trypsin alsbald Lecithin aus irgend einem Eiweiß-Lecithid komplex abgespalten wird, das so disponibel gewordene Lecithin den hämolytischen Amboceptor des Pankreassaftes (Lipase?) komplettiert, und in dieser Weise das hämolytisch wirksame Lecithid zustande kommt. Man muß aber auch an die Möglichkeit denken, daß vielleicht eine Kombination von lipolytischer und tryptischer Wrkg. vorliegt. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1304—5. 13/7. Berlin. Experim.-biolog. Abtlg. des Pathol. Inst. der K. Charité.)

PROSKAUER.

L. v. Liebermann und **B. v. Fenyvessy**, *Über seifenartige Verbindungen als Komplemente*. In der vorliegenden Arbeit wird der Vers. gemacht, die Komplementwirkung auf einen chemischen Prozeß zurückzuführen. Die mitgeteilten Vers. führen zu dem Schlusse, daß die Komplemente, und zwar einstweilen nur jene der komplexen *Hämolytine*, den Seifen-Eiweißverb. (oder Gemengen) ähnlich gebaute Körper vorstellen, in denen sowohl das Oleinat, als auch das Eiweiß durch andere Verb. von ähnlicher Wrkg. vertreten sein können. — Die Arbeit hebt außerdem alle jene Übereinstimmungen hervor, die zwischen künstlichen und natürlichen Komplementen bestehen, und fügt neues Material zu dem vorhandenen hinzu, welches die Ansicht der Vff. stützt. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1270—72. 6/7. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

L. v. Liebermann und **B. v. Fenyvessy**, *Isolierung und Reinigung der Immunkörper hämatolytischer Immunsera*. Es gelingt mit Hilfe von verd. HCl, die an die roten Blutkörperchen gebundenen Immunkörper abzuspalten. Die bei sorgfältigster Innehaltung der von den Vff. gegebenen Vorschriften erhaltenen Lsgg. wirkten auf Schweineblutkörperchen stark agglutinierend und hämatolytisch. Auf Blutkörperchen von anderen Tierarten waren sie wirkungslos. Die Wrkgg. der Extrakte

sind also spezifisch. — Von diesen salzsauren Extrakten ließen sich weiter Lsgg. von erheblicher spezifischer, agglutinierender und hämatolytischer Wirksamkeit herstellen, welche sich selbst den empfindlichsten Eiweißreagenzien gegenüber als eiweißfrei erwiesen. Die wirksamen Substanzen können auch noch durch Dialyse gereinigt werden, da sie tierische Membran nicht passieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 274—80. 15/7. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. v. Liebermann, *Hämagglutination und Hämolyse*. Die Arbeit von M. v. EISLER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 46. 353) gibt dem Vf. Veranlassung, nochmals auf die Frage zurückzukommen, ob die Hämagglutination und Hämolyse, durch Ricin und Hämolsin hervorgerufen, eine Säurewrkg. sei. Vf. legt dar, weshalb er die *Wirkung des Ricins und der Immunkörper* nicht für eine allgemeine Säurewrkg., sondern für die Wrkg. gewisser Substanzen hält, die er für SS. ansieht, daß ferner das Ricin hämolytisch wirkt, und zwar ist die Hämolyse eine Konsequenz der Agglutination. Dagegen ist die Hämolyse durch hämolytisches Serum, wie Vf. stets erklärt hat, kein dem obigen analoger Vorgang. — Die inaktivierende Wrkg. von Laugen richtet sich in erster Linie gegen das Komplement, aber auch gegen die Wrkg. des Immunkörpers. Schließlich folgen Bemerkungen über das Verhalten hydrolysierender Salze, insbesondere der *Seifen*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 372—78. 31/7. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Otto Krummacher, *Die Lösungswärme des Fleisch- und Eiweißharns des Hundes*. Um die spezifische Wärme des Harns zu bestimmen, führt der Vf. den Lsgg. durch Verbrennung gewogener Rohrzucker- oder Campherpastillen bekannte Energiemengen zu. Die spezifische Wärme von Harnstofflösungen ändert sich streng linear mit dem Prozentgehalt an Harnstoff und läßt sich daher leicht interpolieren. Als Lösungswärme wird weder die „letzte“, noch die erste genommen, sondern die, welche den physiologischen Verhältnissen entspricht. Nur beim Harnstoff ist die Lösungswärme von der Konzentration unabhängig (3,54 Cal. pro Mol.). Für die Salze kann mit dem Maximalwert der Verdünnungswärme gerechnet werden. Zu den Lösungsverss. wird völlig trockenes Material verwandt. Die Lösungswärme des Harnstoffs nimmt nach den in Frage kommenden spezifischen Wärmen mit steigender Temp. etwas zu (um ca. 0,06% pro Grad), doch berücksichtigt der Vf. diese Änderung nicht. — Für 1 g Trockensubstanz aus Fleischharn (34,52% N) ergibt sich bei Zimmertemp. eine Lösungswärme von 40,05 cal, für 1 g Trockensubstanz aus Eiweißharn (Fütterung mit Muskelfleisch, das mit w. W. ausgezogen ist), wobei der Prozentgehalt an N 39,95 betrug, werden 47,65 cal. gefunden. (Ztschr. f. Biologie 51. 317—34. München. Phys. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.)

W. A. ROTH-Greifswald.

A. Suwa, *Untersuchungen über die Extraktstoffe des Fischfleisches*. Es wurden namentlich die mit Phosphorwolframsäure fällbaren Basen einer näheren Unters. unterzogen. Der mit h. W. aus Fischfleisch (Schellfisch) gewonnene Extrakt wurde nach der Reinigung mit Tannin, Baryt und Blei zum Sirup eingeengt. Aus diesem schied sich das Kreatin ab. Aus dem Filtrat wurden die Basen mit Phosphorwolframsäure in verd. 5%ig. schwefelsaurer Lsg. ausgefällt. Aus dem mit Baryt zersetzten Phosphorwolframsäurend. wurden die kohlen-sauren Basen erhalten. Von diesen wurden die Alloxurbasen mit 20%ig. AgNO₃-Lsg. abgeschieden. Die weitere Fraktionierung geschah mit AgNO₃ und Barytwasser. Bei der Silberfällung I wurde so lange Barytwasser zugesetzt, bis diejenigen Basen gefällt waren, die sich auch mit ammoniakalischer Ag-Lsg. abscheiden lassen. Diese Fällung bestand im wesentlichen aus Kreatinin, während das in LIEBIG'S Fleischextrakt in derselben

Fraktion vorhandene Ignotin und Histidin nicht, bezw. in kaum merklicher Weise nachgewiesen werden konnten. Die Silberfällung II wurde aus dem Filtrat der Fällung I mit AgNO_3 erhalten, nachdem man die Lsg. mit Baryt gesättigt hatte. Diese Fällung bestand hauptsächlich aus Methylguanidin. Aus dem Filtrat der Ag-Fällung II wurde der Rest der Basen nach Entfernung des Ag und des Ba über die Phosphorwolframate als kohlen saure Salze zurückgewonnen. Diese wurden in die Chloride übergeführt, welche nach dem Eindampfen zum Sirup in alkoh. Lsg. mit HgCl_2 fraktioniert wurden. Quecksilberfällung I wurde durch Sättigung der h. alkoh. Lsg. mit HgCl_2 erhalten. Das Hg wurde entfernt und die zum Sirup eingedampften Chloride mit alkoh. Pt-Chloridlsg. in A. l. Platinat und in A. unl. Platinat geteilt. Aus der wss. Lsg. der in A. unl. Platinat ließ sich mit Goldchloridlsg. eine Verb. ausfällen, die annähernd die Zus. des Neuringoldchlorids zeigte. Die in A. l. Platinat, sowie die Basen des Filtrats der Hg-Fällung I wurden nicht näher untersucht. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 307—10. 8/8. Marburg. Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Lombroso, *Über die Lipase des Darmsekretes*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der bisherigen diesbezüglichen Unterss. ohne Beibringung neuen experimentellen Materials. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 136—40. 2/8. Rom. Physiol. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Charles D. Snyder, *Eine vergleichende Studie über die Temperaturkoeffizienten verschiedener physiologischer Prozesse* (cf. S. 812). Die Temperaturkoeffizienten

$$Q = \frac{K_2 + 10}{K_1}$$
 sind bei physikalischen Vorgängen kleiner (zwischen 1 und 2) als bei chemischen (zwischen 2 und 3). Vf. stellt die von verschiedenen Autoren, sowie die selbst beobachteten Temperaturkoeffizienten verschiedener physiologischer Prozesse (Dauer der Muskelkontraktion und -dilatation, der latenten Periode und der ganzen Periode der Muskeltätigkeit, sowie der Tätigkeit der äußeren Nerven des Herzens zusammen und glaubt dadurch entscheiden zu können, ob den physiologischen Funktionen chemische oder physikalische Vorgänge zugrunde liegen. Es wurde auf diese Weise festgestellt, daß die Verkürzungsphase bei allen (glatten und quergestreiften) Muskeln eine Periode chemischer Umsetzung ist. Die Latenzperiode glatter Muskeln und wahrscheinlich die Entspannungphase des Herzmuskels sind Perioden chemischer Vorgänge. Die Entspannungsphase glatter Muskeln und die Latenzperiode des Herzmuskels sind Perioden rein physikalischer Prozesse. Die Latenzperiode der quergestreiften Muskeln ist sehr wahrscheinlich eine Periode rein physikalischer Tätigkeit. In den auf diese Weise bei der Erschlaffung der glatten Muskeln und der Latenzperiode des Herzmuskels festgestellten physikalischen Vorgängen vermutet Vf. elektrische Phänomene. Die Beobachtungen der Temperaturkoeffizienten bei der Reizung der Herznerven lassen nicht entscheiden, ob chemische oder physikalische Vorgänge zugrunde liegen. Der Koeffizient der Schnelligkeit des Herzschlages ist so hoch wie der eines chemischen Vorganges. (Amer. Journ. Physiol. 22. 309—34. [14/8.* 1907.] Berlin. Physiol. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

M. Van Herwerden, *Zur Magenverdauung der Fische*. Verss. über die Säureabscheidung in der Magenschleimhaut von *Selachiern* ergaben, daß bei sämtlichen untersuchten Arten sowohl während, als außer der Verdauung der Mageninhalt sauer reagiert. Die Acidität des Hungersaftes beträgt, als HCl berechnet, 0,08—0,1%, die während der Digestion (bei *Scyllium stellare*) 0,4—0,5%. Analyse des Saftes nach der SJÖQUISTSCHEM Methode, wie der positive Ausfall der Phloroglucin-Vanillinrk. zeigen, daß es sich um HCl handelt. Jedoch gibt die

Methode von SJÖQUIST infolge Ggw. von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ (die mit $BaCO_3$ in Wechselwirkung treten unter B. von $BaCl_2$), die reichlich in allen Sekreten der Seetiere vorhanden ist, zu hohe Werte für die HCl. Bei hungernden Selachiern wird neben HCl Ameisensäure als organische flüchtige S. im Magensaft angetroffen, ihre Menge ist aber im Verhältnis zur HCl sehr gering. — Bei den *Teleostiern* wurde nur bei *Gadus morrhua* und bei *Cyclopterus lumpus* freie S. im Magensaft gefunden, bei den anderen Arten (cf. Original) auch bei vollem Magen nicht selten neutral oder alkal. — Was die Enzyme in der Magenschleimhaut anlangt, so konnte bei den *Selachiern* eine *Pepsinwirkung* (Optimum bei 0,5—1% HCl) gefunden werden; Milchsäure und Essigsäure können HCl vertreten; eine Digestion bei alkal. Rk. war nicht vorhanden. Bei den *Teleostiern* war eine deutliche Fibrindigestion bei 0,2% HCl nicht zu verkennen. Eine *Labwrkg.* beobachtete Vf. oft bei den Selachiern bei neutraler oder schwach saurer Rk. öfters im Magenschleimhautextrakt. Ein *diastatisches* Enzym fehlt im sauren Magensaft und in den Schleimhautextrakten von *Scyllium*. — Ferner zeigen die Unterss., daß in der Magenschleimhaut von Selachiern und Teleostiern eine Fettersorption stattfindet, und daß im Glycerinextrakt der Magenschleimhaut (nicht in solchem der Darmmuskulatur) ein Monobutyryn spaltendes Enzym vorhanden ist. Die öfters negativen Resultate bei der Unters. des sauren Magensaftes im Zusammenhang mit der Hemmung der Lipolyse bei stark saurer Rk. in vitro lassen jedoch vermuten, daß wenigstens bei den Selachiern auf dem Höhepunkt der peptischen Verdauung die Lipolyse fehlt oder unbedeutend ist. Bezüglich zahlreicher Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 453—94. 25/8. [7/7.] Utrecht. Physiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

E. S. London und W. W. Polowzowa, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 22. Mitteilung. *Verdauung und Resorption der Kohlehydrate im Magendarmkanal des Hundes* (vgl. S. 814). Die ausgedehnten, an Fistelhunden ausgeführten Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen. Die angewandten Kohlehydrate: Stärke, Amylodextrin, Erythroextrin, Rohrzucker, Dextrose werden im Hundemagen unter physiologischen Verhältnissen weder in wass., noch in alkoh., weder in schwacher, noch in konz. Lsg. resorbiert. Nur Rohrzucker und Erythroextrin (die höheren Kohlehydrate nicht) erleiden im Magen (infolge HCl-Wrkg.) eine geringe Spaltung. Bei der Kohlehydratverdauung im Magen werden beträchtliche Mengen (76—324 cem) Magensaft (mit 0,18% N und von einer mittleren Acidität von 0,43% HCl) abgesondert; konz. Dextroselsgg. (10,3—69,7%) rufen gegenüber den hypotonischen (2,9%) keine merkliche Vermehrung der Flüssigkeitsabsonderung aus dem Magen im Sinne des sogenannten Verdünnungssaftes hervor, vielmehr scheint die Magenschleimhaut durch reichliche Schleimsekretion darauf zu reagieren. Im Duodenum erleiden die meisten Kohlehydrate eine weitgehende Spaltung, während deren Resorption nur eine geringe Größe erreicht. Im Jejunum, resp. oberen Ileum wird der im Duodenum abgespaltene Zucker zum größten Teil resorbiert, während die weitere Spaltung unverdauter Kohlehydrate fortschreitet. Im unteren Ileum wird die Verdauung, resp. Resorption der meisten Kohlehydrate abgeschlossen; nur trockene Stärke geht in einer beträchtlichen Quantität in den Dickdarm über. Sämtliche Kohlehydrate, außer trockener Stärke, können in vivo durch ausschließliche Wrkg. des Darmsaftes bis auf Zucker gespalten werden. Bei Kohlehydratverdauung läßt sich ein „Verdauungsstickstoffwechsel“ nachweisen, der in einer Ausscheidung von N-haltigen Substanzen ins Darmlumen mit nachfolgender teilweiser Aufsaugung derselben sich äußert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 512—44. 25/8. [13/7.])

RONA.

E. S. London und M. A. Wersilowa, *Zum Chemismus der Verdauung im*

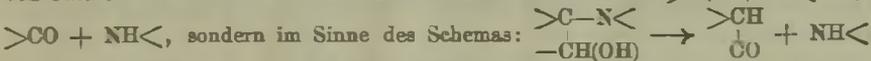
tierischen Körper. 23. Mitteilung. Zur Frage über die Spaltung emulgierter Fette im Magendarmkanal des Hundes. Die Aufspaltung emulgierter Fette im Hundemagen beginnt bald nach der Verfüterung und steigt mit der Zeit der Verdauung (nach 6 Stdn. bis ca. 32%) . Die freien Fettsäuren im Magen verdanken ihre Herkunft einerseits der Magenlipase, andererseits auch dem rückfließenden Duodenalinhalte. Im oberen Abschnitt des Duodenums, noch vor dem Zusammentreffen mit dem Pankreassaft erleidet der Eigelbmagengebrei eine weitere Spaltung (bis höchstens 41%, durch Säfte, die aus der 1. Papille abfließen). Im Dünndarm erleidet der %, -Gehalt der abgespaltenen Fettsäuren das Maximum (bis 95%). In den Dickdarm geht ein Brei mit einem Spaltungsprod. von höchstens 69% über. Hauptsächlich infolge des reichlichen Zuflusses des Darmsaftes überwiegt der in das untere Ileum eintretende Brei das dem Hunde zugeführte Eigelb von 20,5% u. der die Ileocecalklappe passierende Brei sogar um 31,4%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 345—50. 25/8. [13,7.])

ROMA.

Herm. Hildebrandt, Zur Pharmakologie des Phenanthrens und seiner Hydroderivate. Mit der Hydrierung nimmt die Intensität der Wrkg. beim Phenanthren ab, um am geringsten beim Dodekahydrophenanthren zu werden. Von diesem war selbst 0,7 g in 1 ccm gel. beim Frosche injiziert ohne akute Wrkg.; 0,3 g subcutan einer weißen Maus (15 g) injiziert, zeigte ebenfalls keine Wrkg. — Phenanthren u. seine Hydroderivate kräftigen Kaninchen in Dosen von 2 g pro die verfütert, wurden in allen Fällen in Form gepaarten Glykuronsäuren mit dem Harn ausgeschieden; sie wurden durch das Bleiverf. isoliert. Nach Darreichung von Phenanthren wurde das phenanthrolyglykuronsäure Ba, $C_{20}H_{34}O_{14}Ba + H_2O$, isoliert. Da auch Dodekahydrophenanthren eine gepaarte Glykuronsäure liefert, weist darauf hin, daß an irgend einer hydrierten Stelle des Phenanthrenringes (wahrscheinlich an den 9,10 C-Atomen an der Brücke des Phenanthrens) eine Oxydation stattgefunden hat. Während beim Frosche nach Phenanthrenarreichung ebenfalls gepaarte Glykuronsäuren auftreten, treten solche nach Darreichung von 9,10 Dihydrophenanthren wie auch nach solchen der höher hydrierten Derivate im Harn nicht auf; der Kaltblüter ist demnach nicht fähig, die erwähnte Oxydation auszuführen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 140—44. 24.8. Halle a. S. Pharmakol. Inst.)

ROMA.

Herm. Hildebrandt, Zur Pharmakologie der Chinatoxine. Die Umlagerung von Cinchonin u. Cinchotoxin dürfte nicht im Sinne des Schemas: $>C(OH)-N< \rightarrow$



erfolgen. Die Frage, zu entscheiden, ob die Ketonnatur des Cinchotoxins die abweichende Wrkg. gegenüber dem Cinchonin oder die Ggw. der freien Imidgruppe bedingt, bediente sich Vf. des Cinchoninons ($C_{20}H_{27}ON_3$, F. 126—127°). Diesem fehlt die intensive toxische Wirkung des Cinchotoxins; es ähnelt in seinem physiologischen Verhalten durchaus dem Cinchonin. Demnach muß die intensive Wrkg. der Chinatoxine auf die freie Imidgruppe im Molekül zurückzuführen sein. Auch beim Cinchotoxin gelingt es, durch Ersatz des H der Imidgruppe des Piperidininges durch den Thymylmethylene rest die Wrkg. ganz erheblich abzuschwächen. — Daneben ist die Struktur der Seitenkette auch von Bedeutung; verschiedene Änderungen darin sind für die Wrkg. von wesentlichem Einfluß. Es ist wahrscheinlich, daß auch hier der Eintritt von Oxymethyl die Steigerung der Wrkg. des Piperidins durch die OH-haltige Seitenkette beeinträchtigt. — Vers. mit Methylcinchotoxinjodmethylat (an Mäusen) zeigte ein wesentlich anderes Vergiftungsbild wie das nach entsprechenden Dosen von Cinchotoxin und Methylcinchotoxin: hier

frühzeitig einsetzende Krampfwrg., dort Betäubungszustand ohne Krämpfe. Auffallend gering ist die Wrgk. auf Kaulquappen; bei Kaninchen (innerlich 3 g) ebenfalls keine akute Wrgk. Über Einfluß von Cinchonin und Cinchotoxin auf die Herztätigkeit und Blutdruck cf. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 127—39. 24/8. Halle a. S. Pharmakolog. Inst.) RONA.

Hermann Fühner, *Curarestudien. II. Die Wirkung des Methylgrüns.* (Cf. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 1; C. 1908. I. 750.) Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in folgenden Sätzen zusammen: Das *Methylgrün* besitzt typische Curarewirkung. Eine Dose von 2—4 mg lähmt Frösche peripher. 3 cg subcutan ist die tödliche Menge pro kg Kaninchen. Die 15-fache tödliche Menge per os gegeben, ist unwirksam. Methylgrün besitzt keine Muskarinherzwrgk., hingegen Gefäßwrgk., die bei intravenöser Injektion am Warmblüter Blutdrucksenkung herbeiführt. — Das Methylgrün des Handels ist ein Chlorzinkdoppelsalz; aus seinen Lsgg. kann durch Zusatz von Na_2CO_3 das Zink ausgefällt werden. Die schwach alkal. hellbraun gefärbte, filtrierte Lsg. eignet sich am besten zu Tierverss. Aus einer alkal. Lsg. des Farbstoffs läßt sich die Methylgrünbase nicht ausäthern; es zeigt also, im Gegensatz zu anderen Farbammoniumbasen das Verhalten einer richtigen quartären Ammoniumverb., womit seine Curarewrgk. zusammenhängen dürfte. Methylgrün entsteht aus Methylviolett durch Methylierung, steht also zu diesem in demselben Verhältnis wie das Curarin zum Curin. Dementsprechend zeigt das Methylviolett, wie das Curin, keine Curarewrgk., aber ausgesprochene Digitalis-Herzwrgk., die dem Methylgrün u. dem Curarin fehlt. Methylviolett wird von Filtrierpapier und Tierkohle viel intensiver adsorbiert als das Methylgrün. Ein solcher Unterschied tritt auch sehr deutlich in der pharmakologischen Wrgk. hervor: Das Methylviolett haftet sehr stark am Orte der Applikation und dringt von hier aus nur langsam weiter. Wo es bei seinem Vordringen (Herz) in genügender Konzentration hingelangt, äußert es seine lokale deletäre Wrgk. Das Methylgrün hat nur geringe lokale Wrgk., dringt im Trierkörper rasch weiter und wird leicht durch die Nieren ausgeschieden. — Wie Tierkohle u. tierische Fasern aus Farb- u. Alkaloidsalzlsgg. die freien Basen der Lsg. entziehen, so scheint dies auch bei den Eiweißstoffen (als negativen Kolloiden) der Fall zu sein: Die Alkaloidsalze bringen bei ihrer Einwirkung in den Tierkörper ihre Wrgk. in freier Basenform zur Geltung. Von der färberischen Lokalisation des Methylgrüns Rückschlüsse auf den Angriffsort seiner Curarewrgk. zu ziehen, scheint Vf. nach dem vorliegenden Tatsachenmaterial nicht statthaft. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 161—78. 24/8. Wien u. Freiburg i/B. Pharmakol. Inst.) RONA.

Hermann Fühner, *Die quantitative Bestimmung des synthetischen Muscarins auf physiologischem Wege.* Aus der Zeit des Verschwindens des diastolischen Stillstandes des unter *Muscarinwrgk.* stehenden Aplysienherzens, aus der Beobachtung, ob am Testherzen momentaner oder allmählicher Stillstand zustande kommt, oder ob nur Abschwächung der Pulsfrequenz und Pulshöhe durch eine zu prüfende Lsg. bewirkt werden, lassen sich Schlüsse über deren Gehalt ziehen. Vf. arbeitete mit Krötenherzen; der Wirkungsgrad einer Lsg. von bekanntem Muscaringehalt u. der zu prüfenden Lsg. wurde an demselben Herzen bestimmt. Als Maßstab für die Wrgk. verschiedener Muscarinlsgg. dienten folgende drei Wirkungsgrade: 1. Verringerung hauptsächlich der Pulshöhe, weniger der Frequenz, die nicht zum Stillstande führt. 2. Bald eintretender, aber nur kurz andauernder Stillstand, aus welchem sich das Herz spontan unter Periodenbildung erholt. 3. Rascher Stillstand, der länger als eine Minute anhält. Der 1. Grad wurde im gegebenen Falle erzielt durch eine 0,001%ig. Lsg., der 3. durch eine solche von 0,0013%, der 2. liegt

zwischen beiden Konzentrationen. Für verschiedene Herzen sind die wirksamen Konzentrationen individuell verschieden, auch die Empfindlichkeit desselben Herzens ist im Verlaufe des Vers. geringen Schwankungen unterworfen. Näheres cf. Original. Mit der in der Arbeit beschriebenen Methode konnte Vf. feststellen, daß Kröten synthetisches subcutan, eingeführtes Muscarin zum größten Teil in wirksamer, also wohl unveränderter Form im Harn wieder ausscheiden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 179—85. 24/8. Neapel. Physiol. Abt. d. zoolog. Station.) BONA.

M. Cloetta, *Über den Einfluß der chronischen Digitalisbehandlung auf das normale und pathologische Herz.* (Cf. Münch. med. Wchschr. 53. 2281 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2996; C. 1907. II. 83 und 815.) Die kontinuierliche Digitalisbehandlung normaler Tiere (Kaninchen) ruft keine Veränderung der anatomischen Verhältnisse des Herzens oder der Gefäße hervor; auch die Funktionsleistung dieser Organe wird nicht nachweislich verändert. Bei dieser kontinuierlichen Behandlung tritt eine langsame Angewöhnung an Digitalis ein; das plötzliche Nachlassen bedingt keine merkbaren Ausfallserscheinungen. Bei Tieren mit Insuffizienz der Aortenklappen bedingt die kontinuierliche Digitalistherapie eine geringere Herzvergrößerung als sie unter denselben Bedingungen ohne Behandlung auftritt (ca. 30% gegen 80% des Normalwertes). Die Funktionsleistung des Herzens der nicht behandelten Tiere mit Aorteninsuffizienz erscheint minderwertiger als die der behandelten. Auch bei diesen pathologischen Zuständen ruft die Digitalis keine anatomischen Veränderungen der Gefäßwand hervor; die Gefäße erweitern sich nicht proportional der Herzvergrößerung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 209—26. 24/8. Zürich. Pharmakol. Inst.) BONA.

H. v. Wyss, *Über das Verhalten der Bromsalze im menschlichen und tierischen Organismus. 2. Mitteilung* (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55. 263; C. 1906. II. 1077). Die Vers. zeigen, daß der Körper sich den Bromsalzen gegenüber durchaus passiv verhält. Weder tritt das Zellprotoplasma im Körper in feste Bindung mit dem Brom, noch kommt für die Elimination aus dem Blut eine aktive Nierentätigkeit in Frage. Die ausgeschiedene Br-Menge steht im relativen Verhältnis zur Konzentration derselben in der zur Filtrierung gelangenden Fl. einerseits und zu der Menge des ausgeschiedenen Urins andererseits. Daraus folgt, daß am Anfange der Bromverfütterung rein passiv eine Retention im Blute zustande kommt. Eine Steigerung des osmotischen Druckes durch Anhäufung von Bromionen im Blute wird durch Chlorausscheidung vermieden. Bei zunehmender Bromanhäufung fand Vf. ein wachsendes Chlordefizit. Während beim Menschen bei den üblichen Bromdosen (2—8 g) früher oder später ein Gleichgewichtszustand zwischen Ein- u. Ausfuhr sich einstellt, und somit das Chlordefizit von einem gewissen Zeitpunkt an nicht mehr zunimmt, kann man bei Tieren (Kaninchen, Hund) durch unverhältnismäßig große Dosen einen ganz erheblichen Cl-Verlust u. schwere Vergiftungserscheinungen herbeiführen, die durch Cl-Darreichung in ganz kurzer Zeit rückgängig gemacht werden können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 186 bis 195. 24/8. Zürich. Pharmak. Inst.) BONA.

G. Diesselhorst, *Über Bleiauscheidung nach innerlichem Gebrauch von Plumbum aceticum.* In kleinen Dosen innerlich gegebenes Blei fand sich zum geringsten Teil, aber doch sehr deutlich nachweisbar im Urin und Schweiß vor. Eine vermehrte Abcheidung von Schweiß durch das Lichtbad im Gegensatz zu anderen Schwitzmethoden konnte nicht nachgewiesen werden. Die Unters. der Faeces auf Blei hat bei innerlicher Verabreichung desselben keinen Zweck. — Erwähnenswert ist, daß sich im Urin und in den Faeces eines 33-jährigen, an chronischer Bleiver-

giftung leidenden Malers, der seit einem Jahre nicht mehr gearbeitet hatte, Spuren von Blei fanden.

Für den Nachweis und die quantitative Best. sehr geringer Mengen Blei im Urin eignet sich das elektrolytische Verf. sehr gut. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1404—5. 27/7. Berlin. Lab. d. hydrotherap. Anst. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Rübnsamen, *Experimentelle Untersuchungen über die Gewöhnung an Morphin*. Um zu entscheiden, ob die gesteigerte Fähigkeit der *Morphinzerstörung* die alleinige Ursache der zunehmenden Toleranz ist, stellte Vf. Unterss. über den zeitlichen Verlauf der *Morphinzerstörung* bei gewöhnten und nicht gewöhnten Tieren (angewandt wurden weiße Ratten) fest. Die *Isolierung kleiner Morphinnmengen* gelang Vf. durch quantitative Überführung der freien Morphinbase im Chlf. durch Ausrühren sehr stark verd. Lsgg. (von einer Verdünnung von 1 : 4500; 0,0225% an) des Morphinsalzes bei annähernd neutraler Rk. mit demselben mit ca. $\frac{1}{10}$ Volumen der wss. Lsg., während die dem übergangenen Morphin entsprechende Säuremenge in der wss. Lsg. zurückbleibt. Während des Ausrührens ist die Morphinsalzlsg. durch allmählichen Zusatz von $\frac{1}{30}$ -n. NaOH stets neutral oder schwach basisch zu halten. Es entsprechen 1 ccm $\frac{1}{30}$ -n. NaOH, die bei der allmählichen Neutralisation nach Chloroformzusatz verbraucht werden, je 0,0137 g Morphinum purum. — Das auf *Morphin* zu prüfende tierische Gewebe, Fl. oder Exkret werden mit der 5—6-fachen Menge absol. A. versetzt, längere Zeit stehen gelassen, der alkoh. Rückstand in ca. 500 ccm W. aufgenommen, durch Aufkochen in essigsaurer Lsg. enteiweißt; man bringt das Volumen auf 1 l, filtriert u. bestimmt im aliquoten Teil das Morphin (Indicator Phenolphthalein, Lackmus oder eine Mischung von 1% iger alkoh. Lsg. von Phenolphthalein und Malachitgrün zu 40 : 1). In dem Chloroformrückstand wird das Morphin nach der GORDINSchen Methode bestimmt. — Die Versuche zeigen, daß die immunisierten Ratten das Morphin in der Tat rascher zu zerstören vermögen als normale (vergl. FAUST, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 44. 217). — Entsprechend den Befunden von FAUST am Hunde wurden auch die Faeces von Immunratten morphinfrei gefunden. Es ergab sich aber außerdem, daß bei dem an Morphin gewöhnten Tiere eine Stunde nach der Giftzufuhr noch eine so große Menge des Giftes unzerstört geblieben ist, daß nicht vorbehandelte Tiere an derselben schwer erkranken würden; daraus muß geschlossen werden, daß auch unabhängig von der gesteigerten Fähigkeit der *Morphinzerstörung* eine celluläre Unempfindlichkeit gegen das Morphin besteht. — Entgegen den Angaben von CLOETTA konnte Vf. keinerlei Zerstörung des Morphins durch die Gehirnschubstanz normaler Tiere (Kaninchen, Hund, Ratte) extra corpus nachweisen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 227—44. 24/8. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Emmerling, *Ein neuer Erreger der schleimigen Gärung*. Aus Euphorbienschleimsaft (Teneriffa) isolierte Vf. schleimbildende, mäßig bewegliche Stäbchen, die Gelatine nicht verflüssigen, Stärke u. Rohrzucker invertieren u. bei der Vergärung CO₂ u. H bilden. In Kohlehydrat enthaltenden Nährlsgg. tritt bei Luftgegenwart langsam, bei Luftabschluß schnell Schleimbildung auf. Im vorliegenden Falle verschwindet der anfangs gebildete Mannit wieder; in mannithaltigen Fl. ist die Schleimbildung eine intensivere und schnellere, die Gasbildung eine schwächere. Die Bakterien bilden Dextran, wie es SCHEIBLER in den Gallerthüllen von *Leucocostoc* nachgewiesen hat, Linksmilchsäure und etwas Essigsäure. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 307—9. 9/7. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) PROSK.

O. Emmerling, *Vergärung von Calciumtartrat*. Aus Abwasser einer Gerberei stammende Spirillen oxydierten Calciumtartrat in mit organischen u. anorganischen Nährstoffen versetztem W. glatt zu CO_2 u. W. Es gelang noch nicht, die Spirillen auf festen Nährböden zu züchten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 317—18. 9/7. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hans Pringsheim, *Über Pilzdesamidase*. Weder gewöhnliche *Acetondauerhefe*, noch Preßsaft aus Kulturen von *Allescheria Gayonii* vermögen aus *Aminosäuren* (Alanin, Asparagin, Urethan oder Metanilsäure) *Ammoniak* abzuspalten: Die *Desamidase* (vgl. EFFRONT, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 779; C. 1908. I. 1927) wird sowohl durch Eintragen der Pilze in Aceton, wie durch Preßsaftbereitung zerstört. — Es ist unwahrscheinlich, daß der Aufnahme der *Aminosäuren* durch die Pilze stets ein völliger Abbau bis zum *Ammoniak* vorausgeht, insbesondere deshalb, weil das *Ammoniak* für viele Pilze eine schlechtere (bzw. ganz ungeeignete) Stickstoffquelle darstellt als die *Aminosäuren*. — Zum Schluß polemisiert Vf. gegen neuere Arbeiten von DEVLOO und von IDE (La Cellule 23. 361; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 193; C. 1907. II. 260) über die *Bioshypothese* und hält seine frühere Ansicht, daß man Hefe durch Züchtung an *Ammoniak*-nahrung gewöhnen kann, aufrecht. (Biochem. Ztschr. 12. 15—25. 22/7. [20/6.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) MEISENHEIMER.

Paul Sittler, *Beiträge zur Bakteriologie des Säuglingsdarmes*. Ein strenger Unterschied zwischen physiologischer und Kuhmilchstuhlflora des Säuglings läßt sich nicht durchführen. Die physiologische Stuhlflora beim künstlich genährten Säugling wird leichter durch Verabreichung von Milchzuckerwasser, von reinen Mehlabkochungen mit oder ohne Milchzuckerzusatz und Malzsuppe hervorgerufen. Der bei künstlicher Ernährung auftretende rein weiße, seifigglänzende Stuhl ist hervorgerufen durch Lävulose oder Rohrzucker, in dessen Flora der *Bac. perfringens* (unbeweglicher dimorpher Buttersäurebacillus) in großer Zahl vorkommt; der „physiologische“ *Bac. bifidus*-Stuhl ist ein Dextrosestuhl. Durch einige medikamentös verabreichte Stoffe (Milchsäure, Lactobacillen, Hefe) läßt sich bei entsprechender Regelung der Diät und event. Bekämpfung der Durchfälle das Auftreten der *Bac. bifidus*-Flora oft beschleunigen.

In der Dünndarmflora des darmgesunden Säuglings findet sich vorwiegend der *Enterococcus* (identisch oder verwandt mit *Streptococcus acidilactici*), in der Dickdarmflora der *Bac. bifidus* u. in beiden Darmabschnitten im wandständigen Schleime der *Bac. perfringens*. Sekundäre Bedeutung haben *Bac. exilis*, *lactis aerogenes*, *Bact. coli* im Dünndarm; dem *Bact. coli*, *Bac. acidophilus* und den übrigen Bakterien der sog. „Kuhmilchflora“ kommt normalerweise nur eine sekundäre Bedeutung zu. In pathologischen Fällen verändert sich die Darmflora. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 145—69. 15/7. [März.] Univ. Kinderklin. Straßburg i. E. und Säuglingsabtlg. der med. Univ.-Klin. Marburg.) PROSKAUER.

E. de Kruyff, *Die Lebensgeschichte des Myxococcus javanensis sp. n.* Das *Bacterium* wurde gelegentlich einer Unters. von Stalldünger auf aerobe, cellulosevergärende Bakterien nach der Methode VAN ITERSONS auf Papierplatten gefunden. Das *Bacterium* bildet runde Sporenkörper von hellroter Farbe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 385—86. 25/7. Buitenzorg [Java]. Mikrobiol. Lab. Depart. f. Landw. Niederl. Indien.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Biemer, *Über eine nach Genuß von Leberwurst beobachtete Fleischvergiftung und deren Erreger*. Der Fall verdient deshalb besonderes Interesse, als die Erkrankungsfälle durch den Bac. enteritidis Gärtner verursacht waren, über dessen V. bei Schweinen bisher so gut wie gar nichts bekannt war. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 169—77. 15/7. Rostock. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Max Klotz, *Zur Bakteriologie des Yoghurts*. GUERBET u. FUHRMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 598; C. 1907. II. 171) haben Studien über den Yoghurt veröffentlicht, deren Resultate im Widerspruch zu denen andere Untersucher stehen. Nach Vf. erklärt sich der Widerspruch durch das Material, auf dem die genannten ihre Verss. aufbauten; FUHRMANN benutzte Maja DUBOWSKI (Trockenferment), GUERBET ebenfalls Trockenfermente „fabriqué à Paris“. Die Trockenfermente des Handels sind meist minderwertig. Es herrschen in solchen Produkten triviale Milchsäurebildner (Diplokokken, Kettenkokken, Streptobazillen) gegenüber Bac. bulgaricus, neben Verunreinigungen mit Hefe, Soor u. Heubacillen, vor. Der Bac. bulgaricus zeigte sich in den Trockenfermenten überhaupt öfters morphologisch verändert. Demzufolge ist es erklärlich, wenn GUERBET u. FUHRMANN den Streptobazillen die Hauptrolle an der Yoghurtgärung zuerteilen, und wenn die von ihnen erhaltenen Milchsäurewerte nur geringe waren. Ein gutes industrielles Yoghurtferment ist das Lactobacillin METSCHNIKOFFS, das nicht wie Maja DUBOWSKI, sondern direkt aus Reinkulturen des Bulgaricus bereitet wird. Echte Maja u. echter Yoghurt zeigen vorherrschend die charakteristischen Bac. bulgaric. Die Angabe GUERBETS, daß Yoghurt und „Leben raib“ (ägyptische Sauermilch) identisch sind, muß vorläufig bestritten werden. Entgegen den Angaben von GUERBET tritt ferner bei neutraler oder schwach alkal. reagierender, reichlich mit Yoghurtmikroben infizierter Milch keine Koagulation ein. Auch die Angabe FUHRMANNs, daß im Yoghurt, der durch Streptobacillenreinkultur gewonnen ist, keine Alkoholgärung auftritt, muß dahin erweitert werden, daß echter orientalischer Yoghurt oder mit Maja hergestellte Sauermilch stets A. enthält, wie auch FUHRMANN fand, allerdings in sehr geringen Mengen. Auch in Molkerei-n.-kulturen des Bulgaricus beobachtete Vf. Alkoholgärung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 392—98. 25/7. Magdeburg. Säuglingsabtlg. d. Krankenh. Altstadt.)
PROSKAUER.

Frank T. Shutt und A. T. Charron, *Süßrahmbutter*. Die Herst. solcher Butter besteht darin, daß der Rahm sofort nach dem Abrahmen pasteurisiert, schnell abgekühlt, mit einer bestimmten Menge eines Säurerregers versehen u. bald danach verbuttert wird. So gewonnene Butter soll nicht so leicht einen fremdartigen und schlechten Geschmack annehmen, wie dies bei Butter oft der Fall ist, die aus ungewöhnlicher Weise gesäuertem Rahm oder aus Rahm mit verschiedenem Säuregrade dargestellt wurde. Vergleichende Verss. fielen zugunsten des neuen Verf. aus. (13. Bulletin der Dominion Experimental Farms. Ottawa [Canada]; Mälkeritidende 21. 384; Milch-Ztg. 37. 409—10. 29/8.)
RÜHLE.

A. Rosenstiehl, *Untersuchungen über die Weinbereitung durch Gärung steriler Moste*. (Vgl. S. 260 u. 534.) Vf. teilt einige Gutachten von Sachverständigen über Kostproben von Weinen mit, die nach seinem Verf. hergestellt worden waren. Es geht aus diesen Gutachten hervor, daß das ROSENSTIEHLsche Verf. besonders zur Herstellung kleinerer Weine mit gutem Erfolg zur Anwendung gelangen kann. (Chem.-Ztg. 32. 814—15. 26/8.)
DÜSTERBEHN.

A. Rosenstiehl, *Über die Beteiligung der Hefen und der Traubensorten bei der Bildung der Buketts der Weine.* (Chem.-Ztg. 32. 865—66. 9/9. — C. 1908. II. 260. 534.) DÜSTERBEHN.

Pierre Breteau, *Über den Arsengehalt der Weine von solchen Weinstöcken, welche mit Arsenverbindungen behandelt worden sind.* Vf. hat in 15 verschiedenen derartigen Rotweinen Mengen von 0,002—0,200 mg As pro Liter gefunden. Die in 3 Weinen nachgewiesenen Mengen von 0,1 u. 0,2 mg As rühren nicht von der Behandlung des Weinstockes mit arsenhaltigen Fll., sondern ohne Zweifel von einer späteren Behandlung des Weines mit H_2SO_4 , Disulfit etc. her. Da ein Wein, welcher von keiner Arsenbehandlung unterworfen gewesen Weinstöcken stammt, annähernd 0,01 mg As pro Liter enthalten kann, so scheint die Behandlung der Weinstöcke mit arsenhaltigen Fll. dem Wein pro Liter weniger als 0,03 mg As zuzuführen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 154—58. 16/8.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

M. Overlach, *Die Allophansäure und ihre Bedeutung für die Chemie der Heilmittel.* Die Allophansäure als solche hat erst in Verb. mit anderen Präparaten therapeutische Bedeutung. Sie macht fl. Körper zu festen, korrigiert den Geschmack, reduziert schlechte Gerüche u. dgl. mehr. Als Beispiele führt Vf. die Verb. der Allophansäure mit Sanatol, mit Ricinusöl u. mit Kreosot an, über deren klinische Anwendung noch Mitteilung folgen werden. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1403—4. 27/7. Berlin.) PROSKAUER.

P. Runge, *Über stark wasseraufnahmefähige Vaselinealben.* (Vgl. BLATZ, S. 901.) Vf. weist darauf hin, daß der Gedanke, hochmolekulare Alkohole als Zusatz zu Vaseline zu benutzen, um dessen W.-Aufnahmefähigkeit zu erhöhen, weder neu, noch originell ist. Schon 1902 brachte die Firma J. D. RIEDEL in Berlin ein Gemisch von Ungt. Paraffini mit den Alkoholen des *Carnaubawachs* als *Cearinum Ipleid* in den Handel. Verss. ergaben, daß Wachsalkoholmischungen sich lediglich als ein wenig vorteilhaft verändertes Coldcream darstellten. In bezug auf *Cetosan* bemerkt Vf., daß es die Anforderungen UNNAS an eine brauchbare Kühl- u. Salbengrundlage durchaus nicht erfüllt, weder die der W.-Aufnahmefähigkeit, noch diejenige völliger Neutralität und Unzersetzlichkeit. Bei aus reinerem Wollfett hergestellten *Eucerinum anhydricum* wurde neuerdings eine maximale Hydrophilie (Wasserkontinenz) von 700% erreicht. Zum Schluß erwähnt Vf. noch seine und LIFSCHÜTZS Verss. dem *Vaselin* die Eigenschaft der W.-Aufnahmefähigkeit ohne irgend welche Zusätze zu verleihen. (Pharm. Zentralhalle 49. 695—98. 27/8. Hamburg.) HEIDUSCHKA.

Cousin, *Das Pyrojodon.* Das Pyrojodon, eine italienische Spezialität, ist eine Leg. von 24,30 g Pyramidonjodhydrat und 7,40 g Pyramidon in W. ad 100 g und wird dargestellt durch Auflösen von 23,03 g Pyramidon und 12,5 ccm HJ, 0,631 g HJ in 1 ccm enthaltend, in W. ad 100 g. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 158 bis 161. 16/8.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Pyrenoltabletten und Eglatolkapseln von Dr. Horowitz.* (Vergl. S. 902.) Die neuerdings in den Handel kommenden Tabletten und Kapseln enthalten anscheinend die annähernd richtige Menge von Pyrenol (0,434—0,527 g) u. Eglatol (0,431—0,601 g). Da aber nicht der ganze Inhalt der Kapseln aus Eglatol

besteht, so ist eine wirkliche Kontrolle des Inhalts vollkommen unmöglich. Vf. bezeichnet die Eglatolkapseln als die unzuverlässigste Arzneizubereitung, die existiert. Mit den Pyrenoltabletten sei es nicht besser. (Apoth.-Ztg. 23. 622—23. 26/8. Bonn.)
DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, Indoform (Salicylsäuremethylenacetat). Unter dem Namen Indoform bringt die Chemische Fabrik FRITZ SCHULZ in Leipzig ein Präparat in den Handel, welches angeblich Salicylsäuremethylenacetat sein soll, nach den Unters. des Vfs. aber ein Gemisch von rund $\frac{1}{3}$ Salicylsäure und $\frac{2}{3}$ Acetylsalicylsäure ist, welches außerdem gerade eben nachweisbare Spuren irgend einer Formaldehydverb. und wahrscheinlich Spuren von Salicylsäuremethylester enthält. Eine Mischung von 1 Tl. Salicylsäure und 2 Tln Acetylsalicylsäure läßt sich durch einfaches Befuchten mit wenig Formaldehydulg., Wiedertrocknen u. nachfolgendes Parfümieren mit einer äußerst geringen Spur von Salicylsäuremethylester in ein Präparat verwandeln, welches alle Eigenschaften des Indoforms zeigt. (Apoth.-Ztg. 23. 641—43. 2/9. 650—51. 5/9. Bonn.)
DÜSTERBEHN.

Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Sabromin, dibrombehensaures Calcium. Das Sabromin wird durch Anlagerung von Brom an Eruca-säure und Überführung der gebildeten Dibrombehensäure in ihr Ca-Salz erhalten. Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Rk., unl. in W., A., Ä. u. Aceton, l. in Bzl., Bzn. und CCl_4 , enthält ca. 29% Brom u. 3,8% Ca. (Apoth.-Ztg. 23. 652. 5/9.)
DÜSTERBEHN.

Balland, Über die Aleuritkörner von Cochinchina. Die Analyse zweier Sorten von Aleuritkörnern lieferten folgende Werte: W.: 4,40, 4,90%; N-Substanz: 21,80, 24,32%; Fett: 58,70, 52,50%; Extraktivstoff: 7,80, 10,27%; Cellulose: 3,40, 3,75%; Asche: 3,90, 4,26%. Die Körner der ersten Sorte wogen im Durchschnitt 5 g, die der zweiten 2,7 g. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 23. 162. 16/8.)
DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Heinrich Frings junior, Die Modelle 1908 der kombinierten Untersuchungsapparate nach Frings. Beschreibung einiger kleiner Abänderungen des früher konstruierten Apparates (Dtsch. Essigind. 9. [1905] Nr. 29) zur schnellen Bestimmung von S. und A. in der gleichen Flüssigkeitsmenge (Essig, Wein); die Neuerungen beziehen sich fast ausschließlich auf die Alkoholbestimmungstechnik. (Dtsch. Essigind. 12. 265—66. 21/8. 273—74. 28/8. Aachen.)
MEISENHEIMER.

Josef Schmidt, Ein neuer Destillierapparat mit Luftkühlung für Stickstoffbestimmungen. Der für 6 gleichzeitige Bestst. eingerichtete App. unterscheidet sich von der üblichen Anordnung wesentlich dadurch, daß der Brenntisch und damit auch die Kolben und Destillierröhren nach Bedürfnis gehoben und gesenkt werden können. (Wchschr. f. Brauerei 25. 504. 29/8. Wien. Hochschule für Bodenkultur.)
MEISENHEIMER.

Philip Adolph Kober, Ein neuer Apparat zur quantitativen Verflüchtigung von Ammoniak. FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 161; C. 1903. I. 257) hat eine Methode angegeben, um Ammoniak in physiologischen Fl. oder in Lsgg. die sich beim Erhitzen über 50° zers., zu bestimmen. Diese Methode beruht im wesentlichen darauf, daß man einen Luftstrom durch die zu prüfende Lsg. und durch eingestellte S. leitet und dann die überschüssige S. mit Alkali zurücktitriert. Nach Verss. des

Vfs. kann diese Methode des Übertreibens von *Ammoniak* auch beim KJELDAHL'schen Prozeß angewendet werden, wenn man in folgender Weise verfährt.

Nachdem die Digestion in der üblichen Weise ausgeführt worden ist, verd. man die erkaltete Masse mit einer bestimmten Menge W., und zwar werden auf 25 ccm konz. H_2SO_4 95 ccm W. und auf 10 ccm konz. H_2SO_4 40 ccm W. verwendet. Man läßt dann auf Zimmertemp. abkühlen und setzt die Apparatur in der aus Fig. 39 ersichtlichen Weise zusammen. Die eingestellte S. befindet sich in dem

mit einem FOLINSchen Rohr *F* versehenen Zylinder *A*, die mit der erforderlichen Menge W. verd. u. auf Zimmertemp. abgekühlte Lsg. im KJELDAHL'schen Kolben *B*, während *C* gesättigte NaOH in solcher Menge enthält, daß sie die Lsg. in *B* deutlich alkal. zu machen vermag. Das Rohr *T* soll nicht mehr als 1 cm tief in die Lsg. eintauchen. Man beginnt nun in solcher Weise mit dem Saugen, daß ca. 1 bis 2 Min. erforderlich sind, um alles Alkali überzuführen. Gleichzeitig bewirkt man durch kurzes Schwenken des KJELDAHL'schen Kolbens, daß Säure und Alkali sich ordentlich mischen. Dann entfernt man *C*, verbindet mit einem NH_3 -freie Luft liefernden App. u. läßt die Luft so schnell durchstreichen, als es möglich ist, ohne daß S. aus *A* durch Schäumen verloren geht. Das Saugen muß so lange fortgesetzt werden, bis der KJELDAHL'sche Kolben wieder Zimmertemp. angenommen hat. Es empfiehlt sich, möglichst carbonatfreies (am besten elektrolytisch dargestelltes) NaOH zu verwenden. Das Übertreiben ist in einer Stunde beendet, doch beeinflußt längeres Saugen das Resultat nicht. Bei den Kontrollvers. wurden gut mit der älteren Destillationsmethode übereinstimmende Resultate erhalten.

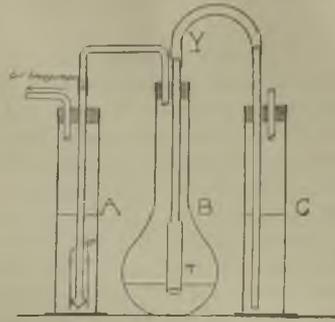


Fig. 39.

Bei der FOLINSchen Methode zur *Best. von Harnstoff* kann der Saugapp. mit Vorteil verwendet werden, wenn folgendes beachtet wird: 1. Die $MgCl_2$ -Lsg. muß in einen KJELDAHL'schen Kolben übertragen werden, u. zwar so, daß das Volumen der Lsg., ohne Berücksichtigung der im FOLINSchen Kühler enthaltenen Lsg., nicht mehr als 50 ccm beträgt. 2. Es muß mehr, als die zur vollständigen Fällung des $MgCl_2$ ausreichende Menge NaOH verwendet werden. 3. Der KJELDAHL'sche Kolben muß nach beendetem NaOH-Zusatz geschüttelt werden, bis alle Klumpen von $Mg(OH)_2$ verschwunden sind. 4. Das Saugen muß ca. 2 Stdn. lang fortgesetzt werden.

Der Saugapp. kann bei der FOLINSchen *Ammoniakbest.* benutzt werden, wenn man an Stelle des hohen Zylinders ein KJELDAHL'schen Kolben verwendet u. nicht, wie sonst, 1 g trockenes K_2CO_3 zusetzt, sondern 5–10 ccm gesättigter K_2CO_3 -Lsg. mit einer Pipette bei Y einführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1131–35. Juli. [20/4.] New-York City. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) ALEXANDER.

F. V. Kallab, *Die physikalische Farbenanalyse*. Redner schildert den nach DRP. 193814 und 198449 (vgl. C. 1908. I. 1122 und 2072) beschriebenen *Apparat* und führt seine Anwendung vor. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1637–39. 31/7. [10/6.*])

BLOCH.

S. F. Acree, *Über die Indicatorentheorie*. (Vgl. auch S. 440 und 540.) Eine gemeinsame Aussprache mit STIEGLITZ hat den Vf. zu der Überzeugung gebracht, daß ihre beiden Ansichten gar nicht so sehr voneinander abweichen (vgl. Amer. Chem. Journ. 39. 429; C. 1908. I. 1518). Die Autoren haben ein Übereinkommen

über die weitere experimentelle Bearbeitung dieses Gegenstandes getroffen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 649—50. Mai. [25/4.] JOHN HOPKINS UNIV.) SACKUR.

Julius Stieglitz, *Die Indicatorentheorie* (vgl. vorst. Ref.). Vf. bedauert ebenfalls die Mißverständnisse, die seine Polemik mit ACREE getrübt hatten. Er betont nochmals, daß die einfache Chinontheorie den vollständigen Farbumschlag der Indicatorentheorie nicht erklären kann. (Amer. Chem. Journ. **39**. 651—53. Kent Chem. Lab. University of Chicago.) SACKUR.

F. Dhuique-Mayer, *Analyse einer Lösung, enthaltend ein Gemisch von Sulfiden, Sulphydraten, Polysulfiden und Thiosulfaten*. Die Reaktion der B. von Na_2S nach $\text{NaSH} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ findet ohne Wärmeentw. statt, gleichsam als ob die Rk. nicht stattgefunden hätte und Na_2S in dieser Lsg. nicht vorhanden wäre, sondern dissoziiert in NaSH u. NaOH . Titriert man 1 ccm einer Lsg. von chemisch reinem Na_2S mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und Stärke, so ist die vorher alkal. Lsg. nach Beendigung der Rk. vollständig neutral gegen Phthalein geworden. Bestimmt man in einem weiteren ccm die Alkalität mittels $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 u. Phthalein, titriert die so neutralisierte Lsg. von neuem mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., so ist die Fl. sauer geworden, u. zwar ist die Acidität, mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH -Lsg. bestimmt, gleichgroß wie die ursprüngliche Alkalität. Es ist, als ob das Mol. Na_2S dissoziiert ist in eine neutrale u. eine alkal. Gruppe: $\text{NaSH} + \text{J}_2 = \text{NaJ} + \text{HJ} + \text{S}$; die Lsg., bleibt sie alkal., wird durch die Titration mit Jod neutral gemacht, hat man sie jedoch vorher neutralisiert, so wird sie sauer. Sättigt man die Na_2S -Lsg. mit H_2S , so verwandelt sie sich in eine Lsg. von NaSH ; diese ist nicht mehr alkal.; die Titration mit Jod und die Rücktitration der HJ entsprechen einander vollkommen; $\text{NaSH} + \text{NaOH}$ ist $\text{NaSH} + \text{NaSH}$ geworden. Zur Analyse eines Gemisches von Na_2S u. NaSH betrachtet man dieses als ein Gemisch von NaOH u. NaSH und titriert 1 ccm der Lsg. folgendermaßen: 1. Alkalität mittels $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . 2. Jodtiter mittels $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., 3. Rücktitration der HJ mittels $\frac{1}{10}$ -n. NaOH . Ist dabei keine Alkalität nachweisbar, so ist Sulfid abwesend (NaSH ist neutral gegen Phthalein). Ist die Alkalität gleich dem Rücktiter, so ist Sulphydrat abwesend. Ist die Alkalität A kleiner oder größer als der Rücktiter R , so ist mit Na_2S NaSH oder NaOH vorhanden. — Kommen Polysulfide oder Thiosulfate zu, so werden weder die ursprüngliche Alkalität noch der Rücktiter geändert; nur der Jodtiter vergrößert sich. Ist gleichviel Sulfid und Sulphydrat vorhanden, so ist die Anzahl der ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. immer genau doppelt so groß wie die Anzahl der zur HJ -Titration gebrauchten ccm; in Ggw. von Polysulfiden oder Thiosulfaten aber überschreitet der Jodtiter das Doppelte des Rücktiters.

Bei der Ausführung verd. man 10 ccm der Lsg. auf 100 ccm, verd. 10 ccm dieser Lösung (entsprechend 1 ccm der ursprünglichen) auf etwa 200 ccm, fügt einige Tropfen Phthalein zu und titriert mit H_2SO_4 (A); man fügt einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bis zur Blaufärbung (Titer I). Endlich entfärbt man durch einen möglichst kleinen Tropfen der verd. Lsg. und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zur Rosafärbung des Phthaleins (R). Man verd. weitere 10 ccm, fügt 2 g PbCO_3 zu, schüttelt, filtriert, wäscht und titriert mit Jodlsg.; Sulfide, Sulphydrate u. Polysulfide sind zerstört worden; der neue Jodtiter (H) bezieht sich auf Thiosulfate. — Es sind nun: A = Sulfide, R = NaSH total, $R - A$ = wirkliches NaSH , $I - 2R$ = Polysulfid u. Thiosulfat, H = Thiosulfat, $(I - 2R) - H$ = Polysulfid. Die Koeffizienten für die Berechnung sind die Zehntel der Molekulargewichte; bei Polysulfiden teilt man den Titer durch 2 und drückt sie als Na_2S_x aus. Ist z. B. $A = 3,5$, $I = 128,8$, $R = 64,1$, $H = 0$, so ist Na_2S $3,5 \cdot 7,8 = 27,3$ g

im l, NaSH = $(64,1 - 3,5) \cdot 5,6 = 339,3$ g im l, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{(128,8 - 128,2) \cdot 11}{2} = 3,3$ g
 im l. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 273—74. 26/7. Lab. der KUHLMANNschen Werke Roubaix.) BLOCH.

Moritz Kohn, *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Halogens in Quecksilberchlorid sowie im Quecksilberbromid.* HgCl_2 und HgBr_2 werden durch alkal. H_2O_2 -Lsg. noch leichter als HgJ_2 zers. (vgl. S. 843), so daß sich das Halogen genau bestimmen läßt. Man verwendet auf 0,5—0,6 g Salz ca. 2 g reinstes, aus metallischem Na bereitetes NaOH, erhitzt erst zum Schluß auf Siedetemperatur zur Zerstörung des H_2O_2 . Das Filtrat ist völlig frei von Hg. Das Halogen wird als Silbersalz gewogen u. ergab statt 26,17 für HgCl_2 , 26,11—26,40 u. statt 44,43 für HgBr_2 , 44,33—44,71. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 271—72. 28/8. [26/5.] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Ernst Cohen, *Zur elektroanalytischen Bestimmung des Antimons.* Die elektrolytische Best. des Antimons aus cyanalischer Sulfidlg. ergibt zu hohe Werte, wie auch SCHEEN neuerdings gefunden hat (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 257; C. 1908. I. 2205). DOBMAAR hat gezeigt, daß der Fehler auf eine Oxydation und auf den Einschluß von Schwefelverb. zurückzuführen ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 301. 29/5. [16/5.] Utrecht. VAN'T HOFFs Lab.) SACKUR.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Methode zur analytischen qualitativen und quantitativen Trennung der Metallbasen.* Es wird eine neue allgemeine Methode zur qualitativen Trennung der Metalle angegeben. Die angesäuerte u. von organischen Stoffen, außer Essigsäure, befreite Lsg. wird mit HCl versetzt; Pb, einwertiges Hg, Ag, Tl und W werden niedergeschlagen. Die zurückbleibende Lsg. wird mit H_2S behandelt: niedergeschlagen werden As, Sn, Sb, Mo, Au, Pt, Ir, Se, Te; Pb, Bi, Cu, Cd, Zn, zweiwertiges Hg, Os, Pd, Rh, Ru. Dieser Nd. wird durch Behandlung mit Na_2S in zwei Gruppen gespalten. Die Lsg., welche die durch H_2S nicht ausgefällten Metalle enthält, wird mit Na_2HPO_4 , NaOH und NaOBr versetzt; in Lsg. bleiben W, V, Al, Be, Cr, Zn, K, Cs, Na, Rb, Ta, Nb. Der Rückstand wird getrocknet und mit Soda geschm.; man löst in sd. HCl und behandelt mit NH_3 , wodurch Mn, Fe, U, Th, In, Ga, Zr, Ce, La, Di, Ti, Ne, Er, Gd, Ge gefällt werden, während Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, Li in Lsg. bleiben. Bezüglich der Weiterbehandlung der so gebildeten einzelnen Gruppen muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 327—38. Aug.-Sept.) HENLE.

W. Autenrieth, *Eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums in Silicaten.* Vf. empfiehlt KONINCKs Natriumkobaltnitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Na}_3$, zur Best. des K in der Gesteinsanalyse. 1—5 g feinsten Gesteinspulvers werden mit HF (+ H_2SO_4) vollständig aufgeschlossen, die S. abgedampft und der fein zerriebene Rückstand mit 30—40 ccm h. W. angerührt. Nach Zusatz von 10 ccm konz. wss. Lsg. von K-freiem kristallisiertem Natriumacetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), aus dem DE KONINCKs Reagens auch bei 24-stünd. Stehen kein Kobaltgelb ausscheiden darf und nach 10 bis 15 Min. langem Kochen wird der Nd. (basische Acetate von Fe und Al, TiO_2) abfiltriert und gut ausgewaschen. Die auf 15—20 ccm eingengten Filtrate werden dann mit 5—10 ccm Kobaltreagens versetzt und 24 Stdn. k. stehen gelassen. Der entstandene Nd. wird auf aschenfreies Filter gebracht, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und möglichst vollständig in eine kleine Porzellanschale geschüttet. Das Filter wird verascht und der Ertrag mit in die Porzellanschale gegeben. Das Kobaltgelb wird nun mit 25%ig. HCl (D. 1,124), tropfenweise zugesetzt, gelöst, die

blaue Lsg. zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand mit 5–6 ccm H_2SO_4 -freier Überchlorsäure (D. 1,124) übergossen, eingedampft, nochmals mit dem gleichen Quantum übergossen und auf der Asbestplatte erhitzt, bis reichliche weiße Nebel von Überchlorsäure entweichen. Das Gemenge der Perchlorate von K, Na u. Co durchrührt man mit 10 ccm 96%ig. A. (+ 0,2% Überchlorsäure) und läßt $KClO_4$ als weißes, sandiges Pulver sich absetzen. Dieses wird mit etwa 20 ccm des obigen A. + Ä. in Goochtiigel ausgewaschen und dann im Luftbad bei 120–130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, worauf man durch Multiplikation des erhaltenen Kaliumperchlorats mit dem Faktor 0,34019 die entsprechende Menge an K_2O erfährt. Bei sorgfältigem Arbeiten liefert die Methode gleiche Resultate, wie die von LAWRENCE SMITH, wie an Analysen von Gneisen und Biotitglimmern gezeigt wird. Selbstverständlich kann das K aus dem Kobaltgelb auch als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht werden. — *Bereitung von De Konincks Kobaltreagens.* Man löst 30 g kristallisiertes Kobaltnitrat, $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$, in 60 ccm W. und fügt 100 ccm konz. Natriumnitritlsg., entsprechend 50 g festem $NaNO_2$, sowie 10 ccm Eg. zu. Um das stets vorhandene K zu entfernen, filtriert man nach 1–2 Tagen und hat dann ein Reagens, das sich in dunklen Flaschen mindestens 3–4 Wochen hält. Älteres Reagens wird geprüft, indem man einige Tropfen davon in 5 ccm destilliertes W. schüttet, nachdem man in dasselbe einen Tropfen einer 10%ig. KCl -Lsg. gebracht hat. Es muß dann fast augenblicklich ein gelber Nd. entstehen (vgl. VAN LEENT, Ztschr. f. anal. Ch. 40. 569; C. 1901. II. 1178). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 513–17. 1/9. Freiburg i. Br.) ETZOLD.

W. A. Drushel, *Die Anwendung der Kobaltnitritmethode zur Bestimmung des Kaliums in Böden.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 223; C. 1908. I. 1328.) Man zieht eine gewogene Menge des trockenen Bodens auf dem Wasserbad mit überschüssiger Salzsäure aus, verdampft den Überschuß der S., entfernt die Basen mit Na_2CO_3 oder NH_4OH und Ammoniumoxalat, dann Ammoniumsalze und organische Stoffe durch Glühen, löst den Rückstand in wenig W. mit einigen Tropfen Essigsäure, dampft das Gemisch mit einem Überschuß von Natriumkobaltnitrit ein, bis es dickfl. wird, rührt den Rückstand mit k. W. an und filtriert durch Asbest im Filtertiigel; dann wäscht man das gefällte Kaliumnatriumkobaltnitrit mit halbgesättigter Chloridlsg., behandelt es mit überschüssigem $KMnO_4$ in h. verd. Lsg., zerstört die Permanganatfarbe durch überschüssige s. n-Oxalsäure und titriert deren Überschuß mit Permanganat zurück. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 97–101. 8/7. New-Haven. Kent. Chem. Lab. der YALE-Univ.) HÖHN.

E. P. Moore und J. W. Bain, *Verlust an Kohlenstoff während der Lösung von Stahl in Kaliumkupferchlorid.* Es besteht noch immer eine Unsicherheit darüber, ob Verluste an Kohlenstoff auftreten, falls die Lsg. des Stahles in Kaliumkupferchlorid geschieht. Die Vff. wollten durch eine direkte Best. diese Ungewißheit beseitigen, lösten zu diesem Zwecke Stahl in der Kaliumkupferchloridlsg. u. führten die entweichenden Gase über erhitztes CuO in eine mit $Ba(OH)_2$ beschickte Absorptionsröhre. Das $BaCO_3$ wurde abfiltriert und als Sulfat gewogen. Bei einer Versuchsreihe wurde 0,05, bei einer anderen 1,22% Kohlenstoffverlust festgestellt. Die Autoren halten diese Zahlen nicht für absolut richtig, aber doch für solche von guter Annäherung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 845–46. 31/8. [16/5.]) MEUSSER.

Virgil Coblentz und Otto B. May, *Goldchloridchlornatrium.* Da sich bei der Ausführung der Au-Best. im Goldchloridchlornatrium nach der U. S. Pharmakopoe ein Teil der vorgeschriebenen Menge H_2O , zersetzt, bevor alles Au reduziert ist,

empfehlen Vff. bei diesem Verf. noch ein zweites Mal eine gleiche Menge H_2O , hinzuzufügen. Bei einer Neuausgabe der Pharmakopoe halten sie die Angabe von Formaldehyd (vgl. VANINO, Pharm. Zentralhalle 40. 275; C. 99. I. 1225) als Reduktionsmittel und die Anwendung von 0,3 statt 0,5 g Salz für besser. In bezug auf die Angaben BERNEGANS (S. 432) über Chlorgoldnatriumunterss. sind Vff. der Ansicht, daß man, wenn bei diesen Analysen die Filtrate mit einer weiteren Menge Reduktionsmittel erhitzt worden wären, mehr Au gefunden hätte. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 108—9.) HEIDUSCHKA.

Wilhelm v. Genersich, *Nachweis und Bestimmung von Borsäure, Salicylsäure und Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln*. Kritische Besprechung und Durcharbeitung der hierfür vorhandenen Verf. auf Grund eigener Verss. Zum *Nachweise der Borsäure* ist die Curcumareaktion am geeignetsten u. zu ihrer *Best.* das von K. WINDISCH (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 641; C. 1905. II. 272) abgeänderte Verf. von VADAM. Zum *Nachweise der Salicylsäure* empfiehlt Vff., die Lsg. mit H_3PO_4 anzusäuern und in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase einzudampfen; auf der der Fl. zugekehrten Seite des ersteren haftet ein mit verd. $FeCl_3$ -Lsg. getränkter Streifen Filtrierpapier, womit der Nachweis noch bei einer Verdünnung von 1 : 10 000 leicht gelingt. Die *Best. der Salicylsäure* geschieht am genauesten mit dem jodometrischen Verf. von FREYER. Zum *Nachweise der Benzoesäure* können fetthaltige Substanzen mit verd. Sodalg. ausgezogen und dieser nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Ä. oder Bzl. die Benzoesäure entzogen werden. Nicht fetthaltige Substanzen können sofort mit Ä. oder Bzl. behandelt werden; für Bzl. eignet sich hierzu am besten der Perforierapparat von GADAMER. Der Nachweis gelingt dann mittels der $FeCl_3$ -Rk. Die *Best. der Benzoesäure* kann durch Titration ihrer Lsg. oder durch Wägung des Rückstands nach vorsichtiger Verdampfung des Extraktionsmittels bei möglichst niedriger Temp. (Ä., PAe., Bzl. und Gemische der beiden letzten) geschehen, oder endlich durch Verdampfen des Extraktionsmittels nach Zusatz von etwas NH_3 , Aufnehmen des Rückstands mit etwas W., Füllen mit verd. Bleiacetatlg. u. Wägen des erhaltenen Bleibenzoats. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 209—25. 15/8, Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

Franz v. Fillinger, *Über den Nachweis von Formaldehyd*. Die von HEHNER (The Analyst 21. 94; C. 96. I. 1145) zunächst zur Prüfung von Milch auf Formaldehyd angegebene Rk. ist keine allgemeine Aldehydrk., sondern kommt anscheinend nur dem Formaldehyd zu. Auch verschiedene aromatische KW-stoffe u. SS., sowie Phenole und Aminoverbb. geben keine der Rk. ähnliche Färbung. Zum Eintritte der Rk. ist neben der Ggw. von Formaldehyd auch die Ggw. von Eiweiß oder Pepton Bedingung, und spielen diejenigen Eiweißkörper die wichtigste Rolle, die eine Indolgruppe enthalten. Bereits HEHNER beobachtete, daß Eiweiß bei der Rk. nicht durch Leim (Gelatine) ersetzt werden kann. Die Menge der vorhandenen Eiweißkörper ist nicht gleichgültig. Die Rk. gelingt am besten, wenn die zu prüfende Lsg. 0,1—0,4% davon enthält; außerdem sind auf 100 ccm Lsg. noch 10 Tropfen einer 5%ig. $FeCl_3$ -Lsg. hinzuzufügen. 5—10 ccm der so vorbereiteten Lsg. werden dann mit gleichviel konz. H_2SO_4 im Reagensglas unterschichtet. Bei Ggw. von Formaldehyd entsteht an der Berührungsstelle ein violettblauer Ring. Bei sehr wenig Formaldehyd ist die Färbung rötlich violett. Zum *Nachweise* in sonst eiweißfreien Legg. (z. B. in Destillaten) eignet sich wegen seiner Löslichkeit am besten das Pepton (WITTESches Pepton). Zu konzentrierte Formaldehydlegg. müssen verdünnt werden.

Zum *Nachweise des Formaldehyds in Milch* wird letztere auf das Zehnfache

verdünnt. Empfindlicher wird die Rk. aber, wenn man 50 ccm Milch mit 50 ccm 20%ig. Phosphorsäure versetzt u. die Hälfte des Gemisches abdestilliert. Es ließen sich in Milch noch 0,004%, im Destillat noch 0,0008% Formaldehyd nachweisen. Zum *Nachweise des Formaldehyds in Butter und Fleisch* wird erstere mit W. geschmolzen (am Rückflußkühler) und die wss. Lsg. geprüft. Fleisch wird mit dem gleichen Gewichte 20%ig. Phosphorsäure gemischt u. die Hälfte des Gesamtgewichts abdestilliert. Es ließen sich in Fleisch noch 0,024% Formaldehyd nachweisen; bei 0,016% wurde die Rk. schwächer und war bei 0,008% kaum sichtbar. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 226—31. 15/8. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. Dr. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

L. v. Liebermann, *Nachweis von eiweißartigen Körpern mittels Formaldehyd*. In Umkehrung der HEHNERschen Rk. (vgl. vorst. Ref.) läßt sich noch 1 mg *Eier-eiweiß oder Albumose* (WITTESches Pepton) in 10 ccm W. mit Formaldehyd nachweisen; die Rk. tritt aber auch noch in einer Verdünnung 1 : 50 000 ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 231. 15/8.) RÜHLE.

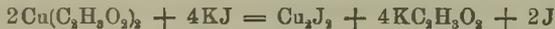
Franz v. Fillinger, *Über das Verhalten von metallischem Aluminium in Berührung mit Milch, Wein und einigen Salzlösungen*. Die Beobachtungen von PLAGGE und LEBBIN (Über Feldflaschen u. Kochgeschirre aus Aluminium. Berlin 1893. Verlag von AUG. HIRSCHWALD), nach denen vom sanitären Standpunkte aus die Verwendung von Trink- u. Kochgeschirren aus Al nicht bedenklich ist, werden durch eigene Verss. bestätigt; auch Milch, selbst saure, sowie Wein löst keine nachweisbaren Mengen von Al. NaHCO_3 ($\frac{1}{10}$ -n. Lsg.) löste beträchtliche Mengen Al; CaCl_2 , CaSO_4 und MgSO_4 vermehren, wahrscheinlich durch B. von Silicaten, das Gewicht des Al. Dementsprechend lösten alkalicarbonathaltige Mineralwässer beim Kochen etwas Al auf (12 mg auf 1,1590 g Gewicht des Al-Blechs) während an Ca-Salzen u. an MgSO_4 reiche Mineralwässer das Gewicht metallischen Al vermehrten (7 mg auf 1,2174 g). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 232—34. 15/8. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. Dr. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

J. Lifschütz, *Eine Spektralreaktion auf Oleinsäure*. 1 Tropfen *Oleinsäure* wird in 3—4 ccm Eg. gel., mit 1 Tropfen 10%iger, möglichst wasserarmer Chromsäure-lsg. in Eg. versetzt, die Lsg. mit 10—12 Tropfen konz. H_2SO_4 vermischt u. stehen gelassen. Die grüne Farbe der Lsg. macht einer violett- bis kirschroten Platz, u. sie zeigt im Spektrum ein tiefdunkles, breites Absorptionsband im Grün dicht am Blau, ein schwächeres in demselben Spektralfeld näher dem Gelb und ein noch schwächeres zwischen Orange und Gelb. Erwärmen des Gemisches auf 70—80° beschleunigt die Entw. der Farbe und des Spektrums. Ggw. selbst großer Mengen gesättigter Fettsäuren beeinträchtigen die Rk. nicht. Bei fetten Ölen, also bei den *Oleinglyceriden*, tritt die Rk. mit dem charakteristischen Adsorptionstreifen in noch markanterer Weise auf. Zusatz von Chlf. behebt die anfängliche Trübung. Die Intensität der Farbe (hier reines Violettrot) und des Spektrums, das mehrere Tage ungeschwächt sichtbar ist, ist dem Gehalt des betreffenden Öles an Oleinsäure proportional, und die Rk. kann zur quantitativen spektrometrischen Ermittlung der Oleinsäure in Fett- und Ölgemengen gut angewendet werden. Bei Ermittlung geringer Mengen Oleinsäure neben großen Mengen von Stearin-, bezw. Palmitinsäure sollen etwa 0,5 g Substanz in Arbeit genommen werden. Das Reaktionsgemisch wird kurze Zeit auf 70—80° erwärmt und so viel Chlf. zugesetzt, bis in der lauwarmen Lsg. eine Trübung entsteht. Die Empfindlichkeit der Rk. ist 1 : 10 000—1 : 15 000. — Nach vorläufigen spektrometrischen Messungen dürfte der Ölsäuregehalt der vom Vf. untersuchten Probe des officinellen Ricinusöls 0,6—0,8%

betragen. Die ölige Säure des von den fremden Seifenfetten der Wollwäsche gereinigten oder mit Ä. direkt aus der Rohwolle extrahierten Wollfettes zeigt die Rk. nicht. — Geschmolzene Trichloressigsäure ruft dieselbe Farbe und Spektrum bei Oleinsäure direkt hervor, wie die Essigschwefelsäure bei der oxydierten Oleinsäure. Diese Rk. der Oleinsäure mit Trichloressigsäure ist der Rk. des Cholesterins mit demselben Reagens sehr ähnlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 446—52. 25/8. [2/7.] Bremen.)

RONA.

Fernand Bepiton, *Jodometrische Bestimmung der Harnsäure*. Der Vf. fällt die Harnsäure als Cuprosalz in essigsaurer Lsg., wobei die Phosphate in Lsg. gehen, und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssige Cu jodometrisch, nachdem er es in die höhere Oxydationsstufe übergeführt hat. Er verwendet dazu gewöhnliche Kupferweinsäurelsg., von welcher er vor jeder Best. 10 ccm jodometrisch prüft. Er nimmt 20 ccm Harn, 5 ccm Essigsäure und 20 ccm der durch eine gesättigte Lsg. von Ammoniumsulfid entfärbten Kupferlsg., schüttelt lebhaft, läßt zum Ausfallen des Cupourats $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, füllt bis zur 100 ccm-Marke mit W., mischt, filtriert, bringt einen aliquoten Teil des Filtrats in ein Meßgefäß von 100 ccm, führt 4 ccm H_2SO_4 ein, kocht bis zum vollständigen Verschwinden des Geruches nach SO_2 , um den Überschuß von SO_2 und NH_4 zu vertreiben und Cupro- in Cuprisulfat überzuführen, kühlt ab, fügt Na_2CO_3 zu, bis Cu auszufallen beginnt, gibt hierauf überschüssige reine Essigsäure zu, dann W. und läßt 2 g reines, jodatzfreies KJ sich auflösen. Dann gibt er titrierte $Na_2S_2O_3$ -Lsg. zu, bis der größte Teil des freien Jods verschwindet und die Fl. gelbliche Färbung annimmt, hierauf ein wenig Stärkeleg. und dann Thiosulfatlsg. bis zum Verschwinden der blauen Färbung. Es entspricht nach:



$1J = 1Cu$. Ist A die Menge des Cu in 10 ccm Kupferweinsäurelsg., α die durch Jodometrie gefundene, so ist $A - \alpha$ die an Harnsäure gebundene Menge Cu. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 285—86. 26/7.)

BLOCH.

J. Bongault, *Über das Verfahren von Messinger und Vortmann zur Bestimmung einiger Phenole. Trennung der Salicylsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 543.) Nachzutragen ist folgendes. Die Verss. des Vfs., bei der Einw. von Jod und Sodalsg. auf Salicylsäure *Trijodsalicylsäure* als Zwischenprod. der Rk. zu fassen, blieben ergebnislos. Da auch die Angaben der chemischen Literatur über diese Verb. sehr ungenau sind, so ist anzunehmen, daß eine Trijodsalicylsäure bisher niemals erhalten worden ist. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 145—54. 16/8.)

DÜSTERBEHN.

G. Halphen, *Über die Charakterisierung der Benzoesäure und ihren Nachweis in der Butter*. Die MOHLERSche Probe ermöglicht den Nachweis von ca. 0,5 mg Benzoesäure, wenn man wie folgt verfährt. Man bringt in ein ca. 16 cm langes Reagenrohr die Benzoesäure, gießt 2 ccm reine 66er H_2SO_4 , sodann 0,2 ccm rauchende oder gewöhnliche HNO_3 darauf, mischt und erhitzt unter zeitweiligem Rühren über einer Bunsenflamme von ca. 4 cm Höhe derart, daß die Flamme den Boden der Röhre nicht berührt. Sobald die M. Blasen zu werfen beginnt, hört man mit dem Rühren auf und erhitzt ruhig weiter, bis die Dämpfe in der Röhre dicht geworden sind und sich mit weißen Dämpfen gemischt haben. Nach dem Erkalten gibt man unter Umschwenken 5—6 ccm W. u. allmählich so viel gesättigte Natriumsulfatlsg. hinzu, bis in der Röhre keine gelben Dämpfe mehr vorhanden sind, läßt erkalten und überschichtet die Fl. vorsichtig mit reinem NH_3 , worauf eine mehr

oder weniger intensive orangerote Färbung auftritt. Ist bei nicht genauer Einhaltung der Arbeitsweise die Rk. negativ ausgefallen, so ruft ein Tropfen Ammoniumsulfhydrat, auf die Oberfläche der alkal. Fl. gebracht, sehr häufig an der Berührungsstelle der Fl. eine rote Färbung hervor.

Zum Nachweis der Benzoesäure in Butter schm. man letztere auf gesättigtem Kalkwasser, zieht nach dem Erkalten die wss. Fl. ab, säuert sie mit Phosphorsäure an, schüttelt sie mit dem halben Volumen Ä. aus u. verdunstet den Ä. Man läßt den Rückstand an der Luft trocknen, übergießt ihn mit 2 ccm H_2SO_4 , erhitzt gelinde unter Rühren (nicht über 100—110°), läßt erkalten, gibt 0,2 ccm rauch. HNO_3 hinzu, gießt die Fl. in ein Reagenrohr u. verfährt wie oben angegeben. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 201—3. 1/9.; Moniteur scient. [4] 22. II. 602.) DÜSTERB.

Casimir Funk, *Über den Wert der zur Bestimmung des Harnzuckers verwendbaren Methoden*. Allein auf Grund des Unterschiedes zwischen den polarimetrischen Werten und den nach BANG erhaltenen titrimetrischen darf auf das Vorhandensein einer neuen linksdrehenden, unbekanntes Substanz in Diabetikerharnen (vgl. BORCHARDT, Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 241; C. 1908. I. 2052) nicht geschlossen werden. Bei Anwendung der BERTRANDSchen Zuckertitrationsmethode stimmen diese Werte ausreichend überein. Dieses Verf. kann wegen seiner Genauigkeit u. scharfen Umschlages für Zuckerbestst. auch im Harn empfohlen werden. Es besteht darin (vgl. Bull. de la Soc. de chim. de France 35. 1285), daß die zuckerhaltige Fl. mit einer FEHLINGschen Lsg. von bestimmtem Gehalt 3 Min. lang gekocht, der Cu_2O -Nd. auf einem Asbestfilter abfiltriert und mit h. W. nachgewaschen wird. Der Nd. wird in einer Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ in H_2SO_4 gel. und das entstandene Ferrosalz mit $KMnO_4$ -Lsg. titriert. — Die BANGsche Methode ist für reine Zuckerlsgg. von ausreichender Genauigkeit; für exakte Harnzuckeranalysen kann sie jedoch keine Anwendung finden; da diese bis zu 0,7% zu hohe Werte liefert. Dies beruht darauf, daß die BANGsche Methode die Gesamtreduktion des Harnes bestimmt. Nach BERTRAND zeigt ein normaler Harn eine Reduktion (auf Traubenzucker berechnet) von 0,08%, nach BANG eine solche von 0,2—0,4%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 507—11. 25/8. [12/7.] Wiesbaden. Chem. Lab. d. inn. Abt. d. städt. Krankenhauses.) RONA.

M. Herman, *Forensischer Nachweis von Stärkemehl mit Hilfe des polarisierten Lichts*. Das Bild, welches Stärkekörner unter dem polarisierenden Mikroskop darbieten, ist außerordentlich charakteristisch, und die Anwendung dieses Instruments ermöglicht zuweilen den Nachweis von Stärkemehl, wenn andere Methoden völlig versagen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 340—42. Aug.-Sept.) HENLE.

C. A. Browne, *Chemische Analyse und Zusammensetzung amerikanischer Honige*. Es sollte 1. die allgemeine Zus. der Landesbonige im Hinblick auf den Einfluß der verschiedenen Blumennectare, sowie der örtlichen Bedingungen bestimmt werden, 2. eine allgemeine Regel für die Schwankungen in der Zus. der amerikanischen Honigsorten aufgestellt werden, u. 3. sollten die offiziellen Verff. der Honiganalyse nachgeprüft und womöglich verbessert werden.

Die Unters., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, ergaben zu 1 u. 2, daß Luzernenhonige gewöhnlich niedern Gehalt an Dextrin und unbestimmter Substanz und höchsten Rohrzuckergehalt von allen Sorten besaßen; Kompositenhonige lagen in bezug auf organischen Nichtzucker über dem Durchschnitt; Rosaceenhonige enthielten wenig Dextrin, aber viel unbestimmte Substanz; Buchweizenhonige enthielten fast keinen Rohrzucker und gaben Tannink. Ebenso verhielten sich Honige von Sumach, Pappel, Eiche, Hickory u. anderen Bäumen; sie enthielten sämtlich viel Dextrin, Asche und Honigtau.

Tupelo-, Mangrove- u. Salbeihonige besaßen hohen Lävulosegehalt. Die erwähnten Unterschiede besitzen keine allgemeine Gültigkeit und berechtigen nicht zu umfassenden Schlußfolgerungen hinsichtlich der Zus. jeder Sonderart Honig. Der Einfluß der Umgebung macht sich hauptsächlich auf den Wassergehalt bemerklich. Es scheint, als ob die Staaten des oberen Mississippi, die höhere Luftfeuchtigkeit besitzen, Honig erzeugen, der über 3,5% mehr W. enthält als der der trockenen Südweststaaten. Die Unterss. zu 3. erstreckten sich auf die Best. der direkten und Inversionspolarisation bei 20 und bei 87°, sowie des Gehaltes an W., Invertzucker, Rohrzucker, Asche, Dextrin und der Acidität. In einigen Fällen wurde auch der Gehalt an N und an Pentosanen bestimmt. Untersucht wurden über 100 Proben reiner Honige; sie wurden aus über 50 verschiedenen Blumenarten gewonnen.

Zur Ausführung der Polarisation wird das Normalgewicht (26 g) Honig zu 100 ccm bei 20° nach Zugabe von 5 ccm Tonerdebrei gelöst. Nach 18–20 stdg. Stehen der filtrierten Lsg. wird bei 20 u. bei 87° polarisiert, desgleichen nach dem Invertieren der Lsg. Aus dem Unterschied der beiden Polarisationen bei 20 u. 87° läßt sich der Gehalt an Lävulose annähernd berechnen, da die Änderungen derselben zumeist völlig durch die Änderung der spezifischen Rotation der Lävulose bedingt sind. Nach WILEY ergibt 1 g Lävulose in 100 ccm für jeden Grad Celsius eine Änderung von 0,0357° VENTZKE; die Änderung für einen Temperaturunterschied von 67° beträgt somit 2,3919°. Die Differenz zwischen der direkten Polarisation eines Honigs bei 20 u. 87°, dividiert durch 2,3919, ergibt demnach die g Lävulose im Normalgewicht Honig. Sind die Lsgg. nicht bei 20 u. 87°, sondern stets bei 20° hergestellt und jeweils auf 87° erbitzt worden, so sind die erhaltenen Ergebnisse zum Ausgleich der Ausdehnung des W. von 20 auf 87° mit 1,0315 zu multiplizieren. Betreffs der chemischen Verf. sind wesentliche Abweichungen von den bei uns gebräuchlichen nicht vorhanden. Zur Best. der Dextrine werden 8 g Honig (von Honigtau honig nur 4 g) mit 4 ccm W. in einen 100 ccm Kolben gespült und dieser mit absol. A. aufgefüllt. Nach dem völligen Absetzen des Dextrins (nach etwa 24 Std.) wird die klare Fl. durch ein Filter dekantiert und der Nd. mit 10 ccm A. (95%ig) nachgewaschen. Das im Kolben und auf dem Filter vorhandene Dextrin wird dann in wenig k. W. gelöst und die Lsg. in einer Platinschale eingedampft, getrocknet und gewogen. Der Rückstand wird dann wieder in W. gelöst und in aliquoten Teilen dieser Lsg. vor und nach der Inversion vorhandener Zucker ermittelt. Der Unterschied zwischen dem Gesamtniederschlag und dem Gehalt an Zucker gibt den Gehalt an Dextrin mit einer hohen Annäherung an.

Den Schluß der Arbeit bildet eine eingehende Besprechung des *Nachweises von Verfälschungen des Honigs*, sowie von Verschnitten aus Honigtau u. reinem Blütenhonig. Zum Nachweise von Stärke Zucker wird die von BECKMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 35. 267. [1896]) angegebene Probe auf Erythro- u. Amylodextrin mit Jod empfohlen. Neben der LEYSchen Probe zum Nachweise von Invertzucker wird die Anilinacetatprobe (Rotfärbung) empfohlen, die auf der Tatsache beruht, daß jeder künstlich dargestellte Invertzucker geringe Mengen Furfuröl enthält. Hinsichtlich aller Einzelheiten der sehr umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 751–806. September. Übersetzung des 110. Berichtes der chemischen Abt. des Landwirtschaftsministeriums der Vereinigten Staaten vom 14/3. 1908.) RÜHLE.

W. J. Young, *Mikroskopische Untersuchungen der Honigpollen*. Unters. über die Zahl der im Honig vorkommenden Pollenkörner, sowie über die Erkennung u. Mk. des Pollens solcher Blüten, die gewöhnlich von Bienen besucht werden. An-

hang zu vorsteh. Ref. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 806—20. September. Übersetzung des 110. Berichtes der chemischen Abt. d. Landwirtschaftsministeriums der Vereinigten Staaten vom 14/3. 1908.) RÜHLE.

Martin Benner, *Beitrag zur Bestimmung der Backfähigkeit der Mehle*. Nachprüfung des Verf. von v. LIEBERMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 4. 1009; C. 1902. I. 74) zu dem Zwecke, festzustellen, ob es Ergebnisse liefert, die mit der handelsmäßigen Einteilung der Mehle übereinstimmen, und ob das hiernach bestimmte Ausdehnungsvermögen des Klebers als ein Maß für die Backfähigkeit der Mehle, d. h. für die Dehnbarkeit des Teiges, gelten kann. Die angestellten Verss. haben das Verf. nach beiden Richtungen hin als geeignet zur Wertbest. der Mehle erkennen lassen. Außerdem wurde die bereits von v. LIEBERMANN gemachte Beobachtung bestätigt, daß zwischen Menge und Ausdehnungsfähigkeit des Klebers kein Zusammenhang besteht. Die direkte Best. des Rauminhalts der gebackenen Kleberkugeln ist unnötig; es genügt die Ablesung der Steighöhe des Öles im App. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 16. 234—38. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

Basil G. Mc Lellan, *Die Bestimmung des Fettes in eingetrockneter Milch*. Von den Methoden zur Best. des Fettes in eingetrockneter Milch gibt nur die nach W. SCHMIDT rasch brauchbare Resultate; dieselbe besteht im Behandeln von 2 g Milch u. w. W., Kochen mit HCl und Extrahieren mit Ä. Extraktionen der Milch im SOXHLETschen App. gaben nur bei mehrtägiger Anwendung von Ä. (D. 0,720) gute Zahlen, während Petroläther oder reinsten, wasserfreier Ä. zu niedrige, Methyläther (D. 0,720—0,730) dagegen zu hohe Resultate lieferten, da durch letztere auch andere Substanzen als Fett aus der Milch ausgezogen wurden. (The Analyst 33. 353—56. Sept.) DITTRICH.

Milchwirtschaftliche Zentralstelle für Mecklenburg-Schwerin zu Güstrow, *Eine neue Fettbestimmungsmethode in der Butter*. Das Verf. beruht auf der Auflösung und Abscheidung der Buttermilchbestandteile durch eine spezifisch schwere, alkalisch reagierende Fl. unter Anwendung der Zentrifugalkraft; gleichzeitig wird eine Lsg. des Fettes durch PAe. bewirkt. Durch Messung der abgeschiedenen Nichtfettbestandteile und Abzug von 100 ergibt sich die Menge des Butterfettes in %. Zur Ausführung des Verf., das 5 g Butter erfordert, dient ein eigens konstruiertes Butyrometer. Die Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse unter sich wie auch mit der Gewichtsanalyse ist gut (größter Unterschied etwa 0,5%). (Milch-Ztg. 37. 411—12. 29/8.) RÜHLE.

A. Schoonjans, *Die experimentellen Fehlergrenzen bei der Bestimmung des Wassers in der Butter*. Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Form des bei der Unters. von Butter auf ihren Wassergehalt verwandten Gefäßes, die Dauer des Erhitzens und sonstige Nebenumstände auf das Analysenresultat ausüben. Es zeigte sich, daß die geringsten Abweichungen bei den Arbeitsbedingungen schon beträchtliche Schwankungen in den Resultaten zur Folge haben können, und daß deshalb eine genaue Ermittlung des Wassergehalts von Butter durch direktes Erhitzen derselben auf eine bestimmte Temperatur nicht zu erzielen ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 342—60. Aug.-Sept. Gent.) HENLE.

Heike, *Die Nebenerzeugnisse der Gärung und ihre Erkennung im Branntwein*. Um für steuertechnische Zwecke schnell annähernd feststellen zu können, ob der Gehalt eines Branntweins an Nebenprod. der Gärung und Dest. 1 Gew.-% über-

schreitet oder nicht, versetzt man je 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins, sowie einer „Normalfusellösung“, bestehend aus einem ca. 88-gewichtsprozentigen Branntwein, der 1 Gew.-% der vorhandenen Alkoholmenge an Nebenerzeugnissen gelöst enthält, gleichzeitig mit je 10 ccm einer schwach violetten Lösung von $KMnO_4$. Dasjenige Gemisch, welches sich schneller entfärbt, enthält den Branntwein mit dem höheren Gehalt an Nebenerzeugnissen der Gärung und Dest. (Ztschr. f. Zollwesen u. Reichssteuern 8. 165—68. 23/7. Northeim.) HAHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Methode zur Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren im Wein*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 338—40. Aug.-Sept. — C. 1908. II. 912.) HENLE.

Joseph Race, *Bieranalyse*. I. Die Anwendung des Refraktometers zur Alkohol- und Extraktbest. Durch Vergleiche der Resultate der Dest.-Methode und des refraktometrischen Verf. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die BAETHSche Gleichung (Ztschr. f. ges. Brauwesen 28. 303; C. 1905. I. 1747) bei Proben unter ca. 4,5% A.-Gehalt sehr zufriedenstellende Resultate gibt, aber bei solchen mit höherem A.-Gehalt die Werte zu niedrig ausfallen, für letztere Proben zieht Vf. daher folgende Gleichung vor:

$$x = [0,00778r - 0,0029s]100000, \quad y = [0,0035r + 0,00130s]100000.$$

Jedenfalls erhält man mit dem Refraktometer ebenso genaue Resultate wie durch die Dest.-Methode in viel kürzerer Zeit als mit letzterer. Chloride: 50 ccm der Probe werden mit 0,5 g $BaCO_3$ verdampft, der Rückstand bis zur B. einer schwarzen Asche erhitzt, die Asche mit h. W. gut ausgezogen, der Auszug filtriert und mit $AgNO_3$ in der gewöhnlichen Weise titriert. — Zahlreiche Verss. zeigten die Unrichtigkeit von RATCLIFFS Angaben (The Analyst 32. 85; C. 1907. I. 1448), daß es unnötig sei, die Chloride durch Zusatz von Alkali zu fixieren. Die Chloridbestimmungsmethode von LOUBIOU (Rep. Pharm. 1898. 3. 10. 493) erwies sich als ungeeignet, da keine deutliche Endrk. erhalten wurde. Sulfate: An einer Anzahl von Sulfatbestst. mit und ohne Zugabe von Soda zeigt Vf., wie schon WINDISCH (Wechschr. f. Brauerei 22. 17; Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 155; C. 1905. I. 902) hervorgehoben hat, daß ein solcher Zusatz nötig ist. Durch Verss. mit Mischungen von Gips und verschiedenen Substanzen bestätigt Vf. die Ansicht RATCLIFFS (The Analyst 32. 82; C. 1907. I. 1226), daß bei Ggw. von sauren Phosphaten während des Veraschens ein Verlust von H_2SO_4 entsteht.

II. Die Hefeernährung u. toxische Wirkung der Malz- u. Surrogatbiere. Der Gehalt an P_2O_5 in Malzbieren ist bedeutend höher als in Surrogatbieren, die P_2O_5 -Best. in der Asche eignet sich daher besser als die N-Best. zur Unterscheidung dieser Biere. Durch Verss. stellte Vf. fest, daß reine Malzwürze das günstigste Verhältnis von P_2O_5 :N für die Hefeernährung hat (vgl. STERN, Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 1167; Proceedings Chem. Soc. 1898/99. Nr. 198. 182; C. 99. I. 132), die Surrogatwürzen besitzen ein bedeutend niedrigeres Verhältnis, so daß also kein Überschuß von P_2O_5 vorhanden sein kann. — Die physiologische Wrkg. der Biere kommt, abgesehen von A., den Bestandteilen des Hopfens zu. Verglichen mit Infusum lupuli (1:20) entsprechen ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ l Bier einer medizinischen Dosis. Die in Surrogatbieren vorhandenen Huminstoffe kommen im Vergleich zum Hopfen gar nicht für die toxische Wrkg. in Betracht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 544—47. 15/6. [3/4.] Manchester.) HEIDUSCHKA.

Joseph Race, *Die Bestimmung von Alkohol und Extrakt in geistigen Getränken mit Hilfe des Refraktometers*. Vf. prüfte die REIGLERSche Methode (The Analyst

21 133; Journ. Soc. Chem. Ind. 1896. 223) auf ihre Anwendbarkeit für geistige Getränke wie *Brandy* und *Whiskey*. Ausgeführt wurden die Vers. mit einem PULFRICH'schen Refraktometer bei 15,5° und die Resultate auf die Na-Linie bezogen. Bei Mischungen von A. und W. zeigte es sich, daß die Refraktionswerte nicht proportional den Mischungsmengen von A. und W. ist. REIGLER stellte fest, daß beim Wein nach Berücksichtigung des Extraktgehaltes die Differenz des so erhaltenen Refraktionsindex und desjenigen des W., dividiert durch eine Konstante (67—68), den %-Gehalt des A. angibt. Die beim Wein erhaltenen Werte sind höher als die der entsprechenden A.-W.-Mischungen, weil der Wein noch verschiedene andere Stoffe enthält, die das Resultat der Refraktion erhöhen, wie aus folgenden Brechungsexponenten ersichtlich ist: *Essigsäure* 1,373 22, *Äthylacetat* 1,37432, *Amylalkohol* 1,40912, *Alkohol* 1,36444. Vf. stellte eine Tabelle der Refraktionszahlen von A.-Mischungen von 1—100%, auf, mittels der sich die REIGLER'sche Methode für geistige Getränke benutzen läßt. Man braucht nur folgende drei Brechungsindices zu bestimmen: 1. Von dem zu untersuchenden geistigen Getränk (x). 2. Von der Fl., die durch Abdampfen von 25 ccm des geistigen Getränkes und Wiederauffüllen mit W. auf 25 ccm erhalten wird (y). 3. Von W. (z). Es ist dann a (Refraktionsindex der A.-Mischung mit demselben A.-Gehalt, wie das geistige Getränk) = $x - (y - z)$. Mittels des so erhaltenen Wertes für a läßt sich dann in der Tabelle der A.-Gehalt finden. Die Differenz der Brechungsexponenten der Lsg. des Verdampfungsrückstandes und des W. entsprechen dem Extraktgehalt. Der Analysefehler dieser A.-Bestimmungsmethode beträgt auf den %-Gehalt des A. berechnet ca. 0,1%. Aus der zum Schluß gegebenen Analysentabelle seien noch folgende Werte angeführt: *Brandy* 34—50,96%, A. u. 0,539—0,801%, Extraktgehalt, *Whiskey* 34—46,46%, A. 0,105—0,56%, Extrakt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 547—48. 15/6. [3/4.] Manchester.) HEIDUSCHKA.

Eduard Spaeth, *Die chemische und mikroskopische Untersuchung der Gewürze und deren Beurteilung*. (Siehe nachfolgendes Ref.) Vf. gibt an der Hand der Literatur eine Charakteristik der einzelnen Gewürze u. beschreibt die histologischen Merkmale, die chemische Zus., die chemischen Untersuchungsmethoden, sowie die in Anwendung kommenden Fälschungsmittel und deren Nachweis. Auch werden jedesmal die Anforderungen, welche die von verschiedenen Ländern ausgegebenen Vereinbarungen an eine normale handelsfähige und zum Verkauf geeignete Ware stellen, aufgeführt. (Pharm. Zentralhalle 49. 517—23. 2/7. 539—47. 9/7. 569—72. 16/7. 581—88. 23/7. 601—9. 30/7. 626—32. 6/8. 648—61. 13/8. 673—84. 20/8. 698 bis 706. 27/8. 718—29. 3/9. Erlangen.) HEIDUSCHKA.

L. Rosenthaler, *Die Eisenchloridreaktion der Nelken*. Der Ansicht, daß der Gerbstoff der Nelken mit FeCl₃ keine Rk. gibt, die SPAETH (s. vorsteh. Ref.) auf Grund der Vers. von TSCHIBCH-OESTERLE ausspricht, tritt Vf. entgegen. Aus seinen eigenen Vers. geht unzweifelhaft hervor, daß die Nelken einen gerbstoffartigen Stoff enthalten, und daß dieser die FeCl₃-Rk. der Nelken mindestens zum Teil verursacht. (Pharm. Zentralhalle 49. 647—48. 13/8. Straßburg i/E.) HEIDUSCHKA.

O. Miller und I. Smirnow, *Über die Oxydation des Indigotins durch Kaliumpermanganat*. (Journ. Russ. Phy.-Chem. Ges. 40. 625—37. — C. 1908. I. 2062.) LUTZ.

N. Rüsting, *Über die Bestimmung des Hydrastins im Hydrastinfluidextrakt*. Auf die Mitteilungen von HEYL (Apoth.-Ztg. 22. 907; C. 1907. II. 1291; vgl. auch Apoth.-Ztg. 22. 1058; C. 1908. I. 304) bezug nehmend, führt Vf. aus, daß nach seiner Ansicht der Grund für die von HEYL erhaltenen abweichenden Resultate

darin liege, daß seine (Vfs.) Vorschrift nicht genau befolgt worden sei. Vf. weist darauf hin, daß die Mischung von W. u. Extrakt eingekocht und nicht nur auf dem Wasserbade eingengt werden müsse, daß die äth. Lsg. auf 10 cem eindampfen sei, u. daß der PAe. mit der Zeit eine Veränderung erleide, infolge deren er beim Abdestillieren eine fettige Substanz hinterlasse. (Apoth.-Ztg. 23. 624. 26/8. Batavia.)

DÜSTERBEHN.

Johannes Paessler und Theodor Veit, *Zur Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse von Gerbestrukturen*. Das hierfür von PAESSLER (Deutsche Gerber-Ztg. 1907. Nr. 189—93; Collegium 1907. 309—13; C. 1907. II. 1366) vorgeschlagene Verf. wird etwas abgeändert: Es werden solche Extraktmengen gelöst, als nach der Analyse 5, 12,5, 25 und 35,5 g Gesamtlöslichem (entsprechend Stärke 1, 2, 3 und 4) entsprechen; die Lsgg. werden auf 250 cem aufgefüllt und filtriert. Das Lösen wird vorgenommen a) durch 2-stdg. Schütteln in einer 250 cem-Maßflasche mit so viel W. gewöhnlicher Temperatur, daß dieses mit dem zu lösenden Extrakte etwa 250 cem beträgt, und b) mit so viel W. von 90—100°, daß das Gesamtvolumen fast 250 cem ausmacht. Zur Best. des Gesamtlöslichen werden folgende Mengen eingedampft: Stärke 1: 50 cem, 2: 20 cem, 3: 10 cem und 4: 6,7 cem. Der ungefähre Trockenrückstand beträgt in allen Fällen 1 g. Die Berechnung geschieht wie früher (l. c.) angegeben. Zur Vermeidung von Fehlern durch Ausscheidung swl. Gerbstoffs müssen die Arbeiten vom Auflösen bis zum Eindampfen am gleichen Tage ausgeführt werden.

Zur Prüfung des Verf. haben Vf. mehr als 40 Extrakte danach untersucht; angegeben werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Eichenholz-, Kastanien-, Quebrachoholzextrakten, von Fichtentrinden-, Mallet-, Mangroven-, Mimosen- und Myrobalanenextrakt. Sämtliche Extrakte wurden nach dem Schüttel- und dem Filterverf. untersucht; die Endzahlen (Ausnutzung des Gerbstoffs in Prozenten des Gerbstoffgehaltes) zeigen keine großen Unterschiede zwischen beiden Verf. (höchstens $1\frac{1}{2}\%$). Die bei den auf heißem Wege gewonnenen Lsgg. erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Ausnutzung des Gerbstoffs eine sehr verschiedene und wechselnde ist, insbesondere gilt nicht als Regel, daß sie mit der Zunahme der Stärke der Leg. sinke, da sie umgekehrt in stärkerer Lsg. vielfach eine bessere ist als in schwächerer. Die Ausnutzung sank bei den untersuchten Extrakten mit zunehmender Stärke besonders bei den nicht behandelten, swl. Quebrachoextrakten, sie stieg mit zunehmender Stärke bei den meisten Kastanienholzextrakten und manchen behandelten Quebrachoextrakten, sie sank bis zur zweiten oder dritten Stärke und stieg dann wieder bei manchen behandelten Quebrachoextrakten und dem Myrobalanenextrakt. Bei anderen Extrakten blieb die Ausnutzung bei den verschiedenen Stärken annähernd gleich. Es ist zu beachten, daß das Verhalten eines Extrakts sich nicht nur nach der Art des Gerbmateriale, sondern auch nach der Extraktions- und sonstigen Behandlungsweise etc. richtet, so daß das Verhalten eines Extrakts in bezug auf seine Löslichkeit nicht von vornherein feststeht, sondern von Fall zu Fall geprüft werden muß. Die Ergebnisse bei den bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Lsgg. weichen meist nicht wesentlich von den bei auf heißem Wege gewonnenen Lsgg. ab. (Collegium 1908. 295—304. 15/8. 308—20. 22/8. 322—31. 29/8. [27/7.] Freiberg. Deutsche Vers.-Anst. für Lederind.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Zur Wertbestimmung der Leuchterdöle*. Vf. empfiehlt, für die photometrische Unters. der Leuchterdöle folgendermaßen zu verfahren. 1. Handelt es sich darum, die für eine, in diesem Sinne neue, bezw. nicht hinlänglich erprobte Leuchterdölsorte passendste Lampenkonstruktion ausfindig zu machen oder auch z. B. in einem Streitfalle die Leistungsfähigkeit (Leuchtkraft) eines unbekanntes Leuchterdöls zu bestimmen, so wendet man das von PRÖSSDOEF (Petroleum 3. 231)

angegebene Verf. an. 2. Will man die Leistungsfähigkeit einer bekannten Leuchterdölsorte unter Verwendung einer gegebenen Lampenkonstruktion, die sich für diese Sorte erfahrungsgemäß am besten eignet, in exakter Weise ermitteln, so bedient man sich zur Best. der Leuchtkraft am zweckmäßigsten des WEBERschen Photometers mit der LUMMER-BRODHUNschen Prismenkombination, doch muß man jeden Vers. drei- bis fünfmal wiederholen und die Versuchslampe mittels eines Normalöles prüfen („eichen“). Als Normalöl empfiehlt sich für die Lampen, die für kohlenstoffärmere, insbesondere für die pennsylvanischen Leuchtöle bestimmt sind, das gleichmäßig zusammengesetzte KORFFsche Kaiseröl. 3. Für die Zwecke der gewöhnlichen Betriebskontrolle, wie auch bei der täglichen Unters. bekannter Leuchterdölsorten kann man sich darauf beschränken, unter Verwendung graduierter Lampenzylinder im Verlaufe der Brennzeit einige Male die Flammenhöhe zu ermitteln, wobei man so verfahren muß, daß man aus der meistens recht unregelmäßigen Flammengestalt einen regelmäßig gestalteten Flammenzylinder schätzungsweise konstruiert und dessen Höhe ermittelt. Natürlich muß man sich auch bei dieser Prüfung davon überzeugen, ob die Ursache etwaiger Abweichungen in der Beschaffenheit der Lampe (Docht, Zylinder, Brenner) oder in der des Öles zu suchen ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 212—14. Sept.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

K. Bunte, *Retortenöfen und deren Kontrolle*. (Vortrag auf der 55. Jahresversammlung des Vereins Sächs.-Thür. Gas- u. Wasserfachmänner in Eisenach 1908.) Vf. skizziert kurz die Verhältnisse, die für die *Beurteilung und Behandlung der Retortenöfen in Gasanstalten* wichtig sind. Außer den verschiedenen Ofentypen werden dabei besonders die Kontrollmethoden (Beobachtung des Zuges im Ofen, Temperaturmessung, Gasanalyse) besprochen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 785 bis 790. 29/8. Karlsruhe.) GROSCHUFF.

K. Fehrmann, *Über die Wärmeausnutzung in Kartoffelrocknungsapparaten*. Zwischen *Dampfwalzenapparaten* und *Feuertrocknungsapparaten* besteht kein großer Unterschied; erstere sind mehr für kleinere, letztere für größere Anlagen zu empfehlen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 390—91. 3/9.) MEISENHEIMER.

W. H. Lindley, *Auffindung von Bezugsquellen für die Wasserversorgung größerer Städte auf wissenschaftlicher Grundlage*. Vf. erläutert die Anwendung der topographischen, geologischen, hydrologischen, physikalischen u. chemischen Methoden zur Auffindung von W. für Versorgungszwecke an der Hand praktischer Beispiele (Frankfurt a/M., Bukarest, Jassy, Crajova, Baku, Ploesti, Tiflis, Trier und Lodz.) (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 717—25. 8/8. 767—76. 22/8. 844—53. 12/9. Frankfurt a/M.) PROSKAUER.

O. Schönherr, *Die Oxydation des Stickstoffs der Luft*. (Vortrag vor dem Verein Deutscher Chemiker.) Redner gibt eine Darstellung über die *Herst. von Salpeter* nach dem Verf. der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, wobei er das Verf. durch Experimente erläutert. Das N-O-Gemisch muß auf hohe Temp. gebracht und die hochohitze Gasmasse ganz plötzlich abgekühlt werden. Das geschieht bei dem Verf. von BIRKELAND u. EYDE dadurch, daß die Luft im wesentlichen quer zur Hauptausdehnung eines Lichtbogens, d. h. möglichst durch diesen selbst hindurchgeführt wird, bei dem Verf. der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik dadurch, daß die Luft in der Längsausdehnung eines Lichtbogens von großer Länge an

diesem entlang geführt wird (vgl. DRP. 201279, S. 1139). Die entstehenden nitrosen Gase werden, nachdem sie zur Heizung von Dampfkesseln gedient u. sich hierbei abgekühlt haben, durch Rieseltürme mit W. geschickt, wo sie sich in Salpetersäure umwandeln, die zur Auflösung von Kalkstein dient. Die so entstehende Lsg. von salpetersaurem Kalk wird mittels Dampf im Vakuum eingedampft. — Die Länge einer Flamme im Dauerbetrieb beträgt ca. 5 m, ihr Energiegehalt etwa 600 PS; die Luft wird durch die abgehenden heißen Gase vor ihrem Eintritt in das eigentliche Elektrodenrohr in systematischer Weise auf ca. 500° vorgewärmt. — Ausführliches siehe Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1633—37. 31/7. [17. 11/6.*] Ludwigshafen-Jena.)

BLOCH.

Ernst Stern, *Über mikrographische Zementuntersuchung*. Der Vf. ergänzt die nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. S. 268 referierte Arbeit u. teilt Unterss. über einige technische Eisenportlandzemente mit. Näheres darüber vgl. im Original. (Chem.-Ztg. 32. 877—79. 12/9. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde, Abt. f. Metallographie.)

BLOCH.

G. Hannack, *Magnetstahl*. Vf. gibt einige Beobachtungen aus der Praxis über die Beziehungen zwischen chemischer Zus. und magnetischer Leistungsfähigkeit der Stähle wieder. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl n. Eisen 28. 1237—40. 26/8.)

GROSCHUFF.

A. Bogojawlensky und **V. Humnicki**, *Untersuchungen über das Raffinieren von Rohspiritus*. Die Vff. wollten folgende Fragen aufklären: 1. Welche Wrkg. übt *Holzkohle* auf Rohspiritus aus? 2. Bis zu welchem Grade ist bei Anwendung von Kohle eine Mehrerzeugung von Spiritus I. Qualität (Spiritus, welcher bei der SAVALLESchen Probe farblos bleibt) möglich, wenn man dabei die Bedingungen beobachtet, die für die Reindarst. eines mehr als 65%igen Spiritus gegeben sind? Einzelheiten über die Veres. der Vff. vgl. im Original. Ihre Resultate sind:

Der durch Kohle filtrierte Spiritus enthält viel weniger Fuselöle als der nicht filtrierte; die Aldehydmenge im Filtrate ist größer als im Rohspiritus, jedoch findet bei sehr großem Aldehydgehalt im Rohspiritus eine Verminderung der Aldehydmenge statt. Im Filtrat ist die Estermenge kleiner als im Rohbranntwein (verseifende Wrkg. des Alkalis und Adsorptionsfähigkeit der Kohle). Nach der Filtration verschwinden kleine Furfurolmengen gänzlich, größere hinterlassen Spuren. Die in der Kohle befindlichen Alkaliverbb. neutralisieren die SS. des Rohspiritus gänzlich, ein etwaiger Überschuß zeigt sich im Filtrat. Im filtrierten Rektifikat findet man mehr Fuselöle als in rektifiziertem Sprit, der nicht filtriert wurde; diese Differenz ist klein und hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Spiritus. Zwischen der Aldehyd- und Estermenge im filtrierten und nicht filtrierten Rektifikat existieren keine wesentlichen Unterschiede. Der Einfluß der Filtration durch Kohle kommt hauptsächlich zum Vorschein in der Verminderung der Oxydierbarkeit mittels KMnO_4 , wahrscheinlich infolge Verminderung von leicht oxydierbaren, ungesättigten Verb., die auf Geruch und Geschmack des Spiritus nicht ohne Einfluß sind; in bezug auf Degustation tritt eine Änderung des filtrierten Rektifikats in positiver Richtung ein. Seine Vorzüge verdankt der A. nur einer Filtration durch gute Kohle. Es wäre zweckmäßig, die teure Filtration durch Kohle in eine Behandlung des Rohspiritus mit KMnO_4 etc. zu verwandeln. Der Einfluß der Filtration auf die Ausbeute an Primasprit ist gering (mehr 2—3%). Die Verminderung der Destillationsgeschwindigkeit des Sprits erhöht die Ausbeute an Primasprit um 5—6% und verbessert seine Beschaffenheit.

Danach ist das Raffinieren des Rohspiritus mittels Kohle nicht von der ihm zugeschriebenen Bedeutung, mit höchst vervollkommenen App. rektifizierter Spiritus

übertrifft filtriertes Rektifikat sogar. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1639—46. 31/7. [21./4.] BLOCH.

Arthur W. Unger, *Über farbige Reproduktion*. Es werden die zur Erzeugung farbiger Reproduktionen dienenden photomechanischen Dreifarbenprozesse, sowie einige direkte Methoden der Farbenphotographie besprochen. (Österr. Chem.-Ztg. 11. 217—19. 15/8. 231—36. 1/9.) HENLE.

Auguste Lumière, Louis Lumière und A. Seyewetz, *Über die Anwendung des Ammoniumthiosulfats oder eines Gemisches von Natriumthiosulfat mit einem Ammoniumsalz zum Fixieren von Platten und photographischen Papieren*. Man hat wiederholt vorgeschlagen, das zur Entw. photographischer Platten und Papiere dienende Natriumthiosulfat durch Ammoniumthiosulfat oder durch ein Gemisch von Natriumthiosulfat mit Chlorammonium zu ersetzen, und zwar deshalb, weil einmal AgBr von Ammoniumthiosulfat rascher aufgelöst wird als von Natriumthiosulfat, und weil zweitens Ammoniumthiosulfat sll. ist und sich deshalb leichter u. sicherer durch Auswaschen wieder entfernen läßt. Diesbezügliche Verss. haben nun ergeben, daß allerdings diese beiden Vorzüge des Ammoniumthiosulfats nicht in Abrede gestellt werden können, daß aber die mit Ammoniumthiosulfat sich bildenden Ag-Doppelsalze durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet sind, wodurch leicht, insbesondere bei ungenügendem Waschen, eine nachträgliche Änderung u. Schädigung der Platte oder des Papiers hervorgerufen werden kann. Aus diesem Grunde kann die Anwendung des Ammoniumthiosulfats als Fixiermittel nicht empfohlen werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 300—3. 30/8.) HENLE.

Auguste Lumière, Louis Lumière und A. Seyewetz, *Über die Unlöslichmachung der Gelatine durch Formaldehyd*. Die Abhandlung ist identisch mit der zweiten Hälfte des experimentellen Teiles der vor kurzem (S. 837) von GRANGER veröffentlichten Arbeit. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 295—99. 30/8.) HENLE.

B. Haller, *Beiträge zur Kenntnis der toten Baumwolle*. Als tote Baumwolle bezeichnet man die in den meisten Geweben sich vorfindenden unreifen Fasern, die ein von den normalen Fasern abweichendes Verhalten zeigen und beispielsweise beim Färben mit Indigo nur wenig oder gar keinen Farbstoff aufnehmen. Um einen tieferen Einblick in die Natur dieser Fasern zu gewinnen, wurden unreife u. reife Kapseln von Gossypium Arboreum einer näheren Unters. unterzogen. Die reifen Fasern zeigten u. Mk. die bekannte, korkzieherartige Drehung, wogegen die den grünen, halbgeöffneten Kapseln entnommenen Samenhaare eine bandförmige, oft geknickte Faser mit stark hervortretender Streifung und Körnelung aufwiesen. Die reifen Fasern lassen sich bei der Präparation leicht isolieren, die unreifen ballen sich zu einem unentwirrbaren Knäuel zusammen. Chlorzinkjod färbt bei Einw. auf ein Gemisch reifer und unreifer Fasern beide Fasern erst gelb, dann schwarzblau; bei den unreifen Fasern erfolgt der Farbenwechsel schnell, bei den reifen langsam. Jod in KJ-Lsg. färbt die reifen Samenhaare dunkelgelbbraun, die unreifen hellgelb; starke Vergrößerung zeigt, daß die hellgelbe Färbung der unreifen Fasern sich hauptsächlich auf den protoplasmatischen Inhalt beschränkt, und die Zellwand nur blaß gefärbt erscheint. In polarisiertem Licht bei gekreuzten Nicols erscheint die unreife Faser im dunklen Gesichtsfeld nicht leuchtend, die reife hell leuchtend. — Mit Indigo färbt sich die reife Faser in normaler Weise an, die unreife färbt sich gar nicht oder nur sehr schwach. Mit substantiven Farbstoffen färben sich dagegen die unreifen Fasern viel intensiver als die reifen. Beizt man das Fasergemisch mit Tannin und Brechweinstein und färbt mit Methylenblau, so nimmt die reife Faser

eine homogene Färbung an, die unreife läßt nur eine Färbung der Inhaltsmassen erkennen. Das dem praktischen Färber so unangenehme abnormale Verhalten der unreifen Faser dürfte hauptsächlich auf eine von der normalen abweichende Zus. der Zellmembran zurückzuführen sein. (Chem.-Ztg. **32**. 838—39. 2/9. Trauu.)

HENLE.

A. Chaplet, *Gegenwärtiger Stand der Industrie der künstlichen Seide, die aus ammoniakalischen Kupferlösungen gewonnen wird*. Es werden die verschiedenen Verff. zur Darst. von Celluloseseide besprochen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 289—94. 30/8.)

HENLE.

A. Lauret, *Über ein neues Prinzip der selbsttätigen Carburations*. Befindet sich die carburierende Substanz in einem engen Rohr mit durchbrochener Wand, so gibt sie bei verschiedenen Saugstärken kein Gemisch von konstanter Zus. Der Vf. stellt eine Formel für die an verschieden starke Luftströme abgegebenen Mengen auf, die die Verss. gut wiedergibt. Man kann das gewünschte konstante Verhältnis zwischen Luft und Carburierungsmittel dadurch herstellen, daß man nichtcarburirte Luft zutreten läßt, oder daß man einen zweiten Carburator anbringt, der bei großen Strömungsgeschwindigkeiten wenig und bei kleinen viel Substanz abgibt und somit den ersten Carburator kompensiert. Für dieses letztere System wird eine einfache Anordnung angegeben (*Carburator mit doppeltem Flüssigkeitsstrahl*), die kein bewegliches Stück enthält und daher keiner Störung ausgesetzt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1321—24. 22/6*.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Edzard de Vries, *Schieß- und Sprengstoffindustrie*. Bericht über Fortschritte in den letzten Jahren. (Chem.-Ztg. **32**. 765—67. 12/8. 781—82. 15/8.)

HÖHN.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 201279 vom 24/6. 1905. [19/9. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung beständiger, langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen*. Bis zu viele Meter lange, beständige Lichtbögen werden nach dem neuen Verf., und zwar unter Anwendung von verhältnismäßig geringen Spannungen, dadurch erzielt, daß zwischen einer im Inneren eines Rohres aus leitendem Material, z. B. Eisen, isoliert angebrachten Elektrode und dem Rohre Gase in zweckmäßig wirbelnder Bewegung hindurchgeführt werden, wobei das Rohr selbst als zweite Elektrode dient. Dabei verhindern, sobald die Erscheinung stabil geworden, die an der Wand des Rohres in schraubenförmiger Vorwärtsbewegung strömenden Gase die Entladung gegen die der inneren Elektrode benachbarten Rohrwände und gestalten die Entladung derart, daß sich im Inneren des Rohres ein ständig brennender Lichtbogen bildet, welcher erst in einer sehr beträchtlichen Entfernung von der inneren Elektrode die als zweite Elektrode dienende Rohrwand erreicht. Man kann diesem Lichtbogen z. B. schon mit der geringen Spannung von einigen Tausend Volt leicht eine Länge von drei und mehr Metern geben und in einem einzigen solchen Lichtbogen Hunderte von Kilowatt Energie zur Wrkg. bringen. Es ist nicht erforderlich, daß das Rohr selbst als zweite Elektrode dient, sondern es kann eine besondere kühlbare Gegenelektrode am anderen Ende des Rohres im Inneren desselben angebracht sein, welche während des Betriebes dauernd in Entfernung von der anderen Elektrode gehalten wird. In diesem Falle dient das

Rohr nur vorübergehend beim Entzünden des Bogens als Elektrode, u. man kann ihm diese Funktion vollkommen nehmen, also z. B. ein nicht leitendes Rohr verwenden, wenn man durch geeignete Maßnahmen (z. B. vorübergehende Näherung einer Gegenelektrode an die Elektrode oder Anbringung eines Leiters entlang der inneren Rohrwand usw.) für die Entzündung und Entw. des Flammenbogens Sorge trägt. Bei dieser Ausführungsform kann man die Gase mit einer geringeren Geschwindigkeit als bei der erstbeschriebenen durch das Rohr führen. Gegebenenfalls kann bei beiden Ausführungsformen auch schon der durch die Hitze des Flammenbogens erzeugte natürliche Zug, mit dem die Gase eingesaugt werden, genügen. Die auf diese Weise erzeugten Lichtbogen eignen sich ganz besonders zur Ausführung chemischer Gasrkk., insbesondere zur *Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs*, und zwar deshalb, weil die Gase mit dem axialen Lichtbogen, der sich durch die Reaktionsröhre bis zu viele Meter lang hindurch erstreckt, während der ganzen Dauer ihres Durchstreichens der Röhre, also viel länger als sonst allgemein für richtig und zweckmäßig gehalten wurde, in Berührung bleiben.

Kl. 12^m. Nr. 201893 vom 9/6. 1907. [18/9. 1908].

Erik Ludvig Rinman, Göteborg, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von pulvrigem Tonerdehydrat*. Um besser auswaschbares Tonerdehydrat als bisher durch Fällen von Tonerdesalzlösungen mit alkal. Fällungsmitteln zu erhalten, wird nun *Ammoniakalaun* oder *Aluminiumsulfat* in Pulverform mit *Ammoniak* (in Lsg. oder in Gasform) behandelt.

Kl. 12^m. Nr. 201894 vom 2/7. 1907. [18/9. 1908].

Kunheim & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Thoriumsulfid*. Ein zur Gewinnung von Thoriummetall besonders geeignetes, kohlenstofffreies, sehr reines *Thoriumsulfid* wird erhalten, wenn man die trockenen *Thoriumhalogenverbindungen*, namentlich das *Thoriumchlorid* in der Wärme mit einem Strom trockenen, luftfreien *Schwefelwasserstoffs* behandelt und die Temperatur unterhalb der Sublimationstemperatur der Halogenverb. des Thoriums, jedoch möglichst nahe derselben, hält. Vorteilhaft setzt man den Thoriumhalogenverb. mit diesen und mit H_2S nicht reagierende Stoffe, die eine Auflockerung bewirken, wie *Infusorienerde*, *Asbest*, zu. Will man reines Sulfid erzielen, so verwendet man solche Zusätze, welche sich, wie z. B. *Chlorkalium* oder *Chlornatrium*, leicht wieder entfernen lassen. Der H_2S kann entweder rein oder mit indifferenten Gasen, wie *Stickstoff*, *Kohlensäure* oder dergleichen vermischt sein.

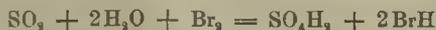
Kl. 12^r. Nr. 201372 vom 28/4. 1907. [14/9. 1908].

Eugen Wernecke, Granschütz, Kr. Weissenfels, *Stetig arbeitender Destillationsapparat mit direkter Befuerung und Tassen an den inneren Wänden für die zu destillierende Flüssigkeit*. Dieser besonders in der Erdöl-, Steinkohlen- und Braunkohlenteerindustrie zu verwendende gußeiserne, hohen Temperaturen gut widerstehende Destillationsapparat besitzt einen umgekehrt kegelförmigen, von außen beheizten Verdampfraum und ist an seinen Wänden mit Tassen versehen, die aus auswechselbaren Ringen gebildet werden. Durch diese Anordnung werden die Tassen von oben nach unten immer kleiner. Außerdem sind unmittelbar im App. in verschiedener Höhe Abzugseinrichtungen angeschlossen, zum Zweck, die Dämpfe von verschiedenem spezifischen Gewicht bereits unmittelbar aus dem Verdampfapparat getrennt abführen zu können.

Kl. 21b. Nr. 202369 vom 28/3. 1906. [16/9. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 27/7. 1905 gewährt.)

Lucien Basset, Epinay (Seine, Frankr.), *Regenerierbares galvanisches Zweiflüssigkeitselement*. Dieses regenerierbare galvanische Zweiflüssigkeitselement besteht aus, durch poröse nichtleitende Zwischenwände getrennten Abteilungen, welche durch Rohrleitungen wechselweise verbunden und mit Kohleelektroden ausgestattet sind und einerseits mit einer mit schwefeliger S. gesättigten, andererseits mit einer bromhaltigen Schwefelsäurelösung in dauerndem Kreislauf beschickt werden. Diese Elektrolyten mischen sich, indem sie die porösen Zwischenwände durchdringen und aufeinander gemäß der Formel:



wirken. Durch diese Rk. wird ein Strom von 0,63 Volt erzeugt. Mit Hilfe einer Pumpe werden die die Ableitung des Elements verlassenden Fl. in einen geeigneten Heizapparat oder Regenerator befördert, in welchem die Zers. des Bromwasserstoffs u. der Schwefelsäure in ihre ursprünglichen Bildungsbestandteile, Brom, schwefelige S. und W., stattfindet. Dann verlassen die Elektrolyten den Regenerator wieder getrennt, und der Verlauf der chemischen Rkk. beginnt von neuem. Statt der Kohleelektroden können natürlich auch solche aus einem in den Elektrolyten nicht löslichen Stoff, wie Platin, platinirtes Silber, Carborundum, gewählt werden. Die Regeneration der Elektrolyten kann auch mittels des elektrischen Stroms geschehen.

Kl. 21b. Nr. 202370 vom 1/8. 1907. [17/9. 1908].

Richard O. Heinrich, Berlin, *Normalelement in H-Form mit Scheidewänden zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten*. Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des *H-förmigen Normalelements* gemäß Pat. 103985 (vgl. C. 99. II. 799), u. zwar sind die an senkrechter, beweglicher Kolbenstange sitzende, gelochte Scheiben darstellenden Scheidewände zwischen den Elektroden und den Elektrolyten durch feststehende Scheidewände ersetzt. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die Scheidewände innere, poröse oder gelochte Wände des Gefäßes bilden, die senkrecht stehen und dadurch das Gefäß in drei Abteilungen, zwei äußere für die Elektroden und eine mittlere für den Elektrolyten teilen, welche je für sich und ungehindert zugänglich sind. Die Elektroden sind in bekannter Weise durch eine Asbestfüllmasse nach außen hin abgeschlossen; auch der Elektrolyt selbst kann, um sich nicht mit der Elektrodenmasse vermischen zu können, wie dies sonst bei Anwendung gelochter Wände möglich wäre, mit einem Füllstoff durch Aufsaugung festgemacht sein.

Kl. 22a. Nr. 201834 vom 23/4. 1907. [18/9. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man in dem Verf. des Pat. 170475 (vgl. C. 1906. I. 1856) das *m*-Phenylendiamin durch das billigere *m*-Nitranilin ersetzen kann, und daß diese gemeinschaftliche Schmelze eines Polyamins und Nitramins nicht auf die genannten beiden Substanzen beschränkt ist, sondern eine auf alle aromatischen Nitroaminverbindungen einerseits und auf alle im aromatischen Kern alkylierten *m*-Diamine und deren Derivate andererseits ausdehnbare Rk. ist. Hiernach lassen sich verwenden: einerseits alle Nitramine, z. B. *Nitraniline*, *Nitrotoluidine*, *Nitroxyldine*, *Nitronaphthylamine*, *Nitrobenzidine* und deren Derivate wie z. B. *Dinitrodiacet-* oder *Dinitrodibenzoylbensidin*, andererseits alle *m*-Diamine, welche, wie *m*-Tolylendiamin, im aromatischen Kern durch Alkyl substituiert sind,

u. die Derivate dieser m-Diamine, wie Acyl-, Thioharnstoffderivate, z. B. *m-Toluylen-diaminthioharnstoff* (durch Einw. von 1 Mol. CS_2 auf 1 Mol. m-Toluylendiamin) etc. Die danach erhältlichen Farbstoffe färben Baumwolle im schwefelnatriumbhaltigen Bade gelb, gelbbraun bis orange. Sie sind in k. und w. W. unl., in verd. Alkalien in der Kälte unl., werden aber leicht von Schwefelalkalien gelöst.

Kl. 22a. Nr. 201835 vom 24/4. 1907. [18/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201834 vom 23/4. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe*. Zu denselben Farbstoffen wie nach dem Hauptpatent gelangt man auch, wenn man an Stelle der Nitramine die entsprechenden Dinitrokörper, z. B. *m-Dinitrobenzol* statt m-Nitranilin, verwendet. Es war dies deshalb nicht anzunehmen, da die Dinitrokörper beim Erhitzen für sich mit Schwefel unter Feuererscheinung zersetzt werden.

Kl. 22a. Nr. 201836 vom 2/5. 1907. [18/9. 1908.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 201834 vom 23/4. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe*. Zu analogen Farbstoffen wie nach dem Verfahren des Haupt- u. ersten Zus.-Pat. gelangt man, wenn man an Stelle der im Kern durch Alkyle substituierten m-Diamine die *m-Diamine* selbst oder die ebenfalls im Kern nicht alkylsubstituierten, von m-Diaminen sich ableitenden *Triamine* oder Derivate dieser Di- und Triamine, z. B. *Acyl-, Harnstoff- und Thioharnstoffe*, wie *2,4-Diaminoacetanilid*, *m-Phenylendiaminthioharnstoff* etc. verwendet und dieselben zusammen mit solchen Nitraminen, Dinitroverb. etc., welche nun ihrerseits im Kern durch Alkyle substituiert sind, der Schwefelschmelze unterwirft und die resultierenden Schweflungsprodd. durch Behandeln mit Schwefelalkalien, Alkalien oder anderen geeigneten Mitteln löslich macht. Die auf diese Weise erhältlichen Farbstoffe färben, wie diejenigen des Haupt- und des ersten Zusatzpatentes, gelb, gelbbraun bis orange.

Kl. 30h. Nr. 201383 vom 8/5. 1907. [16/9. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines für die Diabetesbehandlung geeigneten Pankreaspräparates*. Ein zur Behandlung des natürlichen Diabetes geeignetes ungiftiges Präparat wird erhalten, wenn man Tiere entweder auf der Höhe der Verdauung oder nach erfolgter Unterbindung der Pankreasvenen die *Bauchspeicheldrüse* entfernt, diese der Selbstverdauung überläßt, hierauf die eiweißartigen Körper ausfällt und das Filtrat eindampft. Vorteilhaft wird die künstliche Stauung und damit die Anreicherung des Pankreas an wirksamem Ferment vorgenommen, während sich das betreffende Tier auch auf der Höhe der Verdauung befindet, wo also eine auf natürlichem Wege erzeugte aktive Hyperämie des betreffenden Organs bereits vorhanden ist.

Kl. 39b. Nr. 201915 vom 11/6. 1907. [19/9. 1908].

E. Crumière, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Blättern, Bändern oder Häutchen aus Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak*. Die in üblicher Weise aus *Lsgg. von Cellulose in Kupferammoniakflüssigkeit* durch Ausspritzen aus feinen Öffnungen, Spalten etc. u. Koagulieren durch Behandeln mit S. erhaltenen Blätter, Bänder oder Häutchen besitzen sowohl im frischen als auch im vollkommen erhärteten und trockenen Zustand geringe Festigkeit; dies soll nun dadurch vermieden werden, daß man die plastische M. nach ihrer Formgebung, ehe man sie in das koagulierende Bad bringt, vollkommen austrocknen läßt, wobei

durch den Einfluß der Luft ein Gerinnen unter Erzielung einer bedeutenden Festigkeit stattfindet, u. daß man dann die getrocknete M., bzw. die daraus hergestellten Körper in ein Säurebad, beispielsweise in ein solches von verd. Salzsäure, bringt, in welchem sich das in der M. befindliche Kupfer leicht u. vollkommen löst, worauf man durch Waschen in W. die S. entfernt.

Kl. 40 c. Nr. 201578 vom 27/7. 1907. [16/9. 1908].

Usine genevoise de dégrossissage d'or, Genf, *Elektrolytische Zelle für Metallgewinnung mit durch Diaphragmen getrennten Anoden- und Kathodenkammern.* Diese im besonderen zur elektrolytischen Zerlegung von Legierungen u. dgl. dienende Zelle ist so angeordnet, daß, um die an den verschiedenpoligen Elektroden oder Elektrodenpaaren erzeugten Ndd. getrennt voneinander ansammeln zu können, die eine der Elektroden oder das eine Elektrodenpaar von einem Diaphragma umgeben ist, dessen untere Öffnung in einen von dem übrigen Zellenkörper getrennten Raum hineinreicht. Dabei ist der Boden dieses Raumes und der des Zellenkörpers vorteilhaft geneigt angeordnet, so daß unterhalb der Elektroden trichterartige Vertiefungen zur Aufnahme der durch die Elektrolyse entstehenden losen Ndd. gebildet werden.

Kl. 40 c. Nr. 201853 vom 16/5. 1907. [19/9. 1908].

James Henry Reid, Cornwall (Ontario, Canada), *Verfahren zur elektrometallurgischen Verarbeitung von Erzen.* Um die Einzelbestandteile von Erzen auf elektrometallurgischem Wege getrennt zu gewinnen, mußte man bisher das Erzgut durch eine Anzahl verschiedener Vorrichtungen hindurch führen, von denen jede ein besonderes Verf. zu erfüllen hatte, was zeitraubend und umständlich war. Dies wird nun dadurch vermieden, daß man die komplexen Erze nacheinander in die neben- oder untereinander anschließend angeordneten Kammern eines und desselben elektrischen Ofens eintreten läßt, so daß sie nacheinander der Wrkg. einer Anzahl von elektrischen Lichtbögen, die jeder für sich eine unabhängige Regelung der Hitze in jeder Stufe des Ofens zulassen, unterliegen, während man gleichzeitig auf die Erze, wenn notwendig, die passenden Reagenzien einwirken lassen und die jeweiligen flüchtigen Erzeugnisse getrennt voneinander abziehen kann. — Zur Zerlegung von *Kobalt* z. B., einer Verb. von Schwefel, Arsenik, Silber, Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium, Silikaten und Kalk, wird dasselbe in der obersten Ofenkammer einer Temp. von ungefähr bis 1500° unterworfen, um den *Schwefel* zu sublimieren, der mittels eines Vakuumexhaustors aus der Kammer entfernt wird. In der nächsten Kammer wird der Rückstand des Erzes einer erhöhten Temp., ungefähr 2000°, ausgesetzt, um *Arsenik* zu sublimieren, das in bekannter Weise gewonnen werden kann. In der dritten Kammer wird der Rückstand bis zu 2500° erhitzt und der Wrkg. von Dampf und Salzwasser oder der Lsg. eines anderen Chlorids unterworfen, wodurch sich *Silberchlorid* bildet, das kondensiert und auf irgend eine bekannte Weise auf Silber verarbeitet wird. In der letzten Kammer wird die Temp. bis auf 3000° gebracht, wobei *Nickel* und *Kobalt* zusammen verdampfen, die später voneinander getrennt werden. Der wertlose Rückstand wird als Schlacke abgeführt.

Bibliographie.

Friese, W., Asphalt- u. Teerindustrie. Eigenschaften, Gewinnung u. Verwertung der natürlichen u. künstlichen Asphalte. Hannover 1908. kl. 8. 374 SS. mit 56 Figuren. Mark 5.

- Getman, G. H.**, Laboratory Exercises in Physical Chemistry. 2. edition. New-York 1908. 8. 295 pg. with 115 figures. cloth. Mark 8,80.
- Haas**, Über Alkoholbestimmung, die Anwendung des Ebulioskopes hierfür und der Einfluß der gelösten, festen Körper auf die Alkoholbestimmung. Leipzig 1908. 8. 4 SS. Mark 0,30.
- Analyse von Hartblei (5—20% Sb). Leipzig 1908. 8. 4 SS. Mark 0,30.
- Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacke. Leipzig 1908. 8. 4 SS. mit 2 Figuren. Mark 0,30.
- Herz, W.**, Kurze Anleitung zum Chemischen Praktikum für Mediziner. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Breslau 1908. 8. 60 SS.
- Jahresbericht** über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von W. Kerp und J. Troeger. Für 1908. Heft 8. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 1649—1888. Mark 12.
- Jahresbericht** über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik, für das Jahr 1907. Jahrgang 53 (Neue Folge. Jahrg. 38). Bearbeitet von F. Fischer. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1908. gr. 8. XXVII und 612 SS. mit 41 Figuren. Mark 15.
- Jahrgang 53, jetzt vollständig in 2 Abteilungen, 693 und 639 SS. mit 279 Fig. Mark 30.
- Jurisch, K. W.**, Stickstoffdüngung. (Aus des Verfassers: Salpeter u. sein Ersatz.) Leipzig 1908. gr. 8. 40 SS. mit 10 Figuren. Mark 1,50.
- Kisa, A.**, Das Glas im Altertume. Unter Mitwirkung von E. Bassermann-Jordan. Mit Beitrag über Funde antiker Gläser in Skandinavien von O. Almgren. 3 Teile. Leipzig 1908. 8. mit 19 (3 farbigen) Tafeln und 395 Abbildungen. Mark 42.
- Korányi, A. v., und Richter, P. F.**, Physikalische Chemie u. Medizin; ein Handbuch. Herausgegeben unter Mitwirkung von H. BORUTTAU, F. BOTTAZZI, M. ROLOFF u. A. Band II. Leipzig 1908. gr. 8. VII u. 489 SS. mit 24 Figuren. Mark 10.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1907—1908. 582 und 491 SS. mit 54 Fig. Mark 26.
- Landauer, J.**, Spectrum Analysis. 2. edition. New-York 1908. 8. with figures. cloth. Mark 15.
- Lidow, A. P.**, Analyse der Gase. (Russisch.) Charkow 1907—1908. 346 SS. mit Fig.
- Liefmann, H.**, Über die Rauch- und Rußfrage, insbesondere vom gesundheitlichen Standpunkte, u. eine Methode des Rußnachweises in der Luft. Braunschweig 1908. gr. 8. 98 SS. mit 8 Figuren. Mark 2,50.
- Les Matières grasses.** Journal de l'Industrie des Huiles et Grasses. Paris. 4. — Année I: 1908 (12 nos.). Mark 24.
- Mayer, A.**, Lehrbuch der Agrikulturchemie in Vorlesungen. Band IV: Ernährung und Fütterung der Nutztiere. 1. Auflage. Heidelberg 1908. gr. 8. VII und 404 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 11.
- Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände in 5 Teilen (Band I—III in 6 Anfl.), 1905—1908. 463, 173, 271, 254 und 411 SS. mit Fig. Leinenband. Mark 41.
- Noyes, W. A.**, Textbook of Organic Chemistry. London 1908. 8. cloth. Mark 6,20.
- Righi, A.**, Die moderne Theorie der elektrischen Erscheinungen (Radioaktivität, Ionen, Elektronen). Aus dem Italienischen übersetzt von B. Dessau. 2. Auflage. Leipzig 1908. 8. 253 SS. mit 21 Figuren. Halbleinenband. Mark 4,80.

