

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 15.

15. April.

Apparate.

G. P. Baxter, *Apparat zum Trocknen kleiner Mengen von Krystallen mittels der Zentrifuge*. Für das Ausschleudern kleiner Mengen von Krystallen benutzt Vf. den in Fig. 41 abgebildeten App., der es auch ermöglicht, die Mutterlauge in befriedigender Weise aufzufangen. *A* ist ein becherartiges Gefäß, am besten aus Aluminium, das mit Zapfen versehen ist, mit denen es in einen Metallarm am oberen Ende der Zentrifuge eingehängt werden kann. Ein entsprechendes, in geeigneter Weise beschwertes Gefäß dient als Gegengewicht. Derartige Aluminiumbecher werden von der International Instrument Co., Cambridge, Mass. hergestellt. Auf dem Becher sitzt lose ein Hartkautschukring *B*, der innen in richtiger Weise abgedreht ist, um einen GOOCHSchen Platintiegel *C* von gewünschter Größe halten zu können. Dieser dient zur Aufnahme der Krystalle. Metallringe sind weniger geeignet, weil sie zu schwer sind. In einem Platintiegel *D* wird die Mutterlauge aufgefangen. Eventuell kann auch ein geeignetes Glasgefäß benutzt werden. Wenn die Krystalle oder Mutterlauge saure Dämpfe entwickeln, ist es ratsam, in den Aluminiumbecher einen Cylinder aus Platinblech einzusetzen. Der GOOCHSche Tiegel wird mit einem Deckel aus Platinblech bedeckt. Ein Loch im Boden des Aluminiumbeckers erleichtert das Herausnehmen des die Mutterlauge enthaltenden Gefäßes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 286–88. Febr. 1908. [25/11. 1907.] Cambridge, Mass.)

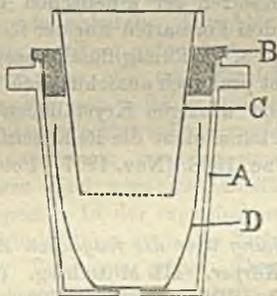


Fig. 41.

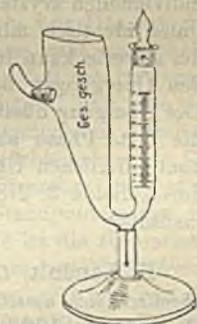


Fig. 42.

ALEXANDER.

E. Weidenkaff, *Gärungssaccharometer mit Quecksilberfang*. Die zu vergärende Fl. kann bei der Gärung aus dem durch Glasstopfen verschlossenen Meßschenkel in den trichterförmigen übersteigen (s. Fig. 42). In der an diesem befindlichen, durch einen Kautschukstopfen verschließbaren Ausbuchtung sammelt sich beim Ausgießen der Fl. nach beendeter Gärung das zum Abschluß der beiden Schenkel gebrauchte Quecksilber. DRGM. Zu beziehen von Dr. WEIDENKAFF, München 31. (Chem.-Ztg. 32, 316, 25/3.)

BUSCH.

Kurt Arndt, *Elektrisch geheizte Laboratoriumsöfen*. Vf. unterzieht die im Laboratorium benutzten elektrisch geheizten Widerstands- und Lichtbogenöfen an XII. 1.

der Hand zahlreicher Abbildungen einer eingehenden und kritischen Besprechung und behandelt zum Schluß die Betriebskosten an einigen Beispielen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 40—45. 15/1. 68—73. 1/2. 93—97. 15/2. 117—21. 1/3. 144—47. 15/3.)

VOLLAND.

Horatio C. Wood jr., Vereinfachte Form von Soxhlets Extraktionsapparat. Der im Original durch Figur veranschaulichte billige, leicht handliche und schnell zu reinigende App. besteht aus einem nach unten verengten Perkolator, dessen unteres Ende mittels eines gut passenden Korkes mit einem in den Kolben reichenden Heberrohr verbunden ist. Das obere Ende besitzt einen durchbohrten Kork mit einem T-Stück, das mittels eines kurzen Gummischlauches mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, die gleichfalls in den das Lösungsmittel enthaltenden Kolben hineinreicht, verbunden ist. Am oberen Ende des T-Stückes wird der Rückflußkühler angebracht. (Amer. Journ. Pharm. 80. 106. März. Pennsylvania. Univ.)

VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. von Weimarn, Der krystallinische Zustand als innere Eigenschaft der Materie. (Vorläufige Mitteilung.) Beim Vergleich der Arbeiten von COTTON und MOUTON (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 203; 145. 229; C. 1906. I. 815; 1907. II. 1381; Ann. Chim. et Phys. [8] 11. 145 und 289; C. 1907. II. 1478) und von SVEDBERG (S. 87) mit seinen Unterss. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 175; C. 1907. II. 1293; ferner S. 199) kommt Vf. zu dem Satz: Die Materie ist vektorial und erfüllt den Raum nicht kontinuierlich; die Bewegungsgesetze der individuellen krystallinischen Massen, welche die Materie bilden, sind in den Hauptlinien identisch mit den Gesetzen der kinetischen Theorie. Der innere Zustand der Materie kann in allen drei Formarten nur der festkrystallinische sein. Zwischen den Übergängen flüssig-fest u. gasförmig-flüssig besteht ein völliger Parallelismus. Der Übergang flüssig-fest ist praktisch ausschließlich nur dann zu beobachten, wenn die feste Phase aus äußerst winzigen Kryställchen besteht. Von einem absolut kontinuierlichen Übergang kann nicht die Rede sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 218—19. Jan. 1908. [Nov. 1907.] Petersburg. Chem. Lab. des Berginstituts.)

GROSCHUFF.

H. Landolt, Untersuchung über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. III. Mitteilung. (Cf. Sitzungaber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1906. 266; C. 1906. I. 1131.) 1893 hatten sich (außer bei Rkk., die Ag und J bilden) keine deutlichen Gewichtsänderungen feststellen lassen, 1906 waren deutlich Gewichtsabnahmen festgestellt. Die reagierenden Substanzen wurden portionenweise vermischt und die Gefäße nach einigen Tagen Ruhe mehrere Mal gewogen. Nach ca. 3 Tagen ergaben die Wägungen konstante Werte. Der Beobachtungsfehler ergab sich in der letzten Abhandlung zu ca. $\pm 0,030$ mg.

Der Vf. stellt nunmehr genaue Versuchsreihen über die allmähliche Gewichtsänderung von erhitzten Gefäßen an, um festzustellen, innerhalb welcher Zeit sich die alte Wasserhaut wieder ausbildet und das alte Volumen wieder angenommen wird. Die Wasserhaut der benutzten Gefäße wiegt, nach Verss. anderer Autoren umgerechnet, ca. 0,1 mg; sie ergänzt sich nach 2—3 Tagen wieder vollständig (Unsicherheit 0,002 mg). Bezüglich der thermischen Nachwirkungen ist nur bekannt, daß sie je nach der Glasart sehr verschieden schnell vorübergeht. Die Verss. des Vfs. mit den zu den Rkk. benutzten Gefäßen zeigen, daß die bei den Rkk. auftretenden Erwärmungen Volumveränderungen hervorrufen, die weit langsamer zurück-

gehen, als früher angenommen. Nach einigen Tagen tritt eine scheinbare Konstanz ein, das alte Volumen und somit Gewicht wird aber erst nach einigen Wochen wieder angenommen. Das Gleiche ergeben hydrostatische Volumenbestimmungen. Aus diesen Bestst. werden für zu frühes Wägen Korrekturen abgeleitet, welche an den früheren Verss. angebracht werden u. die früher gefundenen Gewichtsabnahmen erheblich reduzieren oder sogar zu kleinen Zunahmen machen. Neue Verss. mit $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ zeigen bei lange fortgesetzten Wägungen sehr geringe Differenzen mit schwankendem Vorzeichen.

Die Verss., bei welchen Jodkadmium durch schnellen oder langsamen Wechselstrom oder Gleichstrom elektrolysiert wird, zeigen ebenfalls nach ihrer Korrektur nur kleine Gewichts-differenzen, die bald positiv, bald negativ sind. Ebenso werden die anderen Versuchesreihen, soweit sie einwandfrei sind, korrigiert, nachdem in besonderen Verss. die störenden Wärmetönungen bestimmt sind. Das positive u. das negative Zeichen kommt bei den Gewichtsveränderungen fast gleich oft vor; nur wenige Differenzen übersteigen die Fehlergrenze, so daß der Vf. schließt, daß sich bei allen vorgenommenen chemischen Umsetzungen (15) keine Änderung des Gesamtgewichtes der Körper hat feststellen lassen, die außerhalb der Hundertstel und Tausendstel Milligramm liegt. Daraus folgt zugleich, daß verschiedene Rkk. genau das gleiche Atomgewicht für ein Element liefern müssen. Das Beobachtungsmaterial soll ausführlich veröffentlicht werden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 354 bis 387. 26/3. [19/3.*])

W. A. ROTH-Greifswald.

F. Wald, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* Forts. der Polemik mit KUHN (cf. Chem.-Ztg. 31. 688. 769; C. 1907. II. 437. 1470, cf. weiter S. 583). Der Vf. wirft dem Gegner Voreingenommenheit vor und geht die strittigen Gleichungen nochmals genauer durch. Der Vf. weist auf J. B. RICHTER hin, der nur aus der Anzahl der Bestandteile und der Verbb. vor DALTON den ersten stöchiometrischen Lehrsatz ableitete. Die Atomhypothese gibt nur scheinbare Erklärungen, da sie immer erst so geformt werden muß, daß das im voraus bekannte Resultat herauskommt, ohne eine neue Einsicht zu bieten. Hält man sich nur an die Tatsachen, so braucht man nicht zu unseren konventionellen Anschauungen zu gelangen. Eine genetische Betrachtungsweise der stöchiometrischen Gesetze ist dem durch die Atomtheorie voreingenommenen Chemiker unmöglich. Unsere chemischen Denkweisen sind vom mathematischen Standpunkte aus betrachtet, sehr unbehilflich; speziell in der organischen Chemie ist die theoretische Ausdrucksweise sehr verbesserungsfähig, nach der Richtung eines hypothesenfreien, erschöpfenden Ausdrucks der Tatsachen selbst. Dazu müssen wir uns von der Tradition frei machen und neue Vorschläge unbefangen prüfen. (Chem.-Ztg. 32. 299—301. 21/3. Kladno-Böhmen.)

W. A. ROTH-Greifswald.

The Svedberg, *Quantitative Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese.* (Zweite Mitteilung.) (Forts. von Ztschr. f. Chemie u. Industr. der Kolloide 1. 229; C. 1907. I. 1083; ferner cf. S. 87 u. 88.) Darauf aufmerksam gemacht, daß die früher angewendete verschiedene Koppelung (Zuleitungsdrähte des Induktoriums an die Kapazität, bezw. an die Funkenstrecke) Verschiedenheiten in der Stromkurve bedingen könne, zeigt Vf., daß die Zerstäubung der Elektroden (Cd) und die Zers. des Mediums (Ä.) innerhalb der Fehlergrenzen durch die Koppelung nicht beeinflußt wird, auch nicht durch Ersatz des Hg-Strahlunterbrechers durch den WEHNELT'schen Unterbrecher. Weitere Verss. betrafen die elektrodynamischen Verhältnisse der Entladung bei der elektrischen Kolloidsynthese, bezüglich der Interessenten auf das Original verwiesen werden müssen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Supplementheft 2. 39—44. März. [Jan.] Upsala. Chem. Inst.)

GRÖSCHUFF.

O. Scarpa, *Ist die Beersche Regel für kolloide Lösungen gültig?* Nach spektrometrischen Messungen des Vf. zeigen die nach BREDIG dargestellten *Sole* (opaleszierend) von *Platin* (schwarz), *Silber* (hellolivengrün), *Nickel* (braun), *Kobalt* (dunkelolivengrün) und *Kupfer* (rotbraun ins grünlichgelbe spielend), ferner die *Sole* von *Eisenhydroxyd* (durch Dialyse gereinigt, sowie undialysiert), *Eisenacetat*, *Arsensulfid*, das gewöhnliche Spektrum mit der anfangs schwächeren, dann von rot zu violett immer stärker werdende Absorption, aber ohne selektive Streifen in der sichtbaren Region. Bei wachsender Verdünnung der *Sole* verminderte sich die Absorption im violetten und vergrößerte sich manchmal im roten Gebiet. Die Abweichungen von der BEERSchen Regel waren auch bei starken Verdünnungen groß (bis 10% für das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten und der Konzentration). Oft zeigten die stärker verd. Lsgg. im Spektrum eine kleinere Absorption, als nach BEER zu zu erwarten, auch zeigte die spezifische Absorption eine größere Verminderung in der violetten als in der roten Zone. Das SCHNEIDERSche Silberkolloid zeigte nur geringe Abweichungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Supplementheft 2. 50—52. März.)
GROSCHUFF.

B. Springfeldt, *Die Elektrochemie im Jahre 1907.* (Cf. S. 789.) Elektrolytisch-technische App. werden nach den Potentialschriften beschrieben: Elektrolytische Gasentwickler, Diaphragmen, Kohleelektroden mit und ohne eingelagerte Metallteile, sowie Elektroden aus anderen Materialien. (Elektrochem. Ztschr. 14. 254—56. März.)
W. A. ROTH-Greifswald.

E. Biron, *Untersuchungen der Konzentrationsketten.* II. Mitteilung. (Forts. von S. 1032). Vf. weist darauf hin, daß beim Arbeiten mit Cd-Elektroden in Ggw. von Luft stets ein weißer, allmählich grau werdender Nd. von Cadmiumoxychloriden gebildet wird, welcher die Konzentration der CdCl₂-Lsgg. vermindert. Besonders störend ist diese Oxychloridbildung beim Arbeiten mit verd. CdCl₂-Lsgg. In Anbetracht dessen, müssen die Bestst. der EMKK. der Cd-Konzentrationsketten stets im luftleeren Raum ausgeführt werden. Vf. hatte dies getan u. führt entsprechende Korrekturen für die früher von ihm bestimmten EMKK. der Cadmiumkonzentrationsketten an. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 79—92. 13/3. Petersburg. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

John S. Townsend, *Die Ladungen positiver und negativer Ionen in Gasen.* Nach einer früheren Abhandlung der Vf. (Phil. Trans. 193. Serie A. 1899) ist das Prod. $N \cdot e$ (Anzahl \times Ladung) nahezu das gleiche für Gasionen u. für Elektrolytionen, doch haben sich unter Umständen besonders für positive Ionen Abweichungen gezeigt. Der Vf. gibt nun eine direkte Methode an, um durch Messung der Bewegung von Gasionen die Ladung eines positiven Ions mit der eines negativen zu vergleichen und findet für die Ionisation durch Röntgenstrahlen, daß die erstere gerade doppelt so groß ist wie die letztere. Bei der Ionisation wird also eine neutrale Molekel in ein positives und zwei negative Ionen gespalten. Für positive Ionen wurde $N \cdot e = 2,41 \cdot 10^{10}$, für negative $= 1,23 \cdot 10^{10}$ gefunden. Die Wiedervereinigung findet vermutlich stufenweise statt, sodaß immer gleichzeitig positive Ionen mit 2 Ladungen und mit einer Ladung vorhanden sind. Dies erklärt das Schwanken der nach der älteren Methode erhaltenen Werte. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 207—11. 5/3. [23/1.*].)
SACKUE.

J. J. Thomson, *Über die Ionisation der Gase durch ultraviolettes Licht und über die Struktur des Lichtes, wie sie durch seine elektrischen Wirkungen bewiesen wird.* Als Quelle für ultraviolettes Licht diente eine stromdurchflossene Wehneltkathode, deren Licht durch ein Quarzfenster in einen Röhrenkondensator geworfen wurde.

In diesem wurde bei der Bestrahlung mit ultravioletttem Licht der Sättigungsstrom auf den 8-fachen, in Kohlendioxyd auf den 16-fachen und in Ammoniak auf den 150-fachen Betrag seines natürlichen Wertes vermehrt. Ferner ergab sich, daß der Ursprung des Lichtes nicht an der Kathode, sondern hauptsächlich in der Nähe der Anode zu sehen ist.

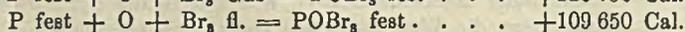
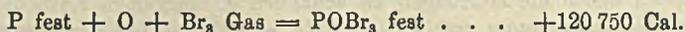
Dies Studium der elektrischen Wrkgg. des ultravioletten Lichtes gibt dem Vf. Gelegenheit, seine Anschauungen über die Struktur des Lichtes zu entwickeln und zu ergänzen. Die Energie der Lichtstrahlen ist nicht gleichmäßig im Raume verteilt, sondern auf bestimmte Linien lokalisiert. Die Front einer Lichtwelle ist daher nicht gleichmäßig hell, sondern besteht aus hellen Flecken auf dunklem Grunde. Dann besitzt auch der Äther eine Struktur; er wird von elektrischen Kraftlinien durchsetzt, längs deren das Licht sich als Schwingung (Vibration), die Röntgenstrahlen als Stöße (Pulse) fortpflanzen. Die Energieverteilung ist daher ähnlich, wie es die alte Emissionstheorie fordert. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 417—24. 10/3. 1908. [28/10. 1907*].) SACKUR.

O. v. Baeyer, *Über langsame Kathodenstrahlen*. Für die spezifische Ladung der Elektronen haben die Messungen an schnellen u. langsamen Kathodenstrahlen keine gute Übereinstimmung ergeben. Der Vf. will den Grund der Abweichungen ermitteln. Er benutzt dazu die WEHNELT'schen Oxydkathoden; ein mit CaO überzogener Pt-Draht bildet die Achse eines Zylinders; das Vakuum wird während des Stromdurchganges möglichst hoch gehalten. Liegt zwischen beiden Elektroden weniger als 10 Volt Spannung, so geht kein Strom hindurch. Die Zahl der pro Elektron gebildeten positiven Ionen ist bei Spannungen von 11—14 Volt sehr gering (0,0003—0,0008). Die sehr geringe Geschwindigkeit der erzeugten Kathodenstrahlen wird zu messen versucht, doch ergeben sich dabei Störungen durch diffuse Strahlen vom Reflektor (Sekundärstrahlung oder diffuse Reflexion, wahrscheinlich das letztere). Der Reflektionsfaktor wird approximativ bestimmt. In dem Intervall 6—16 Volt ergeben sich deutlich für kleinere Geschwindigkeiten größere Reflektionsfaktoren. Die Bestimmung von Geschwindigkeit und spezifischer Ladung langsamer Kathodenstrahlen wird sich durch Vermeidung oder Berücksichtigung der reflexionsähnlichen Erscheinung verbessern lassen. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 96—114. 29/2. [3/2.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. A. Crowther, *Über die Ermüdung der Metalle bei der Bestrahlung mit Radiumstrahlen*. Es sollte untersucht werden, ob das dauernde Auftreffen von Radiumstrahlen auf eine Metalloberfläche irgend eine Verminderung der Sekundärstrahlung hervorruft. Die Verss. wurden mit β - und γ -Strahlen allein, sowie mit α -, β - u. γ -Strahlen zusammen ausgeführt mit dem Ergebnis, daß eine Schwächung der von dem Metall abgegebenen Sekundärstrahlung nicht eintritt, sofern diese ihren Ursprung den Radiumstrahlen selbst verdankt. Die von Röntgenstrahlen und von ultraviolettem Licht erzeugten Sekundärstrahlen wurden dagegen durch das gleichzeitige Auftreffen von Radiumstrahlen allmählich geschwächt, doch kann das Strahlungsvermögen der betreffenden Metallplatte durch Polieren der Oberfläche wieder erneuert werden. Die Ursache dieser „Ermüdung“ ist wahrscheinlich keine materielle Veränderung, sondern eine Änderung in der Größe der Doppelschicht auf der Plattenoberfläche. Da die Ra-Strahlen ein beträchtliches Durchdringungsvermögen besitzen, so wird ihre Sekundärstrahlung hierdurch nicht vermindert. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 340—50. 10/3. 1908. [28/10. 1907*].) SACKUR.

Anorganische Chemie.

E. Berger, *Über das Phosphoroxybromid*. POBr_3 läßt sich mit Vorteil durch Einw. von P_2O_5 auf PBr_3 darstellen: $3\text{PBr}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{POBr}_3$. Man erhitzt PBr_3 in einer Retorte mit einem geringen Überschuß von P_2O_5 bis zum Auftreten von Bromdämpfen, wobei sich die M. allmählich verflüssigt. Nach 4–5 Stunden ist die Rk. beendet; man destilliert das Prod., rektifiziert das Destillat über etwas P_2O_5 u. fängt die bei 190° übergehende Fraktion auf. Ausbeute 85%. Die orangegelben Krystalle des so gewonnenen Oxybromids wäscht man mit wasser- und alkoholfreiem Ä. und zerdrückt sie zwischen porösen Platten zur Entfernung der letzten Spuren von PBr_3 , eine Operation, die an einem kalten, trockenen Tage ausgeführt werden muß. Die so gereinigten, in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrten Krystalle sind vollkommen farblos, schm. bei $55\text{--}56^\circ$ und sd. unter 774 mm Druck bei $189,5^\circ$. — Bei der Zers. des POBr_3 durch W. entwickeln sich 75 900 Cal. Unter Benutzung der BETHELOTSCHEN Zahlen berechnen sich hieraus folgende Bildungswärmen:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 400—1. [24/2.*])

DÜSTERBEHN.

Charles A. Parsons und Alan A. Campbell Swinton, *Die Umwandlung von Diamant in Kohle durch Kathodenstrahlen im hohen Vakuum*. Bringt man einen Diamanten in den Brennpunkt eines Kathodenstrahlbüschels, so wird er zuerst rot, dann weißglühend u. verwandelt sich schließlich unter Funkensprühen in schwarze Kohle. Mit einem optischen Pyrometer wurde diese Umwandlungstemperatur zu 1890° bestimmt. Während der Erhitzung werden beträchtliche Mengen von Gas abgegeben, die jedoch auch aus den Wänden der Röhre oder den Elektroden herühren mögen. Irgend welche charakteristische neue Linien konnten in dem Spektrum dieses Gases nicht beobachtet werden. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 184—85. 5/3. [16/1.*])

SACKUR.

E. Rogowski, *Über eine Veränderung des Wasserstoffspektrums unter dem Einflusse andauernder elektrischer Entladungen*. Vorläufige Mitteilung. Vf. beobachtete, daß unter dem Einflusse mehrstündiger andauernder elektrischer Entladungen die charakteristischen Linien H_α , H_β , H_γ des Wasserstoffspektrums vollkommen verschwinden, u. an deren Stelle zahlreiche neue Linien u. einige Banden erscheinen. Die Wellenlänge der hellsten dieser Linien betrug 618,4, 616,25, 520,25, 494,3, 492,75, 470,8, 469,9, 464,9, 464,2, 441,2 $\mu\mu$. Diese Linien stimmen mit dem von DUFOUR (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 361) untersuchten sekundären Wasserstoffspektrum nicht überein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 37—41. 21/3. Charkow. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

E. E. Brooks, *Das Spektrum des Magnesiums und des sogenannten Magnesiumhydrürs, das bei Funkenentladungen unter vermindertem Druck erhalten wird*. LIVEING und DEWAR haben 1878 im Funkenspektrum des Magnesiums in einer Wasserstoffatmosphäre eine helle Linie $\lambda 5210$ beobachtet, die sie der Bildung eines Hydrürs zuschreiben. Genaue Untersuchungen zeigen jedoch, daß dieses sogenannte Hydrürspektrum nur dann und immer dann sichtbar ist, wenn geringe

Mengen von Wasserdampf vorhanden sind; durch sehr große Stromstärken wird sein Auftreten begünstigt. Wahrscheinlich entspricht es nicht einer Wasserstoffverbindung des Metalls, sondern dem Metalle selbst, in einem „eigentümlichen und naszierenden“ Zustand. Auf die Fülle von einzelnen Beobachtungen über das Aussehen des Spektrums u. seine Veränderung durch äußere Einflüsse kann im Referat nicht eingegangen werden. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 218—28. 5/3. 1908. [12/12.* 1907.] SACKUR.

G. Jantsch, *Bestimmung des Atomgewichts des Europiums*. Nach DEMARÇAY liegt das At.-Gew. des Eu bei 151, nach URBAIN und LACOMBE bei 151,99, nach FEIT und PRZIBYLLA bei 152,57. Vf. verwendete zu seinen Bestst. reines, Ga- und Sa-freies Europium von URBAIN und fand, indem er das Octohydrat des Europiumsulfats in Oxyd verwandelte, im Mittel 152,03 mit einem Fehler von $\pm 0,02$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 473—75. [2/3.*]) DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Über das Lutecium und Neoytterbium*. (Forts. von S. 6.) Vf. vervollständigt seine früheren Mitteilungen durch weitere Einzelheiten über die Trennung der verschiedenen Erden des Xenotims, insbesondere des rohen Ytterbiums. Das Luteciumoxyd ist eine schwächere Base, als das Neoytterbiumoxyd. Vom Vf. in Gemeinschaft mit G. JANTSCH ausgeführte Bestst. der magnetischen Empfindlichkeit dieser beiden Oxyde ergaben, daß beide Erden paramagnetisch sind, und daß das Neoytterbium weit magnetischer als das Lutecium ist; die Empfindlichkeiten der besten Fraktionen standen im Verhältnis von 53 : 13. — Inzwischen hat auch AUER VON WELSBACH (Sitzung der Wiener Akademie vom 19/12. 1907) das Ytterbium als ein Gemisch erkannt u. dem Bestandteil vom At.-Gew. 174,5 den Namen *Aldebaranium*, demjenigen vom At.-Gew. 172,9 den Namen *Cassiopeium* beigelegt. Vf. erhebt gegen diese Bezeichnungen Einspruch, indem er darauf hinweist, daß das Aldebaranium mit Lutecium, das Cassiopeium mit Neoytterbium identisch ist und gleichzeitig Anspruch auf Priorität für die von ihm gewählten Namen erhebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 406—8. [24/2.*]) DÜSTERBEHN.

Livio Cambi, *Über die Ferronitrososulfüre*. Im Anschluß an die Unterss. von BELLUCCI und DE CESARIS (S. 607) hat Vf. seine eigenen Verss. (S. 103) wieder aufgenommen. Danach ist in den ROUSSINSchen Salzen nicht der Rest der untersalpetrigen S. (ON : NO) enthalten, sondern in ihnen ist eine andere einwertige (NO)-Form anzunehmen, die gleichzeitig an 2 Rkk. sich beteiligen kann, nämlich einmal salpetrige S. zu bilden vermag, andererseits aber unter der Wrkg. verschiedener Oxydationsmittel NO₂ liefert. Die einfachste Hypothese wäre, eine Nitrosylgruppe anzunehmen, etwa wie in den organischen Nitrosoverbind. RNO, doch sind die Nitrososulfüre verhältnismäßig beständig. Hinsichtlich ihrer Stabilität sind die Nitrososulfüre den komplexen Kobaltinitriten vergleichbar, sie würden danach als Derivate des Dioxyammoniaks erscheinen. Jedenfalls ist die besondere Bindungsform des N in den Eisennitrososulfüren vor allem charakteristisch für sie. — Vf. hat auf überschüssiges Ag₂SO₄ mit verd. H₂SO₄ nach Verjagen der Luft durch Kochen in CO₂ w. die Lsg. von KFe₄S₈(NO)₇, H₂O tropfen lassen, während der Rk. rasch CO₂ durchgeleitet, dann zur Vertreibung der Stickoxyde gekocht und im Filtrat das Fe mit KMnO₄ bestimmt. Dabei erwies sich die Reduktion des Eisens als fast quantitativ. Bei Einw. von KFe₄S₈(NO)₇, H₂O auf überschüssiges Ferrisulfat und Silbersulfat bei Ggw. von H₂SO₄ tritt eine quantitative Entw. von NO₂ ein unter B. von 7 Atomen Fe" für jedes Mol. Salz und unter B. von Ag₂S. Die B. von 7 Mol. NO ist notwendig verknüpft mit der von 7 Ferrionen. Die Rk. läßt sich durch das Schema: $[Fe_4S_8^u(NO)_7] + 3Fe^{++} = 7Fe^{++} + 7NO + 3(S)^-$ wieder-

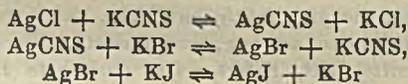
gegeben. — Weitere Unterss. sind noch zur Aufklärung der Konstitution der ROUSSINSchen Salze erforderlich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 202 bis 207. 16/2. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

J. A. Crowther, *Die Zerstreung der β -Strahlen des Uraniums durch Materie.* Die Schwächung eines parallelen Bündels von β -Strahlen beim Durchgang durch Materie beruht 1. auf der Absorption, 2. auf einer Zerstreung. Diese Zerstreung ist für die β -Strahlen des Uraniums nahezu vollständig, wenn sie eine Schicht von 0,015 cm Aluminium oder 0,0002 cm Gold passiert haben. Für die Zerstreung gilt eine der Absorption ähnliche Formel $J = J_0 e^{-\sigma d}$, wenn d die Dicke der Schicht und σ der Zerstreungskoeffizient bedeutet. Für alle untersuchten Stoffe ist das Verhältnis von σ zum Absorptionskoeffizienten λ nahezu konstant, u. zwar $\frac{\sigma}{\lambda} = 13$.

Das Verhältnis $\frac{\sigma}{\rho}$ ($\rho =$ Dichte) zeigte daher ebenso wie $\frac{\lambda}{\rho}$ eine periodische Abhängigkeit vom Atomgewicht des zerstreuenden Stoffes. Auf die Einzelheiten der experimentellen Anordnung kann im Referat nicht eingegangen werden. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 186—206. 5/3. 1908. [12/12.* 1907.]) SACKUR.

W. Heym, *Die Herstellung von Radium.* ARMET DE LISLE hat in Norgent-sur-Marne ein industrielles Unternehmen zur Herst. von Ra gegründet, in dem die verschiedensten Mineralien aufgearbeitet werden: Pech, Autunit, Chalkolit, Pyromorphit, Carnotit und Thorianit. Anfangs wird die Sulfatmethode benutzt, wobei Sulfate von der Aktivität 30—60 (Uran = 1) erhalten werden, die ein wenig stärkere Bromide liefern. Das Verf. ist sehr langwierig, während das folgende Umkrystallisieren der Bromide schnell fördert. Pro Tonne Rohmaterial erhält man etwa 30 g Bromid von obiger Aktivität und zum Schluß 1—2 mg Radiumbromid mit einer Aktivität von ca. 2 000 000. Das Laboratorium in Norgent macht auch Analysen von radioaktiven Thermalwässern etc. (Elektrochem. Ztschr. 14. 245 bis 248. März. München.) W. A. ROTH-Greifswald.

Arthur E. Hill, *Die relative Löslichkeit der Halogensalze und des Rhodanids des Silbers.* Wendet man die Gleichungen für die Lösungsgleichgewichte schwerlöslicher Salze, die von NERNST zuerst abgeleitet wurden, auf die Gleichgewichte:



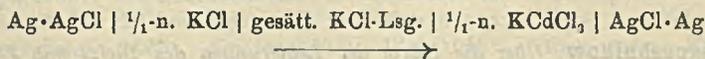
an, so ist es möglich, aus den Gleichgewichten die Verhältnisse der Löslichkeiten dieser Silbersalze in W. zu bestimmen. Die entsprechenden Formeln vereinfachen sich dadurch, daß diese 4 Silbersalze in ihren gesättigten Lsgg. vollständig dissoziiert sind, und dadurch, daß die entsprechenden K-Salze alle ungefähr gleich stark dissoziiert sind, dahin, daß einfach das Verhältnis der Löslichkeiten zweier dieser Silbersalze gleich ist dem Verhältnis der Quadratwurzeln aus den Gesamt-Endkonzentrationen (frei und gebunden) der entsprechenden Anionen.

Die K-Salze werden bei 25° in verschiedenen Konzentrationen mit dem Ag-Salz geschüttelt und nach Ablauf der Rk. die Anionenkonzentrationen bestimmt. Im ersten Fall wird z. B. die Gesamtmenge Chlorid + Rhodanid nach VOLLHARD titrimetrisch, das Rhodanion allein colorimetrisch und das Chlorid aus der Differenz bestimmt. Die Rkk. gehen sehr schnell vor sich, u. es wird schon nach etwa einer Stunde Gleichgewichtszustand erreicht. Im Mittel der untereinander sehr gut überein-

stimmenden Verss. wird gefunden: Für das Verhältnis der Löslichkeiten $S_{\text{AgCl}} : S_{\text{AgCNS}} 0,0748$; $S_{\text{AgBr}} : S_{\text{AgCNS}} 0,735$ und für das dritte der obigen Gleichgewichte $S_{\text{AgJ}} : S_{\text{AgBr}} 0,014$. Setzt man mit KOHLRAUSCH u. ROSE die Löslichkeit von AgCl in W. bei $25^\circ S_{\text{AgCl}} 1,6 \cdot 10^{-6}$, so wird aus diesen Zahlen die Löslichkeit von *Silberrhodanid* bei $25^\circ 1,2 \cdot 10^{-6}$; von *Silberbromid* $9,8 \cdot 10^{-7}$, von *Silberjodid* $1,23 \cdot 10^{-8}$. Diese Werte stimmen gut mit denen direkter Messungen anderer Forscher überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 68—74. Jan. 1908. [Okt. 1907.] New-York. Univ. HAVEMEYER-Chem. Lab.)

BRILL.

E. Biron u. B. Afanasjew, *Untersuchung der Chlorocadmide der Alkalimetalle.* Nach RIMBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3073; 35. 1298; C. 98. I. 312; 1902. I. 1086) bildet Cadmiumchlorid mit den Chloriden des K, NH_4 , Rb und Cs zwei Reihen von komplexen Salzen, von denen die Komplexe MCdCl_2 bei niederen; dagegen die Komplexe M_2CdCl_6 bei höheren Temperaturen (über 100°) beständig sein sollen. Die Vf. versuchten, das Zustandekommen dieser Komplexe auch in wss. Lsgg. nachzuweisen, und bedienten sich zu dem Zwecke der elektrometrischen Methode, nämlich der in bezug auf die Cl-Ionen umkehrbaren Konzentrationsketten mit AgCl -Elektroden. Die betreffenden Ketten waren folgendermaßen zusammengestellt:



wobei durch den Pfeil die Richtung des positiven Stromes angezeigt wird.

Aus ihren Messungen ziehen sie den Schluß, daß durch Zusatz äquivalenter Mengen von CdCl_2 zu den normalen Lsgg. des KCl , NH_4Cl , RbCl , NaCl und LiCl bedeutende Mengen der Komplexe MCdCl_2 (bei 20°) gebildet werden, die beim Verdünnen dieser Lsgg. rasch zerfallen. Entgegen der elektrolytischen Dissoziations-theorie steht diese Komplexbildung in keinem direkten Zusammenhang mit dem Dissoziationsgrad der in Lösung befindlichen Alkalichloride. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 70—78. 13/3. Petersburg. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Gustave Gain, *Über eine isomere Modifikation des Hypovanadinsäurehydrats.* Das rosafarbene Hypovanadinsäurehydrat (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 823; C. 1907. I. 398) geht an trockener Luft, selbst in zugeschmolzenen Röhren, innerhalb einiger Tage in ein isomeres olivgrünes Hydrat von gleicher Zus. über, und zwar beginnt diese Umwandlung an einem beliebigen Punkte des rosafarbenen Körpers, um sich nach und nach durch die ganze M. hindurch fortzusetzen. Beide Hydrate sind luftbeständig und gehen bei 140 — 150° unter Verlust von 1 Mol. W. in blauschwarzes Monohydrat, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 200 — 250° im H-Strom unter Verlust des zweiten Mol. W. in schwarzes Tetroxyd, V_2O_5 , über. — Bei der Auflösung von 1 Mol. des rosafarbenen Isomeren in 2 Mol. H_2SO_4 entwickeln sich 12,62 Cal., bei der Auflösung des grünen Hydrats dagegen nur 10,89 Cal. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten drückt jedoch nicht genau die Umwandlungswärme des rosafarbenen Isomeren aus, denn die Endzustände sind bei beiden Isomeren nicht die gleichen; das rosafarbene Hydrat liefert eine azurblaue, das grüne Hydrat eine nickelgrüne Lsg. Sättigt man dagegen die beiden Lsgg. mit der theoretischen, oder zweifach theoretischen Menge Kalilauge, so resultieren 2 vollständig identische, farblose Fll., und zwar entwickeln hierbei das azurblaue Sulfat 16,92, das grüne 18,56 Cal., die isomere Umwandlung ist also von einer Entw. von 1,64 Cal. begleitet. Man kann daher folgern, daß das rosafarbene Hypovanadinsäurehydrat bei

der Umwandlung in das beständige olivgrüne Hydrat 1,64 Cal. entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 403—5. [24/2.*]) DÜSTERBEHN.

F. A. Gooch u. Graham Edgar, *Über die Reduktion von Vanadinsäure durch Zink und Magnesium*. B. GLASSMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 600; C. 1905. I. 771) schlug eine Methode der gemeinsamen *Best. von Vanadinsäure und Molybdän-säure* vor, welche auf der ungleichen Wrkg. von Zn und Mg auf die erstere und der gleichen Wrkg. auf die letztere in Ggw. von HCl beruht. Der Wert dieser Methode hängt von der Bestimmtheit ab, mit welcher V_2O_5 durch Mg zur Stufe V_2O_3 reduziert und als V_2O_3 -Stufe hinterlassen wird, wenn die Lsg. mit Zink behandelt und darauf der Luft ausgesetzt wird. Da auch die Daten GLASSMANN'S durch Druck- oder Rechenfehler unsicher gemacht sind, so reduzierte der Vf. Vanadinsäure mit Mg, Mg-Amalgam, Zn und Zn-Amalgam in Ggw. von HCl oder H_2SO_4 . Die Einzelheiten der Verss. sind im Original nachzusehen, das Resultat ist, daß die Voraussetzungen, auf welche sich GLASSMANN'S Methode gründet — nämlich, daß Vanadinsäure durch Mg genau zur Stufe V_2O_3 und diese in Lsg. durch Zn und darauffolgendes Aussetzen der Luft zur Stufe V_2O_3 reduziert wird — unzutreffend sind. Eine Lsg. der V_2O_3 -Stufe kann niemals der Luft ausgesetzt werden, ohne daß sie sich nicht sofort oxydiert. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 233—38. März. Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) BLOCH.

A. Ssaposchnikow, *Über die Härte der Legierungen des Bleies mit Zinn*. In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (S. 110. 111) hatte Vf. nach dem BRINEL'schen Verfahren die Härte der Pb-, Sn-Legierungen bestimmt, deren Erstarrungsdiagramm nach ROBERTS-AUSTEN aus zwei in dem Eutektikum (bei 33% Pb) sich schneidenden Linien besteht. Die in Kilogrammen pro qmm ausgedrückten Härtegrade und die neubestimmten Erstarrungstemperaturen waren folgende:

Gew.-% Sn	0	10	20	30	40	50	60
Erstarrungstemperatur	316°	295°	272°	253°	235°	213°	183°
Härtegrad	3,90	10,10	12,16	14,46	15,76	14,90	14,58
Gew.-% Sn	66	67	68	70	80	90	100
Erstarrungstemperatur	180°	180°	178°	180°	198°	215°	222°
Härtegrad	16,66	15,4	14,58	15,84	15,20	13,25	4,14

In Übereinstimmung mit den Ansichten des Vf., daß die Härte der Legierungen mit deren Homogenität eng zusammenhängt, wies auch diesmal die eutektische Legierung ein absolutes Härtemaximum auf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 92—95. 13/3. Petersburg. Artillerie-Akad.) V. ZAWIDZKI.

A. Ssaposchnikow, *Über die Härte der Legierungen des Aluminiums mit Zink*. (Siehe vorsteh. Ref.) Nach HEYCOCK, NEVILLE besteht das Erstarrungsdiagramm dieser Legierungen aus zwei in dem Eutektikum (4,9% Al) sich schneidenden Kurven. Nach SHEPHERD bilden die beiden Metalle außerdem noch feste Lsgg. von seiten des Al bis zu einem Zn-Gehalt von 50% u. von seiten des Zn bis zu einem Al-Gehalt von 2%. Vf. fand für diese Legierungen folgende Härtegrade (in Kilogrammen pro qmm) und Elastizitätsgrenzen (in Kilogrammen pro qcm):

Gew.-% Zn	—	0	10	15	20	30	40	60
Härtegrad	—	25,4	47,8	66,0	89,0	107,0	85,0	67,0
Elastizität	—	402	985	—	1840	2530	1900	2140

Gew.-% Zn . . .	70	80	90	94	95	96	98	100
Härtegrad . . .	64,3	57,0	73,3	74,0	77,9	73,0	72	36,7
Elastizität . . .	2230	1670	1670	1425	1290	1185	1210	570

Aus diesen Zahlenwerten folgt, daß die Kurve der Härtegrade ein relatives Maximum entsprechend der eutektischen Legierung u. ein absolutes Maximum entsprechend der Legierung mit 70% Al aufweist. Das Zustandekommen dieses zweiten Härtemaximums wird vom Vf. der Mischkrystallbildung zugeschrieben. Die Elastizitätskurve weist ebenfalls ein absolutes Maximum bei der Legierung mit 70% Al auf, außerdem aber noch zwei relative Maxima, die in keinem direkten Zusammenhange zu dem Erstarrungsdiagramm stehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 95—100. 13/3. Petersburg. Artillerie-Akad.)

V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, *Acetylentetrachlorid und seine Derivate als Lösungs- und Extraktionsmittel*. (Vgl. Konsortium für elektrochem. Industrie, Chem.-Ztg. 31. 1095; C. 1907. II. 2089.) Von den Äthylenderivaten verdient *Trichloräthylen* (Kp. 88°) in erster Linie als technisches Extraktionsmittel Beachtung. Es ist gegenüber den gebräuchlichen Metallen ziemlich beständig; bei fünfzigem Erhitzen mit der gleichen Menge W. zers. sich davon in Ggw. von Schmiedeeisen 0,04%, Gußeisen 0,04%, Kupfer 0,03%, Blei 0,015%. Eine eiserne Extraktionsapparatur ist für Trichloräthylen verwendbar, doch kommt das Öl oder Fett durch Eisensalze dunkelbraun gefärbt aus dem Extraktor; es ist also nur für Fälle zu empfehlen, wo es nicht darauf ankommt, möglichst helle Öle oder Fette zu erhalten. Besondere Vorsicht ist beim Verkochen und Digerieren mit Alkalien oder alkal. wirkenden Agenzien in wss. oder alkoh. Lsg. nötig; es tritt dann weitere Zers. ein in Chlorwasserstoff und gasförmige Prodd. (Dichloracetylen, Monochloracetylen?), welch letztere beim Vermischen mit Luft sich entzünden oder explodieren können. Die narkotische Wrkg. des Trichloräthylens übertrifft die des Tetrachlorkohlenstoffs um das Mehrfache, so daß beim offenen Arbeiten, z. B. in Wäschereien, auf diese nicht geringe Giftigkeit Rücksicht zu nehmen ist. Dichloräthylen (Kp. 55°) und Perchloräthylen (Kp. 121°) verhalten sich gegen Metalle wie Trichloräthylen. *Perchloräthylen*, dem der widerlich süße Geruch der niedriger sd. Derivate nur noch in geringem Maße anhafte, scheint für offenes Hantieren z. B. in Metallwarenfabriken, Buch- und Steindruckereien von Wichtigkeit.

Die Äthanderivate (symm. Tetrachloräthan, Kp. 147°, und Pentachloräthan, Kp. 159°) sind unbeständiger und spalten auch bei Abwesenheit von Metallen leicht HCl ab. Die Frage einer erfolgreichen Verwendung als Lösungsmittel für Harze, Lacke, Kautschuk etc. dürfte noch nicht zu entscheiden sein. Mit der gleichen Gewichtsmenge W. 14 Tage lang erhitzt, spaltet *Tetrachloräthan* in Ggw. von Schmiedeeisen etwa 8%, von Gußeisen 3%, Kupfer 0,3%, Blei 0,1% HCl ab, *Pentachloräthan* in 5 Tagen mit Eisen etwa 3%, Kupfer 0,4%, Blei 0,25% HCl. Tetrachloräthan übt etwa doppelt so starke narkotische Wrkg. aus wie Trichloräthylen und wirkt also stärker betäubend als Tetrachlorkohlenstoff. (Chem.-Ztg. 32. 256—57. 11/3. Frankfurt a. M.)

BLOCH.

Lancelot W. Andrews, *Die Brechungsindices von Alkohol-Wassergemischen*. LEACH u. LYTHGOE (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 964; C. 1905. II. 926) haben zuerst das Brechungsvermögen wss. Lsgg. von Methyl- und Äthylalkohol bei 20° mit dem ZEISS'schen Immersionsrefraktometer für 0—100% bestimmt. Die Methode,

nach welcher der Alkoholgehalt ermittelt wurde, ist nicht angegeben, doch ist anzunehmen, daß die Bestst. durch Ermittlung der D.D. nach HEHNER erfolgten. Die Refraktometerkonstanten von nahezu absolutem und von sehr starkem Alkohol unterscheiden sich in einer Weise voneinander, daß die Konzentration von wasserhaltigem A. genauer aus der Refraktometerzahl, als aus der D. berechnet werden kann. Vf. hat deshalb neue Bestst. der *Refraktometerzahlen von Alkohol-Wassergemischen* in der Weise ausgeführt, daß absoluter Alkohol dargestellt u. dieser mit bekannten Mengen W. versetzt wurde.

Für die Darst. von *absol. Alkohol* kommen drei Methoden in Betracht, das gewöhnliche Ätzkalkverf., die Methode mit metallischem Ca von WINKLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3612; C. 1905. II. 1718) und das Magnesiumamalgamverf. von EVANS und FETSCH (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1158; C. 1904. II. 1383) und v. KONEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2263; C. 1906. II. 626). Nach den Verss. des Vf. hat mit calciniertem Marmor dargestellter, von Aldehyden befreiter absoluter Alkohol dieselbe D., denselben Brechungsindex und dieselbe kritische Lösungstemperatur, als mittels Magnesiumamalgam oder metallischen Ca entwässerter Alkohol. Die Angabe von CRISMER (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 18. 18; C. 1904. I. 1479), daß die kritische Lösungstemperatur (T. C. D.) von Alkohol in Petroleum das beste Kriterium der Trockenheit von absolutem A. biete, wurde vollkommen bestätigt gefunden. Für absol. A. wurden die folgenden Konstanten ermittelt: D_{25}^{25} . 0,785 10 \pm 0,000 01, ZEISSsche Immersionsrefraktometerzahl 85,30° \pm 0,02 bei 25° H, Brechungsindex (μ) gegen Luft 1,359 41 \pm 0,000 01 bei 25° H, Brechungsvermögen $\frac{n_D - 1}{d} = 0,458\ 33$, $\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,457\ 79$. Die Brechungsindices gegen Luft und die Refraktometerzahlen für wss. Alkohol von 0–30% Wassergehalt, sowie die annähernden Temperaturkoeffizienten für dieselben Konzentrationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

% H ₂ O	μ_{435}	Diff.	Zeissgrade	Diff.	Δ für 5°	% H ₂ O	μ_{435}	Diff.	Zeissgrade	Diff.	Δ für 5°
0	1,359 41—	...	85,30°	...	5,55	16	1,363 05—	7,3	95,49°	0,20	5,52
1	1,359 84—	43,0	86,49°	1,19	5,57	17	1,363 12—	7,1	95,68°	0,19	5,49
2	1,360 24—	40,0	87,60°	1,11	5,59	18	1,363 19—	7,1	95,88°	0,20	5,46
3	1,360 61—	36,9	88,63°	1,03	5,61	19	1,363 26—	6,8	96,07°	0,19	5,42
4	1,360 94+	33,8	89,58°	0,95	5,63	20	1,363 31—	5,2	96,22°	0,15	5,38
5	1,361 25—	30,7	90,45°	0,87	5,64	Max. } 20,7	1,363 315	0,5	96,24°
6	1,361 53—	27,7	91,23°	0,78	5,65						
7	1,361 78—	25,0	91,93°	0,70	5,65	21	1,363 313	...	96,23°	...	5,34
8	1,362 00+	22,5	92,55°	0,62	5,66	22	1,363 302	1,2	96,20°	0,03	5,30
9	1,362 21—	20,3	93,10°	0,55	5,67	23	1,363 286	1,6	96,16°	0,04	5,26
10	1,362 39—	18,1	93,59°	0,49	5,67	24	1,363 265	2,1	96,10°	0,06	5,23
11	1,362 55—	15,9	94,03°	0,44	5,65	25	1,363 239	2,6	96,03°	0,07	5,20
12	1,362 69—	13,8	94,42°	0,39	5,62	26	1,363 208	3,1	95,94°	0,09	5,17
13	1,362 80+	11,9	94,76°	0,34	5,60						5,06
14	1,362 90—	9,6	95,05°	0,29	5,57	30	1,363 038	...	95,47°
15	1,362 97+	7,5	95,29°	0,24	5,55						

Es wurde festgestellt, daß ein Gemisch aus 20,7% W. und 79,3% A. den maximalen Brechungsindex von 1,363 315 bei 25° besitzt. Die Zus. dieses Gemisches entspricht der Formel 3C₂H₅O·2H₂O (ber. 20,69% W.). (Journ. Americ. Chem.

Soc. 30. 353—60. März. [2/1.*] St. Louis. Missouri. Lab. of the Mallinckrodt Chem. Works.)
ALEXANDER.

A. Windaus, *Untersuchungen über das Cholesterin*. (Vergl. S. 1257.) Der Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. seiner eigenen Arbeiten u. der anderer Autoren über das Cholesterin unter Berücksichtigung der Schlüsse, die sich aus ihnen für die Zus. dieses Alkohols ergeben. (Arch. der Pharm. 246. 117—47. 13/3. [17/1.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.)
SCHMIDT.

Delacre, *Über die Beziehungen des Tetramethyläthylenoxyds zum Pinakolin*. Zur Darst. des Tetramethyläthylenoxyds sättigt man krystallisiertes, trockenes Pinakon mit HCl-Gas unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit, destilliert das Reaktionsprod. über KOH und reinigt es durch Behandlung mit Na in Ggw. von n.-Kalilauge. Farblose Fl. von ziemlich intensivem, sehr lieblichem Geruch, die sich mit der Zeit wolkig trübt, $K_{D_{743}}$ 91,6—91,8°, D_0 0,8311, verdickt sich durch 10-stdg. Erhitzen im Rohr auf 150° nicht merklich. Das reine Oxyd reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit der gleichen Menge W. nicht, dagegen hydratisiert es sich bei 10-stdg. Erhitzen mit W. im Rohr auf 150°. Die Ggw. von Alkali scheint die Hydratation des Oxyds zu verhindern, bezw. zu verzögern. Die Menge des vorhandenen W. beeinflußt die Hydratation; das in W. gel. Oxyd wird durch Pottasche aus der Lsg. wieder abgeschieden. Mit W., welches eine Spur H_2SO_4 oder HCl enthält, reagiert das Oxyd sehr energisch. Rauchende HBr liefert augenblicklich einen Nd. von Tetramethyläthylbromid, eiskalte HCl löst das Oxyd unter B. von Pinakolin. Das reine Oxyd ist, wie schon aus seiner Darst. hervorgeht, beständig gegen Na.

Aus Analogieschlüssen, den bekannten Rkk. des Pinakolins und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit könnte man folgern, daß das Problem der Konstitution des Pinakolins endgültig zugunsten der Ketonformel gelöst sei, wenn nicht noch die Rückkehr zum s. Typus zu erklären wäre. Würde man annehmen, daß das Pinakolin die Konstitution einer tautomeren Verb. besäße, so wäre damit erklärt, weshalb das α - u. β -Benzopinakolin bald als s., bald als a. Verb. reagiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 203—12. 20/2. 1908. [19/12. 1907.] Gent.) DÜSTERBEHN.

Paul Mayer, *Zur Chemie des Lecithins. Bemerkungen zu der Arbeit von J. Bang*: „*Biochemie der Zellipoide in den Ergebnissen d. Physiologie* 6. 131. 1907“. BANG zog die Angaben des Vfs. (vgl. Biochem. Ztschr. 1. 39. 81; C. 1906. H. 493. 536) über die Spaltbarkeit des Lecithins und Lipase und über die Existenz eines optischen Antipoden des gewöhnlichen rechtsdrehenden Lecithins in Zweifel, da nach ihm das vom Vf. benutzte „Agfa“-Lecithin für derartige Unterss. nicht benutzt werden darf. Vf. weist die Einwände BANGs als unberechtigt zurück. (Biochem. Ztschr. 8. 199—202. 19/2. [2/1.])
RONA.

H. Staudinger u. H. W. Klever, *Über Ketene*. 7. Mitteilung. *Einteilung der Ketene*. (Vgl. S. 1260.) Die Vff. versuchten, durch Einw. von Zn auf äth. Lsg. von α -Brompropionsäurebromid und von α -Brombutyrylbromid das *Methylketen*, $CH_3 \cdot CH : CO$, und das *Äthylketen*, $C_2H_5 \cdot CH : CO$, darzustellen. Es wurden hierbei äth. Lsg. mit einem Gehalt von 6—8% Methylketen, bezw. 4—6% Äthylketen erhalten. Die Ausbeuten wurden durch Überführung in die entsprechenden Anilide bestimmt. Die geringe Ausbeute der beiden Ketene ist auf ihre geringere Flüchtigkeit und ihre größere Polymerisationsfähigkeit zurückzuführen, die auch ihre Reindarst. verhindert. Die verd. Lsgg. des Methyl- und Äthylketens sind farblos, ebenso bei tiefer Temperatur die konz. des Methylketens, die durch Dest. der

ursprünglichen stark gekühlten Lsg. bei 14 mm gewonnen werden. In verd. Lsg. geben die Ketene mit Anilin das Propionsäureanilid, bezw. Buttersäureanilid (F. 95 bis 96°). Beide Ketene reagieren nicht mit Sauerstoff, lagern sich nicht an Benzalanilin an, bilden mit Pyridin und Chinolin keine Ketenbasen, sondern polymerisieren sich. — Den Ketenen ist das *Kohlensuboxyd*, $\text{OC}:\text{C}:\text{CO}$, zuzurechnen. Es wird auf analoge Weise wie die anderen Ketene durch Einw. von Zn auf eine äth. Lsg. von Dibrommalonsäuredibromid und durch Abdest. mit den Ätherdämpfen gewonnen, wobei sich nur geringe Mengen von Polymerisationsprodd. bilden. Das *Dibrommalonsäuredibromid*, $\text{CBr}_2(\text{COBr})_2$, wird durch Einw. von Brom auf Kohlensuboxyd als hellgelbes, ll. Öl vom Kp_{13} 91—92° erhalten. Das Kohlensuboxyd ist wie das einfache Keten farblos und nicht autoxydabel; beide Ketene sind giftig und riechen unerträglich stechend; im Gegensatz zu dem Dimethylketen polymerisieren sie sich leicht zu komplizierten Prodd. Das Kohlensuboxyd lagert sich in äth. Lsg. weder an Benzalanilin, noch an Chinon an. Mit Chinolin bildet sich Polymerisationsprod. — Einteilung der Ketene. 1. Aldoketene (Aldene), $\text{H}_2\text{C}:\text{CO}$, $\text{RCH}:\text{CO}$. Farblose, nicht autoxydable Verbh., die mit Chinolin und Pyridin keine Ketenbasen bilden, sondern sich polymerisieren, die sich ferner nicht an die C:O- und C:N-Gruppe anlagern. Hierher gehören: das Keten, Methylketen, Äthylketen u. Kohlensuboxyd. — 2. Ketoketene, $\text{R}_1\text{C}(\text{R}_2):\text{CO}$. Gefärbte, stark autoxydable Körper; bilden mit Chinolin und Pyridin Ketenbasen (Verb. aus 2 Mol. Keten u. 1 Mol. Base); lagern sich an die C:N-Gruppe (Benzalanilin) unter B. von β -Lactamen und an die C:O-Gruppe (Chinon) unter B. von β -Lactonen an. Hierher gehören das Dimethyl-, Diphenyl- u. Diphenylketen. Die Ketene beider Klassen lagern W., A. und Amine an die Kohlenstoffdoppelbindung unter B. von SS. und ihren Derivaten an, addieren Br_2 , bezw. Cl_2 an die Doppelbindung und polymerisieren sich, besonders leicht diejenigen der ersten Klasse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 906—9. 21/3. [7/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Fritz Heckel, *Über Leucin aus Casein*. SKRAUP und WITT (Monatshefte f. Chemie 28. 605; C. 1907. II. 1175) haben bei der Einw. von Bromlauge auf Casein n-Valeriansäure erhalten. Diese könnte aus normalem Leucin durch Oxydation entstehen. Der Vf. prüfte daraufhin Hydrolysefraktionen des Caseins, die durch Ausschütteln mit Ätheralkohol erhalten wurden, veresterte sie, fraktionierte die Ester, verseifte die Fraktionen und oxydierte die Leucinfraction teils mit Bromlauge, teils mit KMnO_4 . Das Resultat ist, daß das untersuchte Leucin aus Casein eine sehr kleine Menge α -Amino-n-capronsäure enthielt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nur ein kleiner Teil des Leucins in kristallisierte Form zu bringen war. Immerhin muß es fraglich erscheinen, ob die Angabe von KWIZDA, aus Casein-Leucin entstehe mit HJ p-Capronsäure, richtig ist. — Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben, daß das Umkrystallisieren des Gemisches von *Leucin* und *Valin* in Form der HCl-Verb. eine annähernde *Trennung* ermöglicht, wobei Leucin in der schwerst- und in der leichtestlöslichen Fraktion wesentlich vorwaltet. (Monatshefte f. Chemie 29. 15—22. 31/1. 1908. [31/10.* 1907.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

BLOCH.

M. Samec, *Über das Leucin aus Nackenband*. Der Vf. prüfte die Angabe KWIZDAS, daß durch Erhitzen von Leucin mit HJ n-Capronsäure entstehe. Er verwendete dazu nicht Leucin aus Casein wie KWIZDA, sondern solches aus Nackenband des Ochsen, bestimmte dessen Wassergehalt (50%), übergieß das kleingeschnittene, feuchte Nackenband mit dem gleichen Gewicht W. und dem gleichen Gewicht konz. H_2SO_4 und verfuhr dann im großen und ganzen nach ERLLENMEYER und SCHÄFFER (Ztschr. f. Chemie u. Pharm. 59. 315). Das Leucin fraktionierte er heraus durch Krystallisation, besser nach der Estermethode. Das Leucinchlorhydrat,

mit HJ behandelt, lieferte viel brennbares Gas und nur Spuren von mit Wasserdampf flüchtigen Säuren. Durch Oxydation mit KMnO_4 entstanden *n*-Valeriansäure und Fettsäuren von minderm C-Gehalt. Das Auftreten von *n*-Valeriansäure macht es wahrscheinlich, daß dem Leucin aus Nackenband ebenso normales Leucin beigemischt ist, wie nach HECKEL (vgl. vorat. Ref.) dem Leucin aus Casein. (Monatshefte f. Chemie 29. 55—58. 31/1. 1908. [15/11.* 1907.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

BLOCH.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden. XXIII.* (XXII. vgl. S. 128.) Der Vf. prüfte die Ansicht, daß das durch gemäßigte Hydrolyse von Seidenfibrin entstehende, durch Ammoniumsulfat ausfällbare Prod. ein Tetrapeptid aus 2 Mol. Glykokoll, 1 Mol. *d*-Alanin u. 1 Mol. *l*-Tyrosin sei (vgl. E. FISCHER, ABDERHALDEN, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 574; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3544; C. 1907. II. 545. 1636), indem er Tetrapeptide aus den 3 Aminosäuren in dem oben angegebenen Verhältnis künstlich synthetisierte. Wegen der Empfindlichkeit und geringen Krystallisationsneigung der Tyrosinderivate schob er dieses an letzter Stelle in das System ein; er kombinierte Tyrosinester mit Chloracetyl-*d*-alanyl-glycylchlorid und gewann aus dem Prod. mit NH_3 das Tetrapeptid Glycyl-*d*-alanyl-glycyl-*l*-tyrosin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$. Daß die im Tyrosin enthaltene Phenolgruppe hier noch vorhanden ist, darf man aus der prompten Entstehung der für Tyrosin bekannten Rotfärbung mit MILLONs Reagens schließen. Dieses Tetrapeptid hat mit dem Abbauprod. der Seide wohl manche Ähnlichkeit, unterscheidet sich aber davon im Verhalten zu Ammoniumsulfat so, daß man beide Körper für verschieden halten muß. Das Resultat ist nicht überraschend, denn die Zahl der strukturisomeren Tetrapeptide obiger Zus. ist 12. — Für die Gewinnung einer zweiten derartigen Substanz wählte der Vf. die Kuppelung von α -Brompropionyl-glycyl-glycin mit Tyrosin. Das inaktive α -Brompropionyl-glycyl-glycylchlorid ist aber so empfindlich, daß seine Reindarst. bisher nicht gelang. Das rohe Prod. läßt sich zwar mit Glykokollester kuppeln zu inaktivem Brompropionyl-diglycyl-glycinester, u. daraus das noch unbekannt d-*Alanyl*-diglycyl-glycin gewinnen, für die Vereinigung mit Tyrosinester ist es aber kaum geeignet. Aus aktivem α -Brompropionyl-glycyl-glycin ist die Herst. eines für Synthesen geeigneten Chlorids bisher überhaupt nicht gelungen.

Experimenteller Teil. *d*-Brompropionyl-glycin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr}$ (Mol.-Gew. 210); aus $1\frac{1}{2}$ Mol. Glykokoll, 1 Mol. *d*-Brompropionylchlorid und 2-n. NaOH. Nadeln (aus Toluol) oder dünne Prismen (aus W. und Essigester), F. $122-123^\circ$ (etwa 20° höher als der Racemkörper); ll. in W., A. und h. Essigester, schwerer l. in Ä., h. Toluol, Chlf., fast unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{18}$ in 10% ig. wss. Lsg. = $+38,3^\circ$; gibt mit wss. 25% ig. NH_3 bei 25° *d*-Alanyl-glycin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (146,1) = $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, bequemere Darstellungsmethode als die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2921; C. 1905. II. 1329) angegebene; $[\alpha]_D^{18}$ in 10% ig. wss. Lsg. = $+50,3^\circ$; gibt mit $1,25$ Mol. Chloracetylchlorid und 2-n. NaOH Chloracetyl-*d*-alanyl-glycin, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (222,6); farblose Prismen (aus $2\frac{1}{2}$ Tln. h. W.), mkr., zu kugelförmigen Aggregaten verwachsene Nadelchen (aus 4 Vol. h. A.), F. 178° (korr.) unter Zers., swl. in Aceton und Essigester, unl. in Ä. und Lg.; $[\alpha]_D^{18}$ in 5% ig. wss. Lsg. = $-53,4^\circ$; gibt mit 25% ig. NH_3 bei 25° Glycyl-*d*-alanyl-glycin, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$ (203,1) = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; leichte Nadelchen (aus W. oder verd. A.), werden gegen 220° dunkel, F. gegen 245° (korr.) unter Schwärzung und Zers.; sl. in verd. SS. und Alkalien, unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln; gibt mit Alkali und wenig CuSO_4 in verd. Lsg. eine ins Violette spielende Blaufärbung; wird von Phosphorwolframsäure in verd. schwefelsaurer Lsg. nicht gefällt.

Chloracetyl-*d*-alanyl-glycylchlorid, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{COCl}$; man bringt Chloracetyl-*d*-alanyl-glycin durch Lösen in 4 Volumenteilen h. A., rasches



Abkühlen in Eiswasser, starkes Schütteln u. Sieben durch ein Haarsieb in feinen Zustand, behandelt mit Acetylchlorid und PCl_5 , engt im Vakuum ein und fällt mit PAe.; gelbliches, lockeres, an der Luft schnell klebrig werdendes Pulver; gibt beim Eintragen in die Suspension von 2 Mol. *Tyrosinmethylester* (Darst. aus dem Hydrochlorid in der 10-fachen Menge W. und starker NaOH unter Kühlung und Umkrystallisieren aus h. Essigester) in Aceton *Chloracetyl-d-alanyl-glycyl-l-tyrosinmethylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$ (399,65) = $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_3$; gelbliche, häufig rosettenförmig verwachsene, lanzettförmige Blättchen (aus 15 Thl. h. W.), rhombenähnliche Formen (aus absol. A.), F. 163—164,5° (korr.), recht ll. in h. Methylalkohol, schwerer l. in A., Aceton, Essigester, Chlf., Ä., PAe., wl. in kohlen-sauren Alkalien, ll. in NaOH und gelber Farbe; die verd. wss. Lsg. dreht schwach links; gibt, ähnlich dem Tyrosin, mit MILLONS Reagens rote Färbung; gibt mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH das freie *Chloracetyl-d-alanyl-glycyl-l-tyrosin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$ (385,63), farblose, mkr. Nadelchen oder dünne Prismen (aus h. W.), F. 206—207° (korr.) zu einer gelben Fl., welche sich sofort unter Gasentw. zers., zll. in h. A., wl. in den anderen organischen Lösungsmitteln, ll. in Na_2CO_3 ; gibt mit MILLONS Reagens bei gelindem Erwärmen starke Rotfärbung; mit wss. NH_3 von 25% entsteht bei 25° das oben erwähnte Tetrapeptid *Glycyl-d-alanyl-glycyl-l-tyrosin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$ (366,21), weißes, sehr leichtes Pulver ohne bestimmten Schmelzpunkt, wird gegen 200° gelb, sintert dann und zers. sich gegen 220° (korr.) unter Gasentw. und Schwärzung; wird durch Phosphorwolframsäure auch bei Ggw. von HCl oder H_2SO_4 selbst aus ziemlich verd. Lsg. gefällt, ein Überschuß von Phosphorwolframsäure löst viel wieder auf, ebenso verhält es sich gegen Tannin; wird durch Ammoniumsulfat schwer ausgesalzen, durch frischen Pankreassaft vom Hunde ziemlich rasch angegriffen; die k., wss. Lsg. des Tetrapeptids gibt mit NaHCO_3 und Bromwasser einen farblosen Nd. eines Bromsubstitutionsprod., das in h. W. l. ist und beim Erkalten teilweise wieder ausfällt.

Chloracetyl-d-alanyl-glycylglycinester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$ (307,5) = $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; aus Chloracetyl-d-alanyl-glycylchlorid beim Eintragen in eine Lsg. von ca. 2 Mol. Glykokollester in Chlf.; weiße, feine Nadeln; F. 165—167° (korr.), ll. in h. A., l. in h. Aceton, Essigester, Chlf., fast unl. in Ä. und Lg. — *d,α-Brompropionyl-glycylglycin*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ (267) = $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; aus *d,α-Brompropionsäurechlorid* mit Glycylglycin aus Glycinanhydrid nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2921; C. 1906. II. 1401; F. 172° (korr.), zeigt auch die sonstigen Eigenschaften des optischen Antipoden; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in alkal. Lsg. = +29,4 u. +29,7°; gibt mit 25% ig. NH_3 bei 25° *d-Alanyl-glycylglycin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (203,1) = $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; lange Nadelchen (aus h. W. + A.) mit 1 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum über H_2SO_4 entweicht; färbt sich gegen 206° gelb und schm. gegen 220° (korr.) unter Schäumen und Schwärzung; genau so verhält sich der optische Antipode; die frühere Angabe beruht auf einem Schreib- oder Druckfehler; sl. in W., fast unl. in absol. A.; gibt mit Kali und CaSO_4 eine schwach blauviolette Färbung; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in 10% ig. wss. Lsg. = +31,3°. — Inaktives *α-Brompropionyl-glycylglycylchlorid*; zur Darst. wird Brompropionyl-glycylglycin aus A. krystallisiert, über P_2O_5 getrocknet, durch ein Haarsieb getrieben und mit Acetylchlorid und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Mol. PCl_5 behandelt. Die Lsg. des Chlorids in Chlf. gibt mit einer Lsg. von 5—10 Mol. Glykokollester in Chlf. inaktiven *α-Brompropionyl-diglycylglycinäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ (352,13) = $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot[\text{NHCH}_2\text{CO}]_2\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; weiße, feine, mkr., biegsame Nadelchen (aus h. W. + A.), zers. sich ohne F. gegen 189° (korr.) unter Schwarzfärbung; gibt mit 1,1 Mol. $\frac{1}{1}$ -n. NaOH *d,l,α-Brompropionyl-diglycylglycin*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ (324,1); die Darst. erfolgt besser aus 10 g Diglycylglycin in 26,4 ccm $\frac{3}{4}$ -n. NaOH und 15 g Brompropionylbromid u. 50 ccm $\frac{3}{4}$ -n. NaOH; kugelige, mkr. Formen, die aus dem

Ester erhaltene S. hat F. 176° (korr.), die anders dargestellte F. 180° (korr.) zu einer gelben Fl., die sich unter Schäumen zers.; zll. in W., wl. in A., swl. in Essigester u. Aceton; gibt mit wss. NH₃ von 25% bei 25° *dl-Alanyldiglycylglycin*, C₉H₁₆O₈N₄ (260,16) = NH₂CH(CH₃)CO·[NHCH₂CO]₂·NHCH₂CO₂H; feinkrystallinisches Pulver (aus h. W. + A.), färbt sich von ca. 220° an braun u. zers. sich gegen 242° (korr.) unter Schäumen und Schwärzung; ll. in W., swl. in A., Aceton u. Essigester, gibt mit Alkali und CuSO₄ starke Biuret-Färbung; fällt aus konz. Lsg. mit Phosphorwolframsäure aus; ein Überschuß von Phosphorwolframsäure löst den Nd. wieder. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 850—64. 21/3. [5/3.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

BLOCH.

H. H. Bunzel, *Die Oxydation von Zuckern in einem Säuremedium*. Im Anschluß an die Verss. von MATHEWS und MC GUIGAN (S. 53. 54) stellte Vf. Unterss. über die Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Zuckerarten an. Es wurden Lävulose, Glucose, Galaktose, Mannose, Maltose, Lactose, in 1/2-n. Essigsäure gelöst, benutzt. Am langsamsten tritt die Oxydation bei Lactose ein. Setzt man deren Oxydationsfähigkeit gleich 1,0, so beträgt dieselbe für Maltose 1,15, Glucose 5,71, Galaktose 8,72, Mannose 8,72, Lävulose 55,13. Unter Annahme, daß die Oxydationsgeschwindigkeit dem Dissoziationsgrade des Zuckermoleküls proportional ist, ergibt sich, daß bei obiger Säurekonzentration Lävulose 55 mal stärker dissoziiert ist als Lactose, 48 mal stärker als Maltose, 9,7 mal stärker als Glucose und 6,3 mal stärker als Galaktose und Mannose. Die Rk. ist eine fünfter Ordnung. Die H-Ionen verzögern die Oxydation merklich, einmal dadurch, daß sie die Gesamtmenge der freien O-Ionen herabsetzen, und daß sie die Dissoziation des Zuckermoleküls verringern. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 21. 23—36. 1/2. Chicago. Univ. Biochem. u. Pharmakol. Lab. u. Woods Hall Mass. Marine Biolog. Lab.)

BRAHM.

M. Padoa, *Bemerkung zu einer Notiz: „Über die Natur der Jodstärke“*. Gegenüber der Arbeit von KATAYAMA (S. 239) über die Jodstärke erhebt Vf. Einwendungen. So darf man nach Vf. colorimetrische Messungen nicht ohne weiteres wie für Lsgg. so auch für Suspensionen gelten lassen. Ferner kann man nicht eine Suspension als eine einzige Phase, bezw. als aus zwei Phasen bestehend betrachten. Auch gegen die theoretischen Mitteilungen von KATAYAMA wendet sich Vf. u. bleibt bei seiner auf frühere Verss. (vgl. SAVARÈ und Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 467; C. 1905. II. 1593) gegründeten Ansicht bestehen, daß die Jodstärke eine Additionsverb. sei. Zu derselben Ansicht ist kürzlich auch SKRBAJ gelangt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 214—15. 16/2.)

ROTH-Cöthen.

Walter Noel Hartley, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Benzol und seiner Homologen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken und von Lösungen von Benzol*. Es wurden die Absorptionsspektren von Benzol, Toluol, Äthylbenzol u. den 3 Xylolen im fl. u. Dampfzustande bei verschiedenen Temperaturen u. Drucken photographiert. Aus den Messungen, die an anderer Stelle ausführlich wiedergegeben werden sollen, lassen sich folgende Schlüsse ziehen: die Stellung des substituierten H-Atoms ist von großem Einfluß. Es gibt zwei Arten von Absorption. Die eine wird durch Temperaturerhöhung nach dem roten Ende hin verstärkt und verbreitert, für eine zweite selektive Absorption gilt dies nicht. Die erste entspricht den Zusammenstößen der Molekeln, die zweite den Schwingungen der Atome oder Atomkomplexe innerhalb der Molekel. Diese inneren Schwingungen werden durch Substitution im Benzolkern nicht beeinflußt. Die gewöhnlichen chemischen Formeln u. Bezeichnungsweisen vermögen über die Energieverhältnisse im Benzolkern keine

genügende Rechenschaft zu geben. Die Ansichten von BALY und COLLIE (Journ. Chem. Soc. London 87. 1332; C. 1905. II. 616) über die Absorption von Benzol-lsgg. stimmen mit den Tatsachen nicht ganz überein. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 162—65. 5/3. 1908. [12/12. 1907.*]) SACKUR.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der aromatischen Chinone*. Die aromatischen Chinone gehen in Ggw. von fein verteiltem Ni und überschüssigem H bei 190—200° glatt in die korrespondierenden Hydrochinone über. So liefert gewöhnliches Chinon, $C_6H_4O_2$, bei 190° Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, F. 169°, Toluchinon, F. 68°, in analoger Weise bei 200° Toluhydrochinon, F. 124°. *p*-Xylylchinon (Phloron), F. 123°, und Thymochinon, F. 45°, gehen bei 200° in *p*-Xylylhydrochinon, F. 213°, bezw. in Thymohydrochinon, F. 140°, über. — Wird die Hydrierung bei 220—250° ausgeführt, so erhält man die Zersetzungsprod. der Diphenole, d. s. W., Monophenol und den korrespondierenden, aromatischen KW-stoff. Erniedrigt man dagegen die Reduktionstemperatur in geeigneter Weise, so geben die Diphenole unter Aufnahme von weiteren 6 H-Atomen in die Dirole der Cyclohexanreihe über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 457—58. [2/3.*]) DÜSTERB.

J. Bougault, *Einwirkung von naszierender, unterjodiger Säure (Jod und Natriumcarbonat) auf einige Säuren der allgemeinen Formel $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ ($R = C_6H_5$, mehr oder weniger substituiert)*. (Forts. von S. 1175.) Wie die Phenylisocrotonsäure verhalten sich auch die *p*-Methoxy- und Methylendioxyisocrotonsäure. Zur Darst. der *p*-Methoxyphenylisocrotonsäure kondensiert man zweckmäßig Brenztraubensäure mit Anisaldehyd zu Anisalbrenztraubensäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. wasserfrei 131°, und reduziert diese durch Na-Amalgam, wobei zunächst die Hydroanisalbrenztraubensäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$ (*p*-Methoxyphenyl- α -oxyisocrotonsäure), F. 145°, und sodann die gesuchte Säure in mäßiger Ausbeute entsteht. Diese *p*-Methoxyphenylisocrotonsäure geht in wss. Lsg. unter dem Einfluß von Jod u. der berechneten Menge Na_2CO_3 in das entsprechende

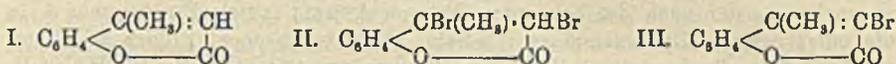
Jodlacton, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \overbrace{CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, F. 125°, in Ggw. eines großen Überschusses von Na_2CO_3 , aber in *p*-Methoxybenzoylacrylsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$, blaßgelbe, wasserfreie Nadeln, F. 134° (nicht 131°, wie l. c. angegeben ist), fast unl. in W. und PAe., l. in A. und Ä., weniger in Bzl., über. Diese *p*-Methoxybenzoylacrylsäure verhält sich Oxydations- u. Reduktionsmitteln gegenüber wie die Benzoylacrylsäure; sie wird durch sd. verd. Alkalilauge in Glyoxylsäure und *p*-Methoxyacetophenon gespalten, bildet mit HBr ein durch Auflösen in wss. Alkalicarbonatlsgg. wieder in seine Komponenten zerfallendes Additionsprod. vom F. 130° unter Zers., verbindet sich mit der äquimolekularen Menge Anilin zu einer in Ä. und Bzl. wl. S. vom F. 121°, ebenso mit HCN, Piperidin etc.

Die Darst. der Methylendioxyphenylisocrotonsäure, $CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, erfolgte über die Piperonalbrenztraubensäure, $CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, ziegelrote, wasserfreie Krystalle, F. 161°, und die Hydriperonalbrenztraubensäure, $CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$, F. 143°. Unter dem Einfluß von Jod u. der berechneten Menge Na_2CO_3 geht die Methylendioxyphenylisocroton-

säure in das korrespondierende Jodlacton, $CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot \overbrace{CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, F. 103°, in Ggw. eines sehr großen Überschusses an Na_2CO_3 , aber in Methylendioxybenzoylacrylsäure (Piperonoylacrylsäure), $CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$, schwefelgelbe Krystalle, bräunt sich bei 180° unter Zers. und schm. dann bei 200°, etwas schwerer l. als die *p*-Methoxybenzoylacrylsäure, über. Die Methylendioxybenzoylacrylsäure addiert HBr unter B. eines Prod., welches sich vor dem Schmelzen zers., u. bildet

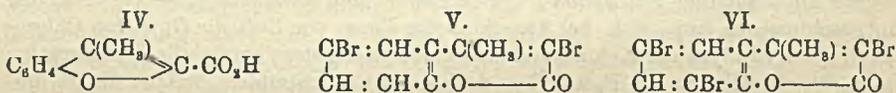
mit Anilin eine Säure vom F. 134°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 411—14. [24/2.*].) DÜSTERBEEN.

F. Peters u. H. Simonis, *Über das 2-Methylcumarin*. Das 2-Methylcumarin (I.) wird nach dem Verf. von v. PECHMANN und v. KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 421; C. 1901. I. 695) aus Acetessigester und Phenol in Ggw. von konz. H₂SO₄ in sehr geringer Ausbeute erhalten. Diese wird gesteigert, wenn man statt der konz. H₂SO₄ eine Säure von geringerer Konzentration anwendet, die zwar noch wasserentziehend, aber nicht mehr sulfurierend wirkt. Gibt man nämlich zu einer 73%ig. H₂SO₄ (D. 1,655) eine Lsg. von Phenol in Acetessigester und erwärmt auf 75°, so erhält man das 2-Methylcumarin in 21% Ausbeute; Nadeln aus Lg. oder W., F. 90°, l. in w., konz. Alkalien. — Mit Br in CS₂ gibt das Cumarin das sehr unbeständige, in Nadeln kristallisierende *Dibromid* (II.). Dieses geht beim Umkristallisieren aus W. in das 1-Brom-2-methylcumarin (III.) über; Prismen aus W.,



F. 114°, l. in den üblichen Lösungsmitteln. — Die 1-Stellung des Bromatoms ergibt sich aus Überführung der Monobromverb. in 2-Methylcumarsäure (IV.), die auch durch Kochen des Dibromids mit 30%ig. KOH erhalten wird. — Cu·C₁₀H₁₄O₈ + 3H₂O. Grünliche Nadeln. — *Methylester*, C₁₁H₁₀O₈. Nadeln aus h. W., F. 70°. — Das K-Salz der Säure gibt beim Erhitzen mit CaO das 2-Methylcumaron, C₉H₈O. — Bei der Reduktion mit Na-Amalgam gibt das 2-Methylcumarin in sd. alkoh. Lsg. in CO₂-Atmosphäre das 2-Methylcumarsäurehydrat, C₁₀H₁₀O₃; Kristalle aus A.; 0,2 g l. sich in 1000 ccm A.; fast unl. in den meisten Lösungsmitteln; wird von kohlen-sauren Alkalien gar nicht, von kaustischen nur schwer gespalten.

Beim Erhitzen des 2-Methylcumarsäurehydrats mit Br, wenig CS₂ und einer Spur J auf 140° im Rohr entsteht das 1,5-Dibrom-2-methylcumarin (V.); gelbliche Nadeln aus A. oder Lg., F. 167°; unl. in W., wl. in A., Lg., ll. in Ä. — Beim Verseifen mit Kalilauge gibt die Dibromverb. die 5-Brom-2-methylcumarsäure, C₁₀H₇O₈Br; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 155°, wl. in W., Lg. und k. Bzl., sonst ll.; gibt beim Erhitzen mit CaO ein Öl, wahrscheinlich das 5-Brom-2-methylcumaron. — K·C₁₀H₆O₈Br + 2H₂O. Nadeln. — Cu(C₁₀H₆O₈Br) + 2H₂O. Hellgrüne Nadeln. — Beim Erhitzen von 2-Methylcumarin mit Brom, etwas Jod und W. auf 175° entsteht das 1,3,5-Tribrom-2-methylcumarin (VI.), das auch nach dem gleichen Bromierungsverf. aus



1,5-Dibrommethylcumarin erhalten wird; Prismen aus Eg., F. 196°, l. in Bzl., Ä., h. Eg. und Lg., unl. in A., W. und verd. Alkalien. — Die Tribromverb. gibt beim Verseifen mit KOH die 3,5-Dibrom-2-methylcumarsäure, C₁₀H₆O₈Br₂; gelbe Flocken, F. 96°, l. in A., Ä., Bzl. — Cu(C₁₀H₆O₈Br₂)₂ + 2H₂O. Grüne Nadeln. — Aus p-Bromphenol und Acetessigester wird in Ggw. von 73%ig. H₂SO₄ bei 75° das 5-Brom-2-methylcumarin, C₁₀H₇O₈Br, erhalten; fast farblose Nadeln aus A., F. 187°, wl. in Ä. und verd. A., l. in Bzl., Chlf., Aceton. — Beim Erhitzen der Bromverb. mit Br, CS₂ und J, entsteht ein Gemisch von 1,5- u. 3,5-Dibrommethylcumarin, das, ebenso wie die 5-Bromverb., mit überschüssigem Brom das 1,3,5-Tribrommethylcumarin liefert. — Letztere Verb. gibt bei der Oxydation mit KMnO₄ in alkal. Lsg. die 3,5-Dibromsalicylsäure. — Bei der Kondensation von Methylacetessigester mit Phenol in der bei dem 2-Methylcumarin angegebenen Weise wird das 1,2-Dimethylcumarin,

$C_{11}H_{10}O_2$, erhalten; Nadeln aus A., F. 115°; l. in viel h. W., A., Ä., Bzl.; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert grün; gibt kein Dibromid; bei energischer Bromierung findet Substitution im Benzolkern statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 830 bis 837. 21/3. [25/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

G. Ciamician u. P. Silber, *Chemische Wirkungen des Lichtes*. XI., bezw. XII. Mitteilung. *Cyclohexanon* u. die drei isomeren *Methylcyclohexanone* werden im Licht ganz ähnlich, wie Menthon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2415; C. 1907. II. 215), hydrolysiert; es bildet sich immer durch Öffnung des Ringes eine Säure der Fettreihe $C_nH_{2n}O_2$, u. daneben ein ungesättigter Aldehyd $C_nH_{2n-2}O$, der in seiner Konstitution der S. entspricht. — *Cyclohexanon*. 100 g des Cyclohexanons, Kp. 155°, werden in $1\frac{1}{2}$ l W. dem Sonnenlichte ausgesetzt, wobei außer *Capronsäure* (8,2%) wenig flüchtige, harzartige, nicht weiter untersuchte Verb. erhalten wurden. Daneben war die Ggw. des *Hexylenaldehyds*, $CH_3:CHCH_2CH_2CH_2CHO$, anzunehmen, der nach der bekannten Rk. von ANGELI mittels PILOTYscher S. in die entsprechende *Hydroxamsäure* (Cu-Salz, charakteristischer, grüner Nd.) übergeführt wurde, die dann durch H_2SO_4 zur *Hexylensäure*, $CH_3:CHCH_2CH_2CH_2COOH$, identifiziert durch das Ag-Salz, hydrolysiert wurde. In wss. alkoh. Lsg. verlief die Hydrolyse des Cyclohexanons ganz analog. — *o-Methylcyclohexanon*, Kp. 162—164°, wurde (180 g) in 250 ccm A. + 270 ccm W. gelöst insoliert. Dabei wurde *n. Önanthensäure*, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, Kp. 322—224° — das Ag-Salz wurde analysiert — erhalten, d. h. die Hydrolyse war zwischen der CO-Gruppe und dem das Methyl enthaltenden Kohlenstoff eingetreten. Außer Kondensationsprodd. wurde wieder der der S. entsprechende ungesättigte Aldehyd nachgewiesen, indem nach ANGELI aus diesem die *Hydroxamsäure*, $C_6H_{11}C(OH):NOH$ und daraus die *Δ-5,6-Heptenylsäure*, $CH_3CH:CHCH_2CH_2CH_2COOH$, Kp. 223°, bereitet wurde. Die Konstitution der letzteren S. wurde nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 312. 207) durch ihre Oxydationsprodd., *Essigsäure* u. *Glutarsäure*, erwiesen. Die Ausbeuten waren etwa auf 180 g der Verb. 27 g Önanthensäure und etwa 14 g Heptenylsäure. Aus *m-Methylcyclohexanon* (100 g) wurden in wss. alkoh. Lsg. bei der Belichtung nur 1 g *Heptansäure* der Formel $CH_3CH(CH_2)CH_2CH_2CH_2COOH$, bezw. $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2COOH$ erhalten, während das *p-Isomere*, Kp. 169—170°, im Lichte (68 g) in wss. alkoh. Lsg. die *Heptansäure*, $CH_3CH_2CH(CH_2)CH_2CH_2COOH$, Kp. 217—218° (4,2 g), sowie einen *Aldehyd* wohl der Formel $CH_3:CHCH(CH_2)CH_2CH_2CHO$ ergab. — Verss. über den Einfluß des Chlorophylls auf die Hydrolyse der Ketone — untersucht wurde die Insolation von *Aceton-*, *Cyclohexanon-* und *Mentholnsgg.* — ergaben, daß in geschlossenen App., d. h. bei Ausschluß der Einw. von Luft die Ggw. von Chlorophyll die Hydrolyse der Ketone verhindert oder wenigstens beträchtlich einschränkt; es wirkt nämlich nur als Farbstoff und absorbiert die Strahlen, welche die Hydrolyse bedingen würden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 179—87. 16/2.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1071—80. 11/4.) ROTH-Cöthen.

Daufresne, *Untersuchung des Esdragonöles und einiger Derivate des Esdragols*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 130 u. 1057.) Nachzutragen ist folgendes: *Esdragol* läßt sich nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS bei 200° zu p-n-Propylanisol reduzieren. (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 395—432. März.) DÜSTERBEHN.

Luigi Francesconi u. Guido Cusmano, *Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Santonin*. (Forts. von S. 956.) *Benzalderivat* des *Santoninhydroxylammoniumhydroxylaminoxims*, $C_{21}H_{21}O_6N_2$. B. Zur sd. Lsg. von 2 g des Oxims in wenig Methylalkohol fügt man allmählich Benzaldehyd, bis die Lsg. nicht mehr klar ist (Ausbeute 1,9 g). Starke, kurze Prismen (aus absolutem A. oder Essigester), bei 170°

sich zusammenziehend u. bei 171—171,5° sich rasch zers., swl. in den gewöhnlichen Solvenzien; die wss. Lsg. färbt sich violett mit FeCl_3 . — *Benzalderivat des Santoninhydroxylaminoxims- β* , $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$. B. Beim mehrstdg. Erhitzen von 2 g Oxim in absolutem A. mit überschüssigem Benzaldehyd (Ausbeute 1,8 g). Farblose, rektanguläre Tafeln, an der Luft opak werdend und bei 100° rasch sich aufblähend, über 140° unter Gasentw. schm. Das entsprechende *Benzoylderivat*, $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_2$, das nach SCHOTTEN-BAUMANN erhältlich, wurde in gleicher Weise auch aus dem Santoninhydroxylammoniumhydroxylaminnoxim gewonnen. Harte, farblose Prismen (aus Methylalkohol), bei 180° sich bräunend und bei 184° unter Zers. schm. Das *Benzalderivat* des isomeren α -Oxims, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$, aus 1 g des α -Oxims in 96° ig. A. und 0,72 g Benzaldehyd, bildet farblose Prismen (aus wss. A.), F. 217° unter Gasentw. In k. NaOH gibt das α -Oxim mit der entsprechenden Menge HCl *Santoninsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2$, farblose, rektanguläre Tafeln (aus sd. W.), swl. in organischen Solvenzien, bei 100° sich allmählich entwässernd, bei 140° stürmisch H_2O -entwickelnd unter B. eines weißen, bei etwa 230° sich zers. Rückstandes, des α -Oxims. Mit verd. HCl gibt Santoninhydroxylammoniumhydroxylaminnoxim in der Kältesogleich Hydroxylamin und auf Zusatz von Na_2CO_3 das β -Oxim. Dieses bleibt mit k. verd. HCl unverändert, in der Wärme gibt es bei längerem Kochen Santonin und Santoninnoxim; weit leichter zers. sich das α -Isomere. Beim Kochen des α -Oxim in wss., Chlf- oder methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem, frisch gefälltem HgO wird dieses reduziert unter Gelbfärbung der Lösung. Analog verhält sich das β -Oxim. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 207—13. 16/2. Cagliari. Chem. Univ. Inst.)

ROTH-Cöthen.

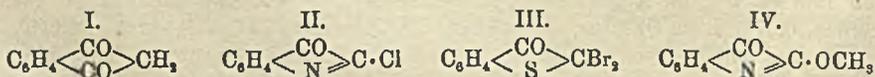
J. Stoklasa, V. Brdlik und J. Just, *Ist der Phosphor am Aufbau des Chlorophylls beteiligt?* Vorläufige Mitteilung. (Vergl. STOKLASA, C. 96. II. 497; WILLSTÄTTER, LIEBIGS Ann. 350. 48; C. 1907. I. 274). Die Vff. haben die Lecithinnatur des Chlorophylls weiter verfolgt, u. sie konnten ein Reinchlorophyll erhalten, welches wieder reich an Phosphor war. Sie wuschen reine Blätter von frischem Spinat mit destilliertem Wasser, trockneten in einer Dunkelkammer auf Filtrierpapier, zerhackten zu einem Brei, wuschen mit Ä., extrahierten mit A. bei gewöhnlicher Temperatur in der Dunkelkammer, dampften bei 40° im Vakuum ab, lösten den Rückstand in A., verd. mit W. u. schieden mittels Bzl. den Farbstoff ab. Sie wiederholten diese Operationen dreimal, lösten den dunkelgrünen Extrakt in Ä., schüttelten mit W., dem NaCl zugesetzt war, dampften den Ä. ab, behandelten mit abs. A. u. erhielten beim Abkühlen einen kompakten Nd. von metallischem Glanze und schwarzgrüner Färbung. Dieses bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Reinchlorophyll enthielt 2,91% P u. 1,12% N. Durch weitere Zers. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wurden in diesem Prod. Cholin und Glycerinphosphorsäure, sowie einige Chlorophyllgruppen sicher festgestellt und das Glycerin qualitativ u. quantitativ nachgewiesen. Reinchlorophyll enthält daher immer Cholin und Glycerinphosphorsäure, ist aber fast frei von farblosen Lecithinen. Die Vff. fanden wie HIESTAND Kohlehydrate (Glucose und Galaktose) und neben diesen immer Kalium in organischer Bindung.

Die Behauptung WILLSTÄTTERS, daß sowohl Roh- als Reinchlorophyll keinen nennenswerten P-Gehalt aufweisen, ist daher unrichtig. Bestst. in den Benzol-extrakten nach dem Entmischungsverf. ergaben mit Blättern von Waldahorn (*Acer Pseudoplatanus*), daß im Monat Juli der P-Gehalt der größte war (1,353%), im Mai und Juni ca. 1%, im August 0,6%, im September, in welchem die Blätter gelb werden, 0,27% u. im Oktober, in welchem die vegetative Tätigkeit anhört, 0,059% betrug, also den Tiefstand erreichte. Demnach verschwindet, wenn das Chlorophyll aus den Blättern verschwindet, auch der P. Die Trockensubstanz der Benzol-extrakte der grünen Zuckerrübenblätter hat immer einen P-Gehalt von 0,7—0,9%,

die aus gelben Blättern nur 0,01—0,03%. Die Vf. führen die Daten über den P-Gehalt von verschiedenen Pflanzen an. In 18 untersuchten Fällen wurde nicht ein einziges Mal ein so niedriger P-Gehalt beobachtet, wie WILLSTATTER als Durchschnitt angibt. Durch Abdampfen der Benzolextrakte, neuerliche Aufslg. in A. und ein neues Entmischungsverf. steigt der P-Gehalt der Benzolextrakte, z. B. bei Weizen- und Roggenblättern von 0,36 auf 0,7—0,9%. — Die chemische Natur des Chlorophylls ist nicht in allen Pflanzenarten die gleiche. Wichtig ist die Zeit der Entnahme der Blätter von frischen Pflanzen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 69—78. 27/2. [24/1.] Chem. Physiol. Versuchsstat. an der böhm. techn. Hochschule Prag.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Über eine einfache Methode zur Darstellung des Phylloporphyrins*. (Vgl. MARCHLEWSKI, Biochem. Ztschr. 3. 320; C. 1907. I. 1044 und MARCHLEWSKI, KOZNIIEWSKI, S. 957 u. 1907. II. 1418). Mit Piasecki hat der Vf. eine Methode ausgearbeitet, nach welcher Phylloporphyrin zu den am leichtesten darzustellenden Chlorophyllderivaten gehört. Ein Doppelextrakt aus getrockneten Blättern (Akazienblättern) wird mit Ba(OH)₂-Lsg. versetzt, der Bariumlack nach Auswaschen mit A. trocken oder feucht in A. (96%) suspendiert, tropfenweise mit konz. H₂SO₄ versetzt, die alkoh. Lsg. bei schwach saurer Rk. konz., diese Lsg. wie auch der Nd. 4 Stdn. mit 10% ig. alkoh. KOH auf 200° erhitzt, die M. mit Essigsäure neutralisiert, mit A. verd., auf dem Wasserbad konzentriert, die alkoh. Lsg. (in welcher Phylloporphyrin) mit W. verd., mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. mit 5% iger HCl ausgeschüttelt, die salzsaure Lsg. mit Natriumacetat versetzt, der rotbraune Schlamm wieder mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. mit 1% iger HCl durchgeschüttelt, die saure Lsg. mit wenig Ä. durchgeschüttelt, dann mit Natriumacetat versetzt, das abgeschiedene Porphyrin in Ä. aufgenommen, der Ä. abgedampft und der Rückstand zweimal aus A. krystallisiert. Hellbraune, beiderseitig zugespitzte, schmale, rhombisch holosymmetrische (nach MOROZEWICZ), schwach doppeltbrechende Plättchen; unterscheidet sich von *Alloporphyrin* WILLSTATTERS, welches mit der *Phylloporpurinsäure* TSCHIRCHS identisch sein wird. Spektroskopisch verhält sich Alloporphyrin dem Phylloporphyrin ähnlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 847—49. 21/3. [26/2.] Med.-chem. Inst. d. Univ. Krakau.) BLOCH.

P. Friedländer, *Über indigoide Farbstoffe*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. FRIEDLÄNDER, NEUDÖRFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1077; 32. 1837; LIEBIGS Ann. 351. 390; C. 97. II. 118; 1907. I. 1585.) Mit den bisherigen Synthesen wurden immer symmetrische, dimolekulare Farbstoffe vom Indigotypus erhalten. Der Vf. hat nun unsymmetrische Farbstoffe dieser Konstitution dargestellt. Hierzu läßt sich eine größere Anzahl von Verbb. verwenden, die wie das Indoxyl, das Thioindoxyl etc. eine reaktionsfähige Gruppe ·CO·CH₂, resp. ·C(OH):C: in einem ringförmigen Komplex enthalten, z. B. Diketoinden (I.), α,β-Naphthol, Resorcin u. dessen Derivate, m-Oxydiphenylamin etc. Unter gewissen Bedingungen vereinigen sich diese einmal mit cyclischen α-Diketonen, wie Isatin, β-Naphthochinon, Acenaphthenchinon, Phenanthrenchinon, dann, häufig mit demselben Endresultat, mit reaktionsfähigen cyclischen α-Ketohalogenverbb., wie Isatinchlorid (II.), Dibromoxythionaphthen (III.), Dibrompyrazolon etc., mit den reaktionsfähigen Anilinketonen und Alkyloxyketonen (α-Isatinanilid, α-Isatinäther) (IV.).



Die entstehenden Reaktionsprodd. sind gefärbt (orangerot bis grünblau) und

von wasserl. Sulfosäuren, deren violettblaue, wss. Lsg. durch überschüssige NaOH hellgelb gefärbt wird. — Zum Schluß gibt J. M. EDER die *Absorptionsspektren von Thioindigo*, Naphthalinindolindigo und Thionaphthenindolindigo an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 772—77. 21/3. [12/2.] Chem. Lab. des Technol. Gewerbemuseums in Wien.) BLOCH.

S. F. Acree u. G. H. Shadinger, *Über die Geschwindigkeitskonstanten und den Mechanismus der Reaktionen zwischen Alkylhalogeniden und Urazolen und Urazolsalzen. (12. Mitteilung über Urazole.)* (Vgl. S. 962.) In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über Unterss., die ausgeführt wurden, um den Verlauf kennen zu lernen, den die Alkylierung nimmt, wenn Alkylhalogenide, -sulfate, -nitrate, Kaliumäthylsulfat und ähnliche Substanzen auf Säuren, Basen und Salze wie Hydroxyde, Carbonate, Nitrate, Urazole und andere Verbb. einwirken. Es sollte festgestellt werden, ob SS., Basen und Salze in Form ihrer Ionen oder als Moleküle, oder in beiden Formen bei diesen Rkk. auftreten und wie Alkylhalogenide und andere Alkylierungsmittel wirken. Im besonderen wurde die *Einw. von Alkylhalogeniden auf 1-Phenyl-3-thiourazolnatrium* eingehend studiert.

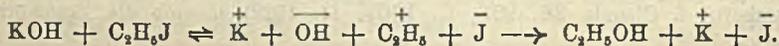
Aus den Ergebnissen dieser Unterss. ziehen Vff. die nachstehenden Folgerungen: 1. Bei den Rkk. zwischen Alkylhalogeniden u. Urazolen, Hydroxyden, Carbonaten, Thioacetaten etc. scheint das Alkylhalogenid mit dem Anion des Urazols, Hydroxyds etc. zu reagieren entsprechend dem Schema:



oder:

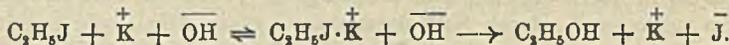
$$\frac{dx}{dt} = K_{trans} \times C_{\text{Äthyljodid}} \times C_{OH},$$

wo K_{trans} die Geschwindigkeitskonstante bedeutet. — 2. Die Alkylhalogenide scheinen nicht, wie BRUYN u. STEGER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 18. 311; C. 99. II. 861) annehmen, Alkylderivate oder andere Substanzen zu bilden, infolge einer intermediären Dissoziation in Alkyl und Halogenione entsprechend dem Schema:



3. Die experimentellen Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit der Anschauung von NEF, daß die Rkk. der Alkylhalogenide darauf beruhen, daß Alkylhalogenid zuerst in die entsprechende Halogenwasserstoffsäure u. ein ungesättigtes Methylen- oder Olefanderivat dissoziiert werde, das dann mit den anderen Substanzen reagiere.

4. Die Alkylhalogenide scheinen mit Salzen nicht in der Weise zu reagieren, daß sie sich mit dem Kation zuerst zu einem komplexen Kation vereinigen, welches dann mit dem Anion reagiert, wie EULER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2726; C. 1906. II. 1483) annimmt:



5. Die Alkylhalogenide scheinen als neutrale Moleküle mit dem Anion der Substanz, die alkyliert wird, zu reagieren, möglicherweise unter intermediärer B. eines unbeständigen komplexen Anions. 6. Die Alkyljodide sind gegen Urazole reaktionsfähiger, als die Alkylbromide, und diese reaktionsfähiger, als die Alkylchloride. Die primären Alkylhalogenide sind gegen Urazole reaktionsfähiger, als die sekundären, u. diese wiederum reaktionsfähiger, als die tertiären Alkylhalogenide. Es scheint bei diesen Rkk. die sogenannte „räumliche Hinderung“ einen Einfluß auszuüben.

M. Scholtz, *Die Eisendoppelsalze der Alkaloide*. Doppelsalze aus salzsauren Alkaloiden und FeCl_3 erhält man, indem man zu der Lsg. des Alkaloids in verd. HCl einen Überschuß von 20%ig. FeCl_3 -Lsg. gibt und dann so viel rauchende HCl zusetzt, daß eine bleibende Trübung entsteht; nach einigen Stunden erfolgt reichliche Krystallausscheidung, im Überschuß des Fällungsmittels lösen sie sich wieder. Zum Umkrystallisieren löst man die Salze in wenig W . und fällt nochmals auf dieselbe Weise; durch Trocknen im Vakuumexsiccator über konz. KOH werden sie von HCl befreit. Die Zus. entspricht bei den einsäurigen Alkaloiden der Formel $\text{A} \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$, bei den zweisäurigen der Formel $\text{A} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$. Die Salze sind in W . und A . sl.; aus der wss. Lsg. werden sie durch HCl unverändert abgeschieden mit Ausnahme des Strychninsalzes, das durch W . zerlegt wird, indem FeCl_3 in Lsg. geht, und das wl. Strychninhydrochlorid zurückbleibt. Die Salze verhalten sich in wss. Lsg., als ob die beiden Salze, aus denen sie entstanden sind, sich nebeneinander in Lsg. befänden, so daß sich das Cl durch AgNO_3 quantitativ ausfällen läßt. Sie sind in w . W . viel weniger l. als in k ., so daß häufig schon die Handwärme genügt, um in konz. wss. Lsg. Trübung und sogar einen Nd . hervorzurufen. Die hier nicht genauer wiedergegebenen krystallographischen Angaben sind von MILCH ausgeführt worden.

Strychninhydrochlorideisenchlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_9 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$, lebhaft rotbraune Säulen und Tafeln, vielleicht hexagonal, optisch positiv; es beginnt bei ca. 260° sich zu schwärzen, um allmählich zu verkohlen. — *Atropinhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, fällt zuerst ölig, erstarrt bald; hellgelbe, dünne Täfelchen, F. 167 — 168° . — *Cocainhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$, hellgelbe, u. Mk. gelblich grünliche bis graue, durchsichtige Nadeln und schmale Leisten, F. 165 — 166° . — *Kaffeinhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$, nur in ganz konz. HCl wl., gelbe Säulen, vielleicht hexagonal, optisch positiv, stark lichtbrechend, F. ca. 77° . — *Narkotinhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_7 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3$, orangefarben, unendlich krystallinisch, beginnt bei 75° zu sintern, um dann allmählich zu schmelzen. — *Kodeinhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus ganz konz. salzsaurer Lsg. gelbbraune, kleine Krystallkörner, in feiner Verteilung bei starker Vergrößerung fast farblos durchsichtig; es erweicht oberhalb 80° , offenbar unter Abgabe des Krystallwassers, und schmilzt allmählich. — *Papaverinhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und $+ 2\text{H}_2\text{O}$. Wird HCl nur bis zur beginnenden Trübung zugesetzt, fällt das Salz $+ 2$ Mol. Krystallwasser; orangefarbene, kleine Körner; aus seinem Filtrat fällt auf weiteren Zusatz von HCl das nur 1 Mol. H_2O enthaltende, ziegelrote Salz aus; unregelmäßige Täfelchen; u. Mk. gelb bis ganz lichtgelb-durchsichtig. Durch Waschen mit konz. HCl erhält man das rote Salz einheitlich. Beide Salze färben sich bei 190° dunkel und schmelzen bei 195° . — *Thebainhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, fällt als rotbrauner Nd ., der bei 115° zusammenzusintern u. zu schmelzen beginnt. — *Chininhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, intensiv gelbe, schmale Tafeln u. Leisten, F. 170 — 171° . — *Cinchoninhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Blaßgelbe, rhombisch begrenzte Tafeln, F. 189° , optisch positiv. — *Chinidinhydrochlorideisenchlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $+ 6\text{H}_2\text{O}$. Beim vorsichtigen Zusatz von HCl fallen zuerst orangefarbene, kleine, stark lichtbrechende Blättchen mit 6 Mol. Krystallwasser, sie sind doppelbrechend; aus der Mutterlauge erhält man durch weitere Fällung mit HCl oder beim Eindampfen der schließlich zurückbleibenden Mutterlauge das mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisierende Salz, das etwas dunkler als das andere ist. Beide Salze färben sich beim Erwärmen auf 100° rot, um beim Abkühlen ihre frühere Farbe wieder anzunehmen; sie sintern oberhalb 100° unter Abgabe des Krystallwassers und schmelzen zwischen 220 — 222° (Zers.). — *Cinchonidinhydrochlorideisen-*

chlorid, $C_{10}H_{11}N_2O \cdot 2HCl \cdot FeCl_3$ und $+ 2H_2O$. Das zuerst ausfallende Salz ist krystallwasserhaltig, u. Mk. sehr dünne Leisten und schmale Tafeln; dampft man die Mutterlauge ein, so krystallisiert ein wasserfreies Salz aus. Beide sind lebhaft gelb, F. 209—210° unter Aufschäumen. — Coniin u. Theobromin geben keine Fällung, Nicotin eine ölige, nicht erstarrende Ausscheidung, Brucin einen dunklen, flockigen, amorphen Nd., Morphin mit $FeCl_3$ die bekannte Blaufärbung, die auf Zusatz von HCl in Gelb übergeht, ohne daß Fällung eintritt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 44—52. [26/12. 1907.] Greifswald.)

BUSCH.

Ernst Schmidt, *Über das Tropin*. Die vom Vf. gemeinsam mit A. Kircher angestellten Verss. haben erwiesen, daß das direkt aus Tropin erhaltene *Tropinbromid* identisch mit dem aus *Tropidin* dargestellten α -*Tropidinhydrobromid* ist (vergl. LADENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 227 u. 16. 1408; VAN SON, Diss. Marburg 1897; MERCK D.R.P. 133564; C. 1902. II. 491; EINHORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2890; C. 90. II. 708). Als bromwasserstoffsäures Tropidinhydrobromid wurde ein durch Einw. von Eg.—HBr auf Tropidin dargestelltes Präparat von MERCK verwandt, das bromwasserstoffsäure Tropinbromür nach den Angaben von VAN SON (l. c.) durch Einw. von HBr auf Tropin dargestellt. Beide Bromide $C_8H_{14}BrN \cdot HBr$ bilden farblose, nadelförmige Krystalle, F. 216—217°; Golddoppelsalze, $C_8H_{14}BrN \cdot HCl + AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 170°; Platindoppelsalze $[C_8H_{14}BrN \cdot HCl]_2PtCl_6$, rotgelbe, lauge Nadeln, die sich bei 210° schwärzen und bei 215 bis 216° schmelzen. Bei der Zers. des bromwasserstoffsäuren Tropinbromürs mit $AgNO_3$ wirkt dieses nicht hydroxylierend, sondern HBr abspaltend; das aus dem Reaktionsprod. gewonnene (aus 6 g $C_8H_{14}BrN \cdot HBr$ 2 g) Platindoppelsalz $[C_8H_{14}N \cdot HCl]_2PtCl_6$, wasserfreie Krystalle, die bei 150° sintern u. bei 160—161° unter Zers. schmelzen, ist nicht identisch mit dem des Tropidins. Das zum Vergleich aus Tropin dargestellte Tropidinplatinchlorid (F. nach KIRCHER 208°, WILLSTÄTTER 217°) ließ sich in ein gut krystallisierendes Goldsalz, F. 208° verwandeln, was bei obigem Doppelsalz nicht gelang. — Ob das so gewonnene Isomere des Tropidins zu dem Isotropidin von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 317. 366; C. 1901. II. 690) in Beziehung steht, sollen weitere Verss. des Vf. zeigen. Vf. nimmt aus Resultaten anderer noch nicht abgeschlossener Unterss. an, daß die α -Tropinbromüre verschiedenen Ursprungs das Br-Atom an derselben Stelle enthalten, an welcher sich im Tropin die OH-Gruppe befindet, und daß erst bei der Behandlung dieser Bromüre mit $AgNO_3$ in der Wärme eine molekulare Umlagerung derselben eintritt. (Pharm. Post 40. 771—72. 10/11. 1907. Marburg. Pharmaz.-chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Carl Neuberg, *Enzymatische Umwandlung von Adrenalin*. Extrakte aus Tintenbeuteln von *Sepia officinalis* verwandeln *Adrenalin* insgg. zu einem „Melanin“. Der gebildete, in A. unl., in Alkalien zum Teil l. schwarze Farbstoff ist ein Oxydationsprod. des Adrenalins. Das Melanomferment hat keine Wrkg. auf Tyrosin, hingegen auf das p-Oxyphenyläthylamin. Von anderen dem Tintenfischextrakt hinzugefügten Substanzen, d-Glucosamin, Pyrrol, l-Pyrrolidincarbonsäure, Indol, Skatol, Tryptophan, meso-Inosit, dl-Phenylalanin, Furfurol und Furfuralkohol konnte allein beim Tryptophan eine Einw. beobachtet werden. Die eintretende Färbung war mehr rotstichig und trat erheblich langsamer als beim Adrenalin auf. (Biochem. Ztschr. 8. 383—86. 19/2. 1908. [19/12. 1907.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Henry L. Wheeler u. George S. Jamieson, *Über einige Pikrolonate. Guanidin-derivate*. *Substituierte Guanidine* lassen sich leicht durch Einw. wss. Lsgg. primärer oder sekundärer Amine oder von NH_3 auf Alkylhalogenadditionsprodd. des Thio-

harnstoffs darstellen. Löst man z. B. das Jodmethyladditionsprod. des Thioharnstoffs (2-Methylpseudothioharnstoffhydrojodid) in überschüss. 33%ig. Dimethylaminlsg., so entweicht Methylmercaptan. Versetzt man die wss. Lsg. nach dem Verdampfen des überschüss.amins mit h. wss. Pikrolonsäurelsg., so erhält man das *Pikrolonat des unsymm. (2,2)-Dimethylguanidins*, $C[N(CH_3)_2](NH_2)_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, das mit dem von KUTSCHER u. LOHMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 422; C. 1906. II. 1073) aus Harn gewonnenen Pikrolonat identisch ist. Das *Hydrobromid* des isomeren *symm. (1,2)-Dimethylguanidins*, $C(NHCH_3)_2(NH_2)Br$, wurde durch Einw. von Methylamin auf das Äthylbromidadditionsprod. des Methylthioharnstoffs (1-Methyl-2-äthylpseudothioharnstoffhydrobromid) erhalten. Das aus dieser Base dargestellte *Pikrolonat* (dünne, gelbe Platten aus W.) schm. wie das von SCHENCK (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 423; C. 1906. II. 1073) beschriebenen Pikrolonat bei 262°. — *Monomethylguanidinhydrobromid* konnte auf zweierlei Weise dargestellt werden, erstens durch Auflösen des Additionsprod. aus Äthylbromid u. Thioharnstoff in wss. Methylaminlsg. u. zweitens durch Auflösen des entsprechenden Additionsprod. des Methylthioharnstoffs in konz. NH_3 . — Bei Darst. von Guanidinderivaten nach der angegebenen Methode muß das Amin im Überschuß und die Lsgg. müssen möglichst konz. sein, da sonst die Rk. eine unvollständige ist, und bei Zusatz von Pikrinsäure- oder Pikrolonsäurelsg. die Pikrate, bezw. Pikrolonate der ursprünglichen Pseudothioharnstoffe ausfallen. Für die Nomenklatur der Derivate des Pseudothioharnstoffs und des Guanidins genügen die Bezeichnungen „symmetrisch“ und „unsymmetrisch“ nicht. Vff. schlagen deshalb die Anwendung von Zahlen vor, z. B. 1-Methyl-2-äthylpseudothioharnstoffhydrobromid. $C(NHCH_3)(SC_2H_5)(NH_2)^2Br$.

Experimentelles. *Cytosin-pikrolonat*, $C_4H_5ON_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, entsteht, wenn man eine Lsg. von 0,5 g Cytosin in 100 ccm W. mit einer Lsg. von 1 g Pikrolonsäure in ca. 350 ccm W. versetzt. Feine Nadeln oder Prismen (aus W.), F. ca. 270—273° unter Aufbrausen, swl. in Alkohol. Der N-Gehalt der Pikrolonate läßt sich nach KJELDAHL nicht in der üblichen Weise bestimmen. Dagegen erhält man befriedigende Resultate, wenn in der folgenden Weise verfahren wird: ca. 0,1 g Substanz löst man in einem Gemisch aus 35 ccm A. und 20 ccm verd. H_2SO_4 , fügt 2 g Zinkstaub hinzu u. erwärmt die Lsg. bis zur Entfärbung. Dann werden 10 ccm konz. H_2SO_4 u. 12 g K_2SO_4 zugesetzt, A. u. W. verdampft u. der Rückstand 2 bis 3 Stdn. lang digeriert. — *2-Amino-6-oxypyrimidin-pikrolonat (Isocytosin-pikrolonat)*, $C_4H_5ON_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, sehr feine, haarförmige, gelbe Nadeln (aus W.), praktisch unl. in A. Der Zersetzungspunkt schwankt je nach Art des Erhitzens, gewöhnlich zers. es sich bei ca. 273—275°. — *2-Aminopyrimidin-pikrolonat*, $C_4H_5N_3 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, verfilzte, gelbe Nadelchen (aus W.), F. 261° unter Aufbrausen, bei schnellem Erhitzen einige Grade höher. — *6-Oxypyrimidin-pikrolonat*, $C_4H_4ON_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, gelbe Nadeln (aus W.), Säulen oder Platten (aus A.), F. 191—193°, wl. in A. — *Methylguanidin-pikrolonat*, $C_2H_7N_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, gelbe, rautenförmige Tafeln (aus W.), zers. sich unter Aufbrausen bei 291°. — *2,2-Dimethylguanidin-pikrat*, $C_2H_6N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, kleine, spitze Nadeln oder zweigartige Gebilde (aus W.), F. 224° ohne Aufbrausen. — *2,2-Dimethylguanidin-pikrolonat*, $C_2H_6N_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, flache, vierseitige, gelbe Prismen (aus W.), zers. sich unter Aufbrausen scharf bei 278°, swl. in A. — *1,2-Dimethylguanidin-pikrat*, $C_2H_6N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Prismen mit gestreiften, unebenen Flächen (aus W.), F. 178°. — *2-Äthylpseudothioharnstoff-pikrat*, $C_2H_5N_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$, flache, gelbe Prismen (aus W.), F. 184°. — *2-Äthylpseudothioharnstoff-pikrolonat*, $C_2H_5N_2S \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, flache, gelbe Prismen (aus W.), F. 225°, wl. in W. — *1-Methyl-2-äthylpseudothioharnstoff-pikrat*, gelbe Prismen, F. 157°. (Journ. of Biol. Chem. 4. 111—17. Februar. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

Walter Traxl, Über Desamidoedestin. Wie SKRAUP (Monatshefte f. Chemie

28. 447) u. LAMPEL (Monatshefte f. Chemie 28. 625; C. 1907. II. 709. 1175) bei Glutin u. Globulin, konnte Vf. auch bei der *Desamidierung von Edestin* mit HNO_2 Lysin unter den Hydrolysenprodd. nicht mehr nachweisen. Doch hat sich beim Edestin im Gegensatz zu den bisher untersuchten Desamidoproteinen eine über den Fehlergrenzen liegende Zunahme des N festgestellt; sie scheint von einer Nitrosierung nicht herzurühren und kann vorläufig nicht erklärt werden. Weiter zeigte sich bei der Hydrolyse eine Abnahme des Arginingehaltes von etwa 12% (beim Edestin) auf etwas über 1% (bei der Desamidoverb.), Histidin wurde in ungefähr derselben Menge erhalten wie bei intaktem Edestin. Im Edestin ist deshalb nicht nur das Lysin, sondern auch das Arginin, wenigstens zum größten Teil, so gebunden, daß es eine freie NH_2 -Gruppe enthält. — *Edestin* scheint in W., resp. Kochsalzlg. relativ leichter l. Beimengungen zu enthalten; gereinigtes verlor beim Trocknen 2,9% u. enthielt 0,5% Asche. Die Zus. fand Vf. — bei nicht entfettetem u. entfettetem fast ganz gleich — zu 51,05% C, 6,81% H, 18,92% N u. 1,06% S. Das *Desamidoedestin*, Ausbeute 70–80% des verwendeten Edestins, ähnelt den bisher beschriebenen Desamidoproteinen, enthält 3,9% Feuchtigkeit, 0,53% Asche u. 51,09% C, 6,98% H, 19,62% N u. 1,06% S. (Monatshefte f. Chemie 29. 59–68. 31/1. 1908. [19/11.* 1907.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.)

BLOCH.

Physiologische Chemie.

Amos W. Peters, *Chemische Studien über die Zelle und deren Medium*. II. *Die Funktion der anorganischen Salze auf die Protozoenzelle und deren Medium*. Vf. studierte den Einfluß des Salz mangels in dem umgebenden Medium auf die Protozoenzelle, indem er letztere in absolut reines, destilliertes W. brachte. Das W. wurde des öfteren erneuert, und hierbei ließ sich feststellen, daß durch Austritt von Salzen aus dem Körper der Tiere das W. verunreinigt wurde. Im destillierten W. wurde die Bewegungsmöglichkeit der Tiere nach und nach verlangsamt und dann ganz aufgehoben, die Form der Tiere änderte sich, Vakuolen wurden vergrößert. Durch eine Änderung der Zus. der Zellwandung wird ein Austritt von Salzen ermöglicht. Milchzucker und verd. Salzlgg. heben diesen schädigenden Einfluß auf. Ein Fehlen oder ein intensives Entziehen der Salze wirkt störend auf das Protoplasma ein, bedingt durch eine Störung des Gleichgewichtszustandes. (Amer. Journ. Physiol. 21. 105–25. 1/2. Illinois Univ. Zoolog. Lab.)

BRAHM.

Friedrich Strohmmer, *Über Aufspeicherung und Wanderung des Rohrzuckers (Saccharose) in der Zuckerrübe (Beta vulgaris L.)*. Zusammenfassende Übersicht über die Ergebnisse eigener und fremder Arbeiten auf dem genannten Gebiete. Vf. kommt zu einem ähnlichen Resultat wie STRAKOSCH (vgl. S. 398 u. STROHMER, BRIEM und FALLADA, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 36. 207; C. 1907. II. 165). — Im zweiten Wachstumsjahre der Rüben, also bei Samenrüben, wandert zur Zeit der Blüte Saccharose aus der Wurzel ab und wird zum Aufbau der neuen oberirdischen Pflanzenteile verwendet. Sowohl in den Seitenzweigen, als in dem Hauptstengel findet sich zu dieser Zeit mehr Invertzucker als Rohrzucker, so daß die *Rückwanderung der Saccharose aus der Wurzel* wohl in Form von Monosacchariden erfolgt. — Die Art der Belichtung ist von größter Bedeutung für die Saccharosespeicherung in der Zuckerrübe: Rüben, welche während der ganzen Wachstumsperiode den halben Tag beschattet waren, lieferten nur etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ so viel Saccharose als den ganzen Tag belichtete Rüben unter sonst gleichen Vegetationsbedingungen. Gleichzeitig war die Menge fast aller Nichtzuckerstoffe erhöht und dadurch auch die Qualität der Schattenrüben für die technische Ver-

arbeitung vermindert. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 18—31. Wien. Chemisch-techn. Versuchsstation des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie.)

MEISENHEIMER.

J. S. Ford und J. M. Guthrie, *Beiträge zur Biochemie der Gerste*. 1. Die Diastase der ruhenden Gerste. Übereinstimmende Werte für die „diastatische Kraft“ wurden erhalten, wenn 20 g feingemahlener Gerste mit 500 ccm W. von 18° 1 Stunde geschüttelt und sofort filtriert wurden. Die diastatische Kraft wurde den früheren Angaben (Wchschr. f. Brauerei 22. 360; C. 1905. II. 277) entsprechend ermittelt; die Ergebnisse sind ausgedrückt als g Maltose, die von dem filtrierten Auszug aus 1 g Gerste bei einstündiger Einw. auf überschüssige l. Stärke bei 40° gebildet wurden. Bei 18° ist nach einstündiger Digestion die Gerstdiastase vollkommen in Lsg. gegangen. Extrahiert man dagegen 10 g Gerste bei 30° mit 200 ccm W. bei Ggw. von Nitrobenzol als Antiseptikum, so beobachtet man eine beträchtliche Zunahme der diastatischen Kraft im Auszuge („Autodigestionswert“); es sind dann 20 Stunden zur Erreichung des Gleichgewichts erforderlich. Noch mehr wird die Wrkg. des Auszuges erhöht, wenn man nach Zusatz proteolytischer Enzyme, insbesondere Papain, extrahiert. Weniger, aber noch immer erheblich fördernd wirken aufgekochte 1%ig. Papainlsg., ferner verd. Lsgg. von NaCl, KCl, K_2SO_4 , $KHPO_4$, Gips, Asparagin und Alanin, KCl am besten in etwa 5%ig. Lsg. (Steigerung etwa aufs Dreifache des ursprünglichen Wertes). Die fertigen Auszüge werden durch Zusatz der genannten Substanzen kaum merklich angeregt; die beobachtete Zunahme der diastatischen Kraft ist also nicht auf eine Erhöhung der Wirksamkeit der Diastase zurückzuführen, sondern auf eine Freimachung unlöslichen oder teilweise gebundenen Enzyms. Der günstige Einfluß des Papains ist jedoch nicht nur in der Lsg. von Proteinstoffen zu suchen, sondern auch darin, daß die Eiweißstoffe des Papains eine Zerstörung der sehr empfindlichen Diastase, welche unter anderen Extraktionsbedingungen statthat, verhindern. — Es werden eine Anzahl von Einzelvers. beschrieben, welche zur Aufklärung der in Frage stehenden Vorgänge dienen sollten, aber bei der Schwierigkeit einer einwandfreien Versuchsanordnung keine Entscheidung herbeiführten. Wahrscheinlich stellen die Werte der einfachen wss. Extraktion und der Autodigestion eine algebraische Summe aus Lsg. und Zerstörung des Enzyms dar und bilden nicht so sehr einen Maßstab für die Diastase, als für die anderen Substanzen der Gerste. Die diastatische Kraft verschiedener Gersten, nach drei Methoden (wss. Digestion, Autodigestion, Papainwert) bestimmt, ist sehr wechselnd.

Keimlings- und Spitzenende des Gerstenkorns enthalten gleich viel Diastase; dagegen ist die Verteilung über das Endosperm keine gleichmäßige. Die größere Menge sitzt in der peripheren Zone und der Aleuronschicht. Nichtfiltrierte Gerstenauszüge zeigen bedeutend höheres diastatisches Vermögen, weil die suspendierten Teilchen mit der unl. Diastase durchsetzt sind. — Der Embryo und die Hülseu der Gerste sind drei- bis viermal so reich an l. Salzen als der stärkeführende Teil des Endosperms. — Die Best. des wirklichen Gehaltes einer Gerste an Diastase ist eine sehr schwierige Aufgabe, da die Werte je nach kleinen Änderungen der Methode sehr erheblich schwanken, und da das Enzym schon beim Digerieren mit W. bei nur wenig erhöhter Temperatur erheblich leidet. Eine Beziehung zwischen der diastatischen Kraft und einigen besser definierten Eiweißstoffen der Gerste, dem Hordein und Edestin, konnte nicht festgestellt werden. (Wehr. f. Brauerei 25. 164—68. 7/3. 180—84. 14/3.)

MEISENHEIMER.

K. Gorter, *Beiträge zur Kenntnis des Kaffees*. (LIEBIGS Ann. 359. 217—44. 27/3. 1908. [30/12. 1907.] Buitenzorg, Java. Lab. für Kaffee am Departement für Landwirtschaft. — C. 1908. I. 867.)

BUSCH.

Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. I. Mitteilung. Trametes suaveolens Fr.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 27. 281; C. 1906. II. 615 und früher.) Der Vf. hat die phytochemische Unters. einiger parasitisch lebender Pilzarten in Angriff genommen. Frischer Pilz *Trametes suaveolens* enthält je nach dem Feuchtigkeitszustand der Luft 65—67% H_2O , im lufttrockenen Zustand 7—9% H_2O . — 1. Mineralbestandteile. Der Aschengehalt des völlig getrockneten Pilzes beträgt 2,9%; die Asche enthält 23,16% K_2O , 0,38% Na_2O , 6,13% MgO , 19,25% CaO , 0,30% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 0,32% Cl , 29,05% SO_3 , 6,50% P_2O_5 , 3,89% Unlösliches und SiO_2 u. 11,02% CO_2 , mit Verlust; das Kali ist vorzugsweise als Carbonat, nicht als Phosphat vorhanden. Die Zus. der Asche gleicht mehr den Holzaschen als denen der erdbewohnenden Pilze. — 2. Petrolätherauszug; beträgt 0,8%. Das Fett ist ziemlich reich an freien Fettsäuren, SZ. 32,29, VZ. 175,2; die ungesättigten Fettsäuren sind gelb, unangenehm riechend u. haben SZ. 186,1, geben die Elaidinrk. und bestehen wohl vorwiegend aus Ölsäure; die festen Fettsäuren sind wenig und haben F. 74° (aus A.). Die Wirkung auf Rüböl zeigt die Anwesenheit eines lipolytischen Fermentes an. Ein *Ergosterin*, $C_{28}H_{44}O + H_2O$, krystallisiert aus Ä. in Nadeln, aus A. in perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen (wie Fliegenpilzergosterin, SALKOWSKISCHE f. Chemie 26. 264; C. 1905. II. 409), ll. in Bzl. und Chlf.; gibt HESSE-SALKOWSKISCHE Rk., Chlf. fast farblos, H_2SO_4 rotgelb mit grüner Fluorescenz; LIEBERMANNSCHE Rk.: rotviolette Färbung, welche tief blauviolett u. nach Wasserzusatz grün wird; SCHIFF-MACHSCHE Rk.: rotbraune Färbung; SCHIFFSCHE Rk.: keine Färbung. Schmelzlinie 158—167°; ist ein Gemisch zweier Körper, von denen der in A. schwerer l. den F. 165—167° hat.

3. Alkoholischer Auszug. In A. sind etwa 2,5% der Trockensubstanz l.; enthält Mykose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, reichlich Glucose, aber keine Trehalase, da auch der getrocknete Pilz Mykose enthält. Das Harz ist braun, halbweich, in A., Ä., Bzl. ll., teilweise l. auch in Ä. — 4. Der wässerige Extrakt (18—20%) enthält höchst wahrscheinlich gummi- oder dextrinartige Kohlehydrate, Pentosane in nicht unbedeutender Menge, ein kräftig wirkendes, glucosidspaltendes, in W. l. Ferment (goprüft gegen Salicin), ein diastatisches Ferment, wahrscheinlich auch ein invertierendes Ferment, das von der Trehalase verschieden sein muß, Eiweißkörper in geringer Menge. — 5. Flüchtige Bestandteile, einen angenehm nach Anis riechenden Stoff, der beim Destillieren mit Wasserdampf verschwindet; an seiner Stelle tritt dann der *Amanitol* auf, der vielleicht in den Pilzen allgemein verbreitet ist. Beim Destillieren mit verd. Lauge riecht das Destillat nach NH_3 u. Trimethylamin. — 6. Unlösliche Bestandteile; im Zellgerüst ist keine Holzsubstanz vorhanden; die allmähliche Graufärbung des Hutes dürfte dem Vorgang des Vergrauens des Holzes gleich oder ähnlich sein. (Monatshefte f. Chemie 29. 45—54. 31/1. 1908. [14/11.* 1907.])

BLOCH.

Siegfried Strakosch, *Der Werdegang des Rohrzuckers in der Zuckerrübe.* Der wesentliche Inhalt ist bereits S. 393 wiedergegeben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 1—11. Wien-Hohenau.)

MEISENHEIMER.

Anastazy Landau, *Experimentelle Untersuchungen über Blutalkalescenz und Acidose. 2. Mitteilung. Über den Einfluß von Alkalien auf die Alkalescenz des normalen Blutes und desjenigen bei endogener Acidose.* Alkalizufuhr bewirkte an gesunden Kaninchen hauptsächlich eine Steigerung der mineralischen und organischen Alkalescenz des Plasmas, die wahrscheinlich durch Ausscheidung der überschüssigen Alkalien durch die Nieren bald ausgeglichen wird. Trotz dieser gesteigerten Plasmaalkalescenz kann während derselben die Gesamtalkalescenz des Blutes völlig normal bleiben, wenn im Blut Veränderungen stattfinden, welche in entgegengesetztem

Sinne wirken (Verwässerung des Blutes und Verminderung der Zahl der Blutkörperchen). Die Bekämpfung der Acidose durch Alkalizufuhr zeigte ein verschiedenes Resultat, je nachdem eine beschränkte Säureproduktion (beim Hungern, beim gewöhnlichen Diabetes) oder eine toxische Säureproduktion (Phosphoracidose, Coma diabeticum) vorlag. Im ersteren Fall konnte die verminderte mineralische u. organische Alkaleszenz des Plasmas u. der Blutkörperchen durch Zufuhr von Na_2CO_3 -Lsg. vollständig aufgehoben werden. Die Phosphoracidose aber wurde durch Alkali nicht wesentlich beeinflußt, indem der Überschuß des eingeführten Alkalis aus dem Blute ausgeschieden wird, bevor er die durch den toxischen Eiweiß- u. Fettzerfall in den Zellen gebildeten SS. neutralisieren kann. Auch beim Coma diabeticum kann die Alkaleszenz des Blutes durch Alkalizufuhr nicht erhöht werden.

Naunyn weist in einer Anmerkung darauf hin, daß die Ausführungen des Vf. über unvollständige Wrkg. der Alkalien auf die Blutalkaleszenz beim Coma diabeticum sich in ähnlicher Weise in seiner Monographie: „Der Diabetes melitus“, finden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 207—20. 9/3. 1908. Warschau, Innere Abt. im Krankenhause Kindlein Jesu.)
ABDERHALDEN.

F. Neufeld, *Beitrag zur Kenntnis der Phagocytose und der Herkunft des Komplements*. Vf. weist nach, daß die Leukocyten Komplement weder secernieren, noch bei der Gerinnung an das Serum abgeben, und daß sie überhaupt kein wirksames Komplement enthalten. Die Auflösung der aufgenommenen Zellen oder Bakterien innerhalb der Phagozyten geht ohne Mitwirkung von Komplement vor sich, so daß also bei dem gesamten, von dem cytotropen oder bakteriotropen Immuserum ausgelösten Phänomen weder Ambozeptoren, noch Komplemente beteiligt sind. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 125—37. März.)
PROSKAUER.

F. Neufeld und Händel, *Die Komplementbindung und Komplementablenkung bei 0° und 37°*. Vf. fanden die Annahme der Verschiedenheit des komplementablenkenden (BORDETSchen) Antikörpers von den bakteriolytischen Ambozeptoren bestätigt. Während BORDET in seinen Verss. über die Ablenkung des Komplements durch sensibilisierte Choleraabazillen einen Beweis für die Einheit des Komplements sah, hat die weitere Ausdehnung dieser Verss. im Gegenteil die EHELICHsche Annahme der Vielheit der Komplemente bestätigt. Bei der von Vf. beschriebenen Versuchsanordnung zeigen die beiden untersuchten Antikörper folgendes Verhalten zum Komplement: Der bakteriolytische Choleraambozeptor bindet in der Kälte (0—3°) kein Komplement, bei 37° nur das zugehörige (bakterizide), aber nicht fremdes (hämolytisches) Komplement. Der BORDETSche Chloraantikörper bindet in der Kälte zunächst nur das hämolytische, aber nicht das bakterizide Komplement, bei 37° dagegen beide Komplemente. Die Verss. sprechen gegen die Annahme, daß der BORDETSche Antikörper Ambozeptorcharakter besitzt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 198—212. März.)
PROSKAUER.

E. Fuld und J. Wohlgemuth, *Bemerkungen zu der Arbeit von Fräulein Dr. Bianca Bienefeld: „Das Verhalten der Frauenmilch zu Lab und Säure“*. Im Gegensatz zu den Angaben von BIENEFELD (vgl. S. 658) betonen Vf., daß Frauenmilch einer Labung durchaus fähig ist. (Biochem. Ztschr. 8. 376—77. 19/2. [10/1.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. Ville u. W. Mestrezat, *Über die Nitrite des Speichels; ihr Ursprung*. Der Speichel der Mundhöhle enthält stets Nitrit, nicht aber der reine Speichel, wie er aus der Ohrspeicheldrüse oder der Unterkinnladendrüse austritt, dagegen ist dieser reine Speichel stets nitrathaltig. Die Nitrite des Speichels entstehen aus diesen

Nitraten durch die reduzierende Wrkg. von Mikroorganismen der Mundhöhle. Einer dieser Mikroben konnte isoliert werden; er bildet große, kurze, an den Enden mehr oder weniger angeschwollene Glieder. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 212—17. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Pincussohn, *Beeinflussung von Fermenten durch Kolloide*. I. Wirkung von anorganischen Kolloiden auf Pepsin. Vf. untersuchte die Beeinflussung der peptischen Verdauung durch anorganische Kolloide (kolloidales Silber, Selen, Gold, Kupfer, Wismut, Quecksilber, Arsen, Eisenhydroxyd) und konnte in keinem Falle eine Förderung derselben durch die Kolloide finden. Sie wird am wenigsten beeinflusst durch die elektrisch dargestellten reinen Metallkolloide, stärker durch Eisenhydroxyd, wie durch die chemisch dargestellten mit Eiweiß als Schutzmittel versehenen Metalle. Die Hemmung ist am stärksten bei hohen Konzentrationen, bei Verdünnung strebt sie einem Grenzwerte zu, jenseits desselben ist der Zusatz des Kolloids indifferent. Die Hemmung ist unabhängig von der Dauer der Verdauung, auch von der Reihenfolge, in der man das Kolloid zufügt. (Biochem. Ztschr. 8. 387—98. 4/3. [12/1.] Berlin. Experim.-biolog. Abt. des Patholog. Inst. des Univ.)

RONA.

J. Morgenroth und B. Kaya, *Über eine komplementzerstörende Wirkung des Kobragiftes*. Die Unterss. der Vff. zeigen, daß das Kobragift bei verhältnismäßig kurzer Einw. auf das Meerschweinchenserum bei 37° das aktivierende Komplement zerstört. Diese komplementzerstörende Wrkg. des Kobragiftes wird durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen auf 60° nur wenig abgeschwächt, dagegen vollständig aufgehoben durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 100° bei einem Gehalt der $\frac{1}{10}$ Verdünnung des Giftes an ca. $\frac{1}{20}$ -n. HCl. — Durch Erhitzen auf 100° verliert das Kobragift die Fähigkeit, durch Serumkomplement aktiviert zu werden, während seine Aktivierbarkeit durch Lecithin quantitativ erhalten bleibt. Näheres cf. Original. (Biochem. Ztschr. 8. 378—82. 19/2. [31/1.] Berlin. Bakter. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)

RONA.

Lafayette B. Mendel und Tadasu Salki, *Chemische Studien über das Wachstum*. IV. *Die Umwandlung des Glykogens durch Fermente der embryonalen Gewebe*. Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. S. 1194) suchten Vff. den Nachweis zu führen, ob ein glykogenspaltendes Enzym sich in der embryonalen Leber zu einer Zeit bildet, wenn die Glykogenfunktion noch nicht deutlich in die Erscheinung tritt. Auch Muskeln und Blut wurden in ähnlicher Weise geprüft. Die amylytische Kraft des embryonalen Blutes war immer geringer als die der Leber und des Muskelgewebes. Das sich entwickelnde Muskelgewebe, das während des embryonalen Zustandes Glykogen enthielt, zeigte eine relativ größere glykogenspaltende Kraft als das glykogenfreie Lebergewebe. Embryonale Gewebe sind ungleich mit amylytischen Fermenten ausgestattet, welche Unterschiede sich erst im Laufe der Entw. ausgleichen. Die embryonale Leber, die ganz im Anfang ihrer Entw. glykogenfrei ist, erlangt nur nach und nach ihre auflösende Wrkg., während die amylytische Kraft mit dem Wachstum sich vermehrt. (Amer. Journ. Physiol. 21. 64—68. 1/2. YALE Univ. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem.)

BRAHM.

Lafayette B. Mendel und Charles S. Leavenworth, *Chemische Studien über das Wachstum*. V. *Die Autolyse embryonaler Gewebe*. Die autolytischen Kräfte der embryonalen Leber bestimmten Vff. durch Feststellung des Gehaltes an nicht koagulierten N-Prodd. 3 g Leberbrei wurden mit 30 ccm W. unter Zusatz von Toluol bei 38° in verschlossenen Flaschen digeriert unter öfterem Umschütteln. Zur Kontrolle wurde dieselbe Mischung mit Lebern, die 15 Minuten gekocht waren, angesetzt. Die Höhe der autolytischen Spaltung wurde nach dem Verf. von

SCHRYVER (Biochem. Journ. 1. 131) wie nachstehend ausgeführt. Die Digestionsmischung wird in einer tiefen glasierten Porzellanschale mit gleichen Gewichtsteilen entwässertem Na_2SO_4 versetzt. Die nach 3—4tägigem Stehen erhärtete M. wird gepulvert und in einem Jenenser Kolben $\frac{3}{4}$ Stunden mit absol. A. am Rückflußkühler gekocht. Der A. wird abgegossen, der Flascheninhalt mit W. auf dem Wasserbade zur Koagulation der Eiweißstoffe und Lsg. der nicht koagulierten N-Verbb. und des Na_2SO_4 erwärmt. Die koagulierten Verbb. wurden abfiltriert, gut ausgewaschen und der N-Gehalt nach KJELDAHL bestimmt. Gleichzeitig wurde der Gesamt-N-Gehalt des frischen Lebergewebes bestimmt. Alle Resultate finden in cem $\frac{1}{6}$ -n. Säure ihren Ausdruck. Gleichzeitig wurde der Säuregehalt durch $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lauge bestimmt. Die Menge des l. N in frischen Lebern von Embryonen und erwachsenen Tieren ist nahezu gleich und beträgt ungefähr 20% des Gesamt-N. Nach 16 Stunden ist die Autolyse beendet. Bei embryonalen Schweinelebern wurde bei verschiedenem Entwicklungszustand eine schwache Entw. der Autolyse festgestellt. Daß dies nicht durch einen Mangel an Fermenten bedingt wird, bewies ein geringer Zusatz von Essigsäure, wodurch die Autolyse sofort ganz erheblich anstieg. Vff. erklären sich dies durch ein Fehlen von Kohlehydraten, infolgedessen fehlt auch die Säurebildung. Mit Zunahme der sauren Rk. steigt die Autolyse, das Alter der Embryonen übt keinerlei Einfluß aus. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 21. 69—76. 1/2. YALE Univ. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

Lafayette B. Mendel und Charles S. Leavenworth, *Chemische Studien über das Wachstum*. VI. *Änderungen im Purin-, Pentose- und Cholesteringehalt des sich entwickelnden Eies*. An Hühner- und Enteneiern in verschiedenem Bebrütungsstadium stellten Vff. Verss. über den Gehalt an Purinbasen und die Synthese derselben im tierischen Organismus an. Mit fortschreitender Bebrütung wächst der Gehalt an Purin-N. Auch in embryonalen Organen sind Guanin und Adenin vorherrschend, genau wie im erwachsenen Organismus. Bezüglich des Pentosegehaltes konnte mit Hilfe der TOLLENSschen Methode festgestellt werden, daß der Pentosegehalt mit zunehmender Bebrütung steigt, während frische Hühner- und Entencier frei von Pentosen sind. Auch ließ sich mit dem Fortschreiten der Bebrütung eine Abnahme des Fett- und Cholesteringehaltes nachweisen. (Amer. Journ. Physiol. 21. 77—84. 1/2. YALE Univ. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

Lafayette B. Mendel und Charles S. Leavenworth, *Chemische Studien über das Wachstum*. VII. *Die Katalase der tierischen embryonalen Gewebe*. Zum Nachweis der Katalase in embryonalen Gewebe benutzten Vff. die katalytische Zers. von H_2O_2 durch Embryonen in verschiedenem Entwicklungsstadium. Säurezusatz zum H_2O_2 hemmt die Zers., welche in neutralen Lsgg. stärker ist. Katalasen wurden in embryonalen Geweben überall nachgewiesen. (Amer. Journ. Physiol. 21. 85—94. 1/2. YALE Univ. Sheffield Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

Lafayette B. Mendel u. Charles S. Leavenworth, *Chemische Studien über das Wachstum*. VIII. *Das Vorkommen von Lipase in embryonalen tierischen Geweben*. An Schweineembryonen in verschiedenem Entwicklungsstadium konnten Vff. nachweisen, daß in der Leber u. den Därmen Lipase schon frühzeitig auftritt. Die Aktivität embryonaler Gewebsextrakte ist weniger deutlich ausgesprochen, als bei den entsprechenden Organen erwachsener Tiere. (Amer. Journ. Physiol. 21. 95—98. 1/2. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

Lafayette B. Mendel u. Charles S. Leavenworth, *Chemische Studien über*

das Wachstum. IX. Mitteilungen über die Zusammensetzung des embryonalen Muskel- und Nervengewebes. Durch ihre Unterss. wiesen Vf. nach, daß der Wassergehalt der embryonalen Gewebe höher ist als bei erwachsenen Tieren. Kreatin wurde im embryonalen Muskelgewebe aufgefunden, jedoch in geringerer Menge als bei ausgewachsenen Tieren. Von den Purinbasen sind Adenin u. Guanin in den Muskeln vorherrschend. Hypoxanthin fand sich darin ebenfalls frei vor. Milchsäure fand sich nur in geringen Mengen frei. Die Verteilung der Lipoide im embryonalen Hirn ähnelt der in der grauen Rinde. Cholesterin findet sich schon in einem frühen Entwicklungsstadium, dagegen kein Cerebrin. (Amer. Journ. Physiol. 21. 99—104. 1/2. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

Bernhard Schöndorff, Untersuchungen über die Ausscheidung von Zucker im Harn von gesunden Menschen, nebst einer Methode der quantitativen Bestimmung kleinster Zuckermengen im Harn. Vf. stellte zunächst an einer sehr großen Zahl gesunder Menschen unter normalen Ernährungsverhältnissen fest, ob und wie oft bei denselben die WORM-MÜLLERSche Zuckerprobe positiv ausfällt, ferner, ob in solchen normalen Harnen, die die WORM-MÜLLERSche Probe nicht geben, sich Zucker mit Sicherheit nachweisen läßt. Wie die Verss. zeigen, war unter 334 untersuchten Harnen von verschiedenen Soldaten die WORM-MÜLLERSche Rk. nur 18mal negativ, während sie bei Studenten und anderen Zivilpersonen in den meisten Fällen (nur in 5,4% nicht) negativ war. Die bei den Soldaten beobachtete Glykosurie ist eine alimentäre, hervorgerufen durch einen Überschuß an Kohlehydraten in der Nahrung. Es läßt sich aber auch in solchen normalen Menschenharnen, die die WORM-MÜLLERSche Rk. nicht geben, Zucker durch Polarisation, Reduktion und Gärung nachweisen. Der Zuckergehalt solcher Harne schwankt zwischen 0,0105% und 0,0274%. Infolge übermäßigem Genuß von Kohlehydraten kann diese Zuckermenge bis zu 0,1% steigen. — Zur quantitativen Bestimmung kleinster Zuckermengen im Harn gibt Vf. folgende Vorschrift. Man bestimmt vorher die Menge Mercurinitratlg. (Darst.: zu 220 g gelbes HgO fügt man 300—400 ccm W. und allmählich HNO₃ gerade bis zur Lsg. desselben zu, dann einige Tropfen NaOH bis zum Erscheinen eines gelben Nd. Man füllt auf zu einem Liter und filtriert), welche notwendig ist, um den Harn vollständig zu fällen, dann setzt man zu dem zu untersuchenden Harn (mehrere Liter) etwas mehr als gefunden Mercurinitrat hinzu, neutralisiert mit NaOH (D. 1,3) bis zur schwach sauren Rk., nutsch den Nd. ab u. wäscht diesen mit verd. Mercurinitratlg. Die vereinigten mit Essigsäure angesäuerten Filtrate werden mittels H₂S vom Hg befreit, der H₂S verjagt, das Filtrat mit NaOH alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder stark angesäuert und auf dem Wasserbade bis zu einem kleinen Volumen eingedampft. Die h. Fl. wird in das 10fache Volumen 96%igen A. gegossen, bis zum nächsten Tag an einem kalten Orte stehen gelassen, filtriert, der A. unter Zusatz von Essigsäure verjagt, der Rückstand in h. W. gel., mit NaOH neutralisiert, in der abgemessenen Lsg. der Zucker nach FEHLING-SOXHLET titriert, indem man die Lsg. mit einem gleichen Volumen einer 1%igen chemisch reinen Traubenzuckerlsg. vermischt. Die Differenz der gefundenen und der zugesetzten Zuckermenge gibt den Zuckergehalt der ursprünglichen Lsg. an. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 572—603. 11/3. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Torald Sollmann und R. A. Hatcher, Perfusionsversuche an ausgeschnittenen Nieren. 9. Der Einfluß verschiedener Gifte. Anschließend an frühere Verss. (Amer. Journ. Physiol. 13. 192; C. 1905. I. 1418 u. 1908. I. 54) prüften Vff. den Einfluß verschiedener Gifte auf die Venen u. den Ureterfluß. Eine Gefäßerweiterung und Steigerung des Ureterflusses bewirkten Chloral, Hydrastis, Blausäure und

Juniperus. Eine Gefäßverengerung und eine Abnahme des Ureterflusses wurde durch Adrenalin, arsenigsaures Natrium, Digitalis, $HgCl_2$, und Pikrinsäure hervorgerufen. Keinen Einfluß, wenigstens nicht in den von Vf. benutzten Konzentrationen, übten aus Alkohol, Kaffein, Cantharidin, CO_2 , CO, Ergotin, Formaldehyd, Hydrastinin, Sulfoeyannatrium. Die Wrkg. des Adrenalins u. des Digitalins äußert sich in der gleichen Weise, wie im lebenden Organismus, ähnlich verhalten sich Pikrinsäure und $HgCl_2$. Auffallend ist die Erscheinung, daß die typischen Wrkgg. von Arsenik, Kaffein und Cantharidin an ausgeschnittenen Nieren nicht hervorgerufen werden können. Nach Ansicht der Vf. gehört zum Eintreten dieser Wrkgg. eine Verb. der Nieren mit dem gesamten Zirkulationsstrom oder dem Nervensystem, oder die 3 Körper beeinflussen nicht die Nierenzirkulation, sondern wirken direkt auf das Nierenepithel. (Amer. Journ. Physiol. 21. 37—50. 1/2. Cleveland Ohio. Western Reserve Univ. Medical Department u. New-York. CORNELL-Univ. Pharmakol. Lab.) BRAHM.

Johann Feigl, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Arzneimitteln auf die Magensaftsekretion*. 3. Mitteilung. Beiträge zur Kenntnis der sekretionsfördernden Wirkung des Jods. Vf. untersuchte die typischen Vertreter anorganischer und organischer Jodverb. auf ihr Verhalten auf die Drüsentätigkeit des Magens. Die umfangreichen Untersuchungen (Einzelheiten cf. Original) geben als hauptsächlichstes Ergebnis, daß Jod in allen Fällen, wo es ins Ion (J^+) übergehen kann, ungem. sekretionsfördernd wirkt. (Biochem. Ztschr. 8. 467—519. 4/3. 1908. [4/12. 1907.] Berlin. Exp.-biolog. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. H. Howell und W. W. Duke, *Der Einfluß der Vagushemmung auf die Ausscheidung von Kali durch das Herz*. Wenn ein isoliertes Säugetierherz durch künstliche Zirkulation mit LOCKES Lsg. schlagend erhalten wird, bemerkt man bei der Reizung des Vagusnerven eine Steigerung des K-Gehaltes der zirkulierenden Fl. Die Steigerung kann durch häufige maximale Reizung u. öfteres Wiederholen der Durchspülung mit derselben Lsg. 29% erreichen. Vf. erklären sich den Vorgang durch einen Austritt von K aus der Herzsubstanz. Durch Dissoziation indiffusibler Verb. der Herzsubstanz geht dieselbe vermöge der Vagushemmung der Nervenimpulse in diffundable Form über. Jede Reizung macht 0,4—0,5 mg K frei, eine Menge, die genügen würde, das Herz zum Stillstand zu bringen, wenn man annimmt, daß sich der Vorgang in dem Vorhofsgewebe abspielt. Der Ca-Gehalt der zirkulierenden Fl. wird durch Vagusreize nicht verändert. (Amer. Journ. Physiol. 21. 51—63. 1/2. Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ. Physiolog. Lab.) BRAHM.

Eduard Pflüger, *Über die Fähigkeit der Leber, die Richtung der Zirkularpolarisation zugeführter Zuckerstoffe umzukehren*. Da die Leber auch aus linksdrehendem Zucker Glykogen reichlich zu bilden befähigt ist, prüfte Vf., ob in diesem Falle aus den linksdrehenden Bausteinen ein etwa linksdrehendes Glykogen erzeugt wird. Wie die Verss. zeigen, ist dies nicht der Fall, sondern die Leberzelle verwandelt die Lävulose zuerst in Dextrose und baut hieraus das Glykogen auf. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 559—71. 11/3. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

Karl Grube, *Über die kleinsten Moleküle, welche die Leber zur Synthese des Glykogens verwerten kann*. Wie aus an überlebenden Schildkrötenlebern ausgeführten Verss. hervorgeht, vermag die Leber Formaldehyd zur Synthese des Glykogens zu verwenden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 636—40. 11/3. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

H. W. Wiley, in Gemeinschaft mit W. D. Bigelow, F. C. Weber u. A.,

Einwirkung von Konservierungsmitteln für Nahrungsmittel und von künstlichen Farbstoffen auf die Verdauung und Gesundheit. III. Schweflige Säure und Sulfit (vgl. C. 1907. I. 1059). Die Vff. kommen auf Grund ihrer sehr eingehenden physiologischen, chemischen und mikroskopischen Unterss., die sich auf Faeces, Urin, Blut, die metabolischen Prozesse u. a. m. erstrecken, zu dem Schlusse, daß die Verwendung von SO_2 für die Konservierung der Nahrungsmittel sowohl in Form von gasförmiger SO_2 , als auch in der von Sulfiten bedenklich ist und ernstliche Störungen der metabolischen Funktionen und Nachteile für die Gesundheit u. Verdauung hervorruft. Vff. führen die Störungen an, die nach dem Genuß von mit SO_2 oder Sulfiten konservierten Nahrungsmitteln entstehen können. Bezüglich der Einzelverss. und Resultate muß auf die sehr umfangreiche Originalarbeit verwiesen werden. (U. S. Department of Agric. Bull. 84. 761—1040. 24/1. 1908. [23/12. 1907.] Washington. Sep. v. Vff.)
PROSKAUER.

S. La Franca, *Gasstoffwechsel bei urämischen Hunden. Experimentelle Untersuchungen.* Die Unterss. an nephrektomierten Hunden zeigen, daß der respiratorische Quotient einige Zeit nach der Operation wächst, hierauf vermindert er sich immer wieder bis zur normalen Höhe u. steigt bedeutend während der der Agonie des Tieres vorausgehenden Periode. Die Mengen des ausgeschiedenen CO_2 u. die des absorbierten O (pro Stde. und kg) nehmen nach der Operation zu und nehmen kurz vor dem Tode bedeutend ab. (Biochem. Ztschr. 8. 180—98. 19/2. 1908. [14/12. 1907.] Neapel. Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.)
RONA.

Fr. Franz und G. Sonntag, *Die Ausscheidung der schwefligen Säure beim Menschen in Versuchen mit schwefligsaurem Natrium und mit den Natriumsalzen gebundener schwefliger Säure.* Die Arbeit bildet einen weiteren Teil der pharmakologischen Unterss. über die freie u. die organisch gebundene SO_2 (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 304. 312; C. 1904. II. 141. 142) und behandelt im 1. Abschnitt, anschließend an die von SONNTAG u. HOFFMANN (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 285; C. 1904. II. 139) ausgeführten Verss. über die Ausscheidung von neutralem Na_2SO_3 und acetaldehydschwefligsaurem Natrium beim Tier, die Wrkg. dieser Stoffe in einem Stoffwechselfers. auf den Organismus des Menschen. Der 2. Teil beschäftigt sich mit der quantitativen Best. des Ablaufs der Sulfitausscheidung nach Einnahme der beiden genannten Salze und von formaldehyd- und glykoseschwefligsaurem Natrium. Hierbei wird der Beweis geführt, daß unter bestimmten Verhältnissen SO_2 tatsächlich in den Harn übergeht.

Die Best. von SO_2 in rein wss. Na_2SO_3 -Lsg. mittels des Destillationsverf. ergibt Zahlen, die mit den durch einfache Titration mittels Jodlsg. gewonnenen gut übereinstimmen; der Unterschied betrug in den meisten Fällen weniger als 1 mg. Die Anwendung von H zur Verdünnung der Luft ergab für die gewichtsanalytische Best. keine wesentlich besseren Resultate als die Dest. im CO_2 -Strome. Reines H_2O_2 verdient als Oxydationsmittel den Vorzug vor der Jodlag. und bietet den Vorteil, daß man die SO_2 durch alkalimetrische Best. der in der Vorlage gebildeten H_2SO_4 bestimmen kann, wenn andere flüchtige SS. oder organische Stoffe nicht zugegen waren. An Stelle von H_2PO_4 können, wenn es vorteilhaft erscheint, zum Ansäuern der Sulfitlsg. vor der Dest. auch andere SS., wie Essig- oder Weinsäure, benutzt werden.

Aus dem Auftreten flüchtiger Schwefelverbb. im Destillat von Menschenharn nach Einnahme von Sulfiten darf ohne weiteres nicht auf die Ggw. von SO_2 geschlossen werden, da auch unter normalen Verhältnissen bei der Dest. von angesäuertem Menschenharn — selbst unter vermindertem Druck — solche Verbb. noch zum Teil unbekannter Natur, die durch fortdauernde Zers. von nichtflüchtigen

Schwefelverb. entstehen, in das Destillat übergeben. Da sich für diese Schwefelverb. ein normaler Wert auch nicht annähernd feststellen läßt, so muß man sich bei der Best. von SO_2 im Harn darauf beschränken, die flüchtigen Schwefelverb. insgesamt durch Dest. zu bestimmen u. gleichzeitig nachzuweisen, daß der betreffende Harn die Rk. auf SO_2 gibt.

Beim Menschen wurde, wie beim Hunde, der weitaus größte Teil der in den Magen eingeführten SO_2 als Sulfat wiedergefunden; wenn man besondere Kautelen anwendet — Unterss. in Zwischenräumen von $\frac{1}{4}$ Stunde oder 10 Minuten — läßt sich die Ggw. von SO_2 im Harne nach Sulfitaufnahme nachweisen. In keinem Falle betrug jedoch die wiedergefundene Menge mehr als 1% der zugeführten SO_2 . Auch bei Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen (Enthaltung von Flüssigkeitsaufnahme, sehr gesteigerte Wasserzufuhr, gleichzeitige Aufnahme eines die Wasserresorption im Darm verzögernden Mucilaginosmus etc.) blieben diese Werte unverändert und gleich niedrig. Die Ergebnisse der Verss. über die Ausscheidung von SO_2 bei Einnahme von Salzen der gebundenen SO_2 stehen in Übereinstimmung mit ihrem physikalisch-chemischen Verhalten in rein wässriger und in saurer Lsg. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 225—60. März 1908. Berlin.) PROSKAUER.

A. Loewy, Ch. G. L. Wolf u. E. Osterberg, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung der Blausäure auf den Eiweißzerfall*. In Weiterführung früherer Unterss. über die Blausäurevergiftung (vgl. A. LOEWY, Biochem. Ztschr. 3. 439; C. 1907. I. 1345) ergaben die Verss., daß die N-Ausscheidung im Harn bei der Blausäurevergiftung in eigenartiger Weise gegen die Norm verändert ist, und daß trotz grober Übereinstimmungen mit den Symptomen des O-Mangels doch auch auffallende Unterschiede in dem Verhalten der N-haltigen Harnbestandteile bei beiden Vorgängen zu bestehen scheinen. Es konnte sowohl bei leichten wie bei schweren Vergiftungen eine Steigerung des Eiweißumsatzes nachgewiesen werden; ebenso ist die Menge des Harnstoffs gesteigert. Das Verhältnis Harnstoff: Gesamt-N zeigt selbst bei tödlichen Vergiftungen kein Sinken. Der NH_2 -N ist bei leichten Vergiftungen nicht deutlich geändert; bei den schweren nimmt er erheblich ab. Die Menge des Harnkreatinins nimmt ab, dagegen tritt Kreatin im Harn auf. Der Rest-N nimmt nur bei stärkster Vergiftung zu. — Der Sulfat-S ist im Verhältnis zum Gesamt-S vermindert, um so mehr, je intensiver die Vergiftung ist; dementsprechend nimmt der sogen. Neutral-S mehr und mehr zu. Im Vergleich zum Gesamt-N hat der Gesamt-S eine leichte Abnahme erfahren. Der Gesamtphosphor des Harns steigt bei der Vergiftung stets an. Im allgemeinen ist ein Zurückbleiben der P-Ausscheidung hinter der N-Ausscheidung zu erkennen. (Biochem. Ztschr. 8. 132—44. 19/2. 1908. [20/12. 1907.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. landwirtsch. Hochschule u. New-York City. Department of Chemistry. CORNELL Univ. Med.-College.) ROMA.

Johann Feigl u. Adolf Rollett, *Zur Biochemie der Kolloide*. Aus den Verss. (Einzelheiten cf. Original) geht hervor, daß Kolloidstoffg. völlig ausnahmslos steigierend auf die Magensaftsekretion wirken, gleichgültig, ob der entsprechende Körper in Ionen-, resp. Metallform hemmend wirkt (Fe^{+++} ; Wisnuthydroxyd) oder indifferent (Wismut, Gold, Platin) oder auch steigierende Wrkg. (Kalomel) hat. Es scheint sich um eine generelle Wrkg. des kolloidalen Zustandes zu handeln, nicht um eine individuelle der einzelnen Kolloide. (Biochem. Ztschr. 8. 145—79. 19/2. 1908. [10/12. 1907.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) ROMA.

J. Theodor Cash, *Über die physiologische Wirkung der Samen von *Garcia nutans*, *Omphalea megacarpa* und *Omphalea triandra* von Trinidad*. Die Samen gehören zwei verschiedenen Euphorbiaceengattungen Trinidads an. Sie besitzen alle

drei purgative Eigenschaften, daneben machen sich auch diuretische Wirkungen geltend. Sie sind am stärksten bei *Garcia nutans* u. wahrscheinlich durch direkte Reizung des Nierengewebes bedingt. Das mit Ä. extrahierte Öl (56,6% des entschalteten Samens) hat bei *Omphalea triandra* dieselben Eigenschaften wie der Samen. Es ist blaßgelb, von öligem Geruch u. mildem, angenehmem Geschmack. D¹⁵. 0,924. Der weißliche Rückstand des mit Ä. extrahierten Samens übt keine merklichen physiologischen Eigenschaften aus. Auch bei *Omphalea megacarpa* besitzt das Öl alle wesentlichen Eigenschaften des Samens, von dem es 65% ausmacht. Es ist blaßgelb, schwach bitter, ll. in Chlf. u. Ä., l. in 97%igem A., brennt rauch- und geruchlos. Durch Alkali ist es verseifbar. D¹⁵. 0,922, Säurezahl 1,47, Verseifungszahl 190,3, Esterzahl 188,8, Jodzahl 119,7. Der mit Ä. extrahierte Rückstand des *Garcia nutans*-Samens enthält eine giftige (hämolytisch wirkende) Substanz. Diese verliert ihre Wirksamkeit beim Aufbewahren und besitzt analoge Eigenschaften wie die Toxalbumosen von *Croton tiglium*, *Ricinus communis* und *Abrus precatorius*. Das Öl des *Garcia nutans*-Samens (36,29% des integumentfreien Samens) ist, frisch extrahiert, klar und durchsichtig, verwandelt sich aber an der Luft in eine durchscheinende, gelatinöse Masse, die in Ä. unl. u. weniger wirksam ist als das frische Öl. Durch Verfütterung an verschiedene Tiere wird bewiesen, daß die Darmsaftabsonderung und die peristaltischen Bewegungen nach Eingabe von *Garcia nutans*-Öl bedeutend erhöht sind. Vf. glaubt, daß die Samen und das Öl von *Omphalea triandra* und *megacarpa* therapeutisch als Abführmittel verwendet werden können, doch muß bei einer entsprechenden Verwendung des *Garcia nutans*-Samens auf die darin enthaltene, hämolytisch wirkende Toxalbumose Rücksicht genommen werden. (Journ. of Physiol. 36. 488—509. 28/2.)

ABDERHALDEN.

Oscar Adler, *Die Wirkung und das Schicksal des Benzidins im Tierkörper*. Die trypaniciden Eigenschaften verschiedener Benzidinfarbstoffe veranlaßten den Vf., das physiologische Verhalten des Benzidins selbst zu untersuchen. Während KLINGENBERG (Inaug.-Diss. Rostock 1891) das Benzidin als ganz ungiftige Substanz beschreibt, beobachtete Vf. nach Benzidinfütterung oder subcutaner Injektion von HCl-saurem oder milchsauerm Benzidin typische Vergiftungserscheinungen. Beim Hunde bewirken größere Gaben Übelkeit und Erbrechen, motorische Unruhe, die sich zu hohen Graden steigern kann und namentlich durch eigenartige, typische Bewegungen des Kopfes u. der vorderen Extremitäten charakterisiert wird. Kleinere Mengen werden vom Hunde ohne Schaden ertragen. Weniger auffällig sind die äußeren Symptome beim Kaninchen. Beim Frosch erfolgt zentrale Lähmung. Im Harn der mit Benzidin vergifteten Tiere treten charakteristische Veränderungen auf. Beim Hunde zeigt sich fast regelmäßig eine beträchtliche Glykosurie (Dextroseausscheidung), die beim Hungern nicht vermindert, bei gleichzeitiger Kohlehydratzufuhr nicht vermehrt wird. Analog wie bei der Phloridzinglycosurie wird die Zuckerausscheidung bei gleichzeitiger Eingabe von Antipyrin gehemmt. Der Blutzuckergehalt ist bei der Benzidinglykosurie nicht erhöht. Bei Benzidinvergiftung treten im Harne von Kaninchen regelmäßig größere Mengen eigenartig veränderter Blutkörperchen auf, wahrscheinlich infolge einer toxischen Schädigung der Gefäße. Diese Blutkörperchen behalten, wie „fixierte“ Blutkörperchen, den Farbstoff in destilliertem W. und in Saponin- oder Solaninlsgg. vollständig zurück. Blutfarbstoff, Hämoglobin und Methämoglobin konnten im Harne nie nachgewiesen werden (negativer Ausfall der Benzidinreaktion). Dagegen treten andere abnorme Farbstoffe auf, wovon der eine, dunkelbraune, ein weitgehend verändertes Derivat des Blutfarbstoffs zu sein scheint, während der andere, granatrote, ein Benzidinderivat ist (über ihre Isolierung vgl. Original). Der pathologisch anatomische Befund beweist, daß bei Benzidinvergiftung noch eine Reihe weiterer subakuter Störungen

auftritt, welche das Benzidin in die Gruppe der Blutgifte reihen. Die von KLINGENBERG angebahnte Erweiterung der NÖLTINGSchen Regeln für den Tierkörper erwies sich in dem vorliegenden Fall als ungültig. Danach sollten Benzolderivate, die in der p-Stellung besetzt sind, auch im Tierkörper unangreifbar sein. Es ließ sich aber Benzidin im Harn weder direkt als sl. Sulfat nachweisen, noch als Tetrabrombenzidin nach Zugabe von Brom. Aus dem alkoholischen Extrakt des beim Stochen im Eisschrank sich bildenden Sedimentes erhielt Vf. eine kristallisierte Verb., die als 4,4'-Diaminodioxydiphenyl, $C_{12}H_8(OH)_2(NH_2)_2$, erkannt wurde. Die synthetisch noch nicht dargestellte Verb. bildet mikroskopische, weiche Schüppchen, l. in A., swl. in k., ll. in h. W., fast unl. in Na_2CO_3 -Lsg., ll. in starkem Ammoniak, F. 130 bis 138°. Mit $FeCl_3$ in alkoh. oder konz. wss. Lsg. Grünfärbung, in alkoh., essig-saurer Lsg. mit KNO_3 Rotgelbfärbung, in wss. H_2SO_4 mit LIEBERMANN'S Reagens Rotfärbung. Mit HNO_3 erwärmt, entsteht eine gelbe, in Alkali ll. Verb. Mit Bromwasser in konz., wss. Lsg. Grünfärbung unter Abscheidung grüner Flocken. Außer Diaminodioxydiphenyl konnte kein anderes Oxydationsprod. des Benzidins (Diphenchinon, Diaminoazodiphenyl) in Harn gefunden werden. — Vf. untersuchte die physiologische Wrkg. einer Anzahl anderer dem Benzidin nahestehender Stoffe, von benzindisulfosäurem Na, Diphenylin, o-Tolidin, salzsaurem Dianisidin, Diaminodiphenylmethan und Diglucosebenzidid (vgl. Original). *Diglucosebenzidid*, $(C_6H_4N)_2 \cdot (C_6H_{12}O_6)_2$, aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Glucose in alkoh. Lsg. bei 3-stündigem Erhitzen. Mikroskopische Nadeln; häufig zu Kugeln vereinigt. Ziemlich sl. in W., l. in A. Alkoh. Lsg. linksdrehend. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 167—97. 9/3. Prag. Pharmakolog. Inst. der deutschen Univ.) ABDERHALDEN.

L. Lichtwitz, *Über die Wanderung des Adrenalins im Nerven*. In der Erwägung, daß dort, wo die körperfremden Toxine (Tetanus- u. Diphtherietoxin) wandern, auch ein normaler Weg sein müsse, sucht Vf. nachzuweisen, daß das Adrenalin im Nerven wandert. Er benutzt dazu die von EHRMANN entdeckte Tatsache, daß das Adrenalin bei Fröschen eine Pupillenerweiterung u. gesteigerte Hautsekretion bewirkt. Indem er in den Unterschenkel des Frosches, der nur noch durch den Nerven mit dem Körper in Zusammenhang stand, Adrenalin injizierte, erhielt Vf. in 16 Verss. stets eine deutliche, mitunter maximale Pupillenerweiterung, der in 9 Fällen eine deutlich gesteigerte Hautsekretion vorausging. Neben dieser zentripetalen Leitung des Adrenalins durch den Nerven wies Vf. auch eine zentrifugale Leitung nach, indem der gleichpräparierte Frosch nach der Injektion des Adrenalins unter die Rückenhaut am Unterschenkel eine gesteigerte Hautsekretion zeigte. Durch diese Verss. hält Vf. die Nervenleitung des Adrenalins für bewiesen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 221—26. 9/3. 1908. [29/10. 1907.] Freiburg i. Br. Med. Univ.-Poliklinik.) ABDERHALDEN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Erlwein, *Luftreinigung durch Ozon*. Das Ozon hat sich nach Angaben in technischen Zeitschriften als gutes Mittel zur Beseitigung von Gerüchen der verschiedensten Art bewährt und hat daher in der Ventilationstechnik mit Erfolg für die Zwecke der Luftverbesserung und -desodorierung Anwendung gefunden. Vf. beschreibt eine Anzahl von Ozonapparaten, die sich für diese Zwecke eignen und sowohl bei zentralen Lüftungsanlagen, als auch für Einzelräume eignen. Bei den beschriebenen Konstruktionen ist eine Regulierung der Ozonmengen sehr bequem auf elektrischem Wege durch Änderung der Betriebsspannung oder durch Zu- und Abschalten einzelner Ozonelemente möglich, so daß die Ozonleistung dem jeweiligen

Bedarf leicht angepaßt werden kann. — Eine besondere, noch im Versuchsstadium stehende Ausführungsform eines Ozonventilators läßt keine sichtbaren Ozonentladungen, wohl aber die bekannten staub- und rauchniederschlagenden Wrkgg. statisch geladener Metallplatten beobachten. (Gesundh.-Ingen. 31. 193—97. 28/3. Charlottenburg. Elektrochem. Abtlg. SIEMENS & HALSKE.) PROSKAUER.

M. Piorkowski, *Über Yoghurt*. (Vgl. FUHRMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 13. 598; C. 1907. II. 171.) Vf. bespricht eingehend Literatur, Anwendung, Wrkg. und Darstellungsweise des Yoghurt. *Yoghurtferment* wird aus Schafsmagen gewonnen. Yoghurt selbst stellt eine Art Satte dar. Vf. hat nun versucht, mit einer Reihe Yoghurtpräparaten solche Satten herzustellen, es ist ihm aber nur mit wenigen gelungen, Konsistenz u. Geschmack waren sehr verschieden, trotzdem genau nach der jeweilig angegebenen Vorschrift verfahren worden war. Bei der bakteriologischen Unters. fand Vf. Diplokokken, Streptokokken und Hefearten mehr oder weniger in allen Präparaten, auch in reiner Vollmilch, wenn sie höheren Temperaturen ausgesetzt war, neben gelegentlichen Bazillenarten, die aber nicht den charakteristischen Yoghurtstäbchen entsprachen. Auch im *Kefir* konnte Vf. neben Kokken und Hefezellen einen dem Yoghurtbacillus ähnlichen Bacillus wahrnehmen. Im Yoghurt war niemals A. vorhanden, wenn er mittels der charakteristischen Bazillen hergestellt worden war; wurde A. in mehr als minimalen Mengen gefunden, so konnten immer Hefezellen in der Milch konstatiert werden. Der Milchsäuregehalt der mittels der verschiedenen Präparate hergestellten Satten betrug nur 0,5—0,91%. *Kefir* zeigte 0,54%, *Buttermilch* 0,8%, S. Wie Vf. gefunden hat, gelingt ein Hochhalten der SZ., und wird überhaupt ein wirksames Präparat nur erhalten, wenn durch sorgfältiges Fortzüchten des Yoghurtbacillus und event. seiner Begleitmikroben auf Nährböden, bei denen das Milchserum die Hauptgrundlage bildet, diese gewissermaßen in einer hochgradigen Virulenz erhalten werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 90—100. [6/2.*] Berlin.) HEIDUSCHKA.

W. Arnold, *I. Verfälschung von Cocosfett mit Mineralöl*. Ein als Palmnußbutter bezeichnetes Fett fiel durch seine schweineschmalzähnliche Beschaffenheit und seine ins Grünlichgelbe spielende Farbe auf. Die REICHERT-MEISSLSche Zahl des Fettes betrug 8,42, die POLENSKESche Zahl 15,60, die VZ. war 248,5, die Jodzahl 7,76 und die Refraktometerzahl bei 40° 36,5. Der Gehalt an Unverseifbarem betrug, bestimmt nach SCHICHT und HALPERN (Chem.-Ztg. 31. 279; C. 1907. I. 1156), 3,90%, u. nach der Vorschrift des Fleischbeschaugesetzes 3,65%. Das Unverseifbare war eine ölige, gelbe Fl.; sie gab: Refraktometerzahl bei 40° 74,4, VZ. 0, Jodzahl 2,65. Es handelte sich hier also um ölige KW-stoffe, die, wahrscheinlich um das Fett streichbar zu machen, in geringer Menge zugesetzt worden waren (vgl. SOLTSIEN, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 109; C. 1906. I. 1851). — II. *Der Nachweis kleiner Zusätze von fetten Ölen oder flüssigem Paraffin in Cocosfett*. Es ist zunächst die Refraktometerzahl zu bestimmen, die bei reinem Cocosfett bei 40° zwischen 34,7 und 35,6 liegt; da dieser Wert bei Mineralölen weit höher liegt (in 2 Fällen bei 68,2 und 70,9), so bewirken bereits 2% davon fast dieselbe Erhöhung der Refraktometerzahl wie 5% Olivenöl mit 52,7 bei 40°. Hat sich hiernach ein Verdacht ergeben, so ist die Jodzahl zu bestimmen, die bei reinem Cocosfett zwischen 8—10 liegt. Eine normale oder zu niedrige Jodzahl bei abnormer Refraktion deutet auf Mineralölgehalt. Es ist dann weiter die VZ. zu bestimmen, die bei reinem Cocosfett zwischen 256—262 liegt, so daß schon ein Zusatz von 3% eines Mineralöles (VZ. = 0) zu Cocosfett (VZ. = 260) ein Fett mit der VZ. 252,2 gibt. Ist Mineralölgehalt hiernach erwiesen, so läßt sich der Gehalt (x) an Cocosfett berechnen aus der gefundenen VZ. (z. B. 248,5) des Gemisches und der VZ.

reinen Cocosfettes (260) nach: $x \times 260 + (100 - x) \times 0 = 100 \times 248,5$; $x = 95,6\%$; ebenso kann die Refraktometerzahl zur Berechnung benutzt werden. Eine Kontrolle gibt die direkte Best. des Unverseifbaren; der hiernach gefundene Gehalt bleibt etwas hinter dem berechneten zurück. Waren Refraktometerzahl u. Jodzahl normal, so brauchen andere Konstanten nicht bestimmt zu werden. Auf sehr kleine Ölzusätze ist dann mittels der Farbenrk. zu prüfen. — III. *Zur Schätzung des Sesamölgehalts bei Margarine.* Es gibt Sesamöle, die eine so starke BAUDOUIsche Rk. geben, daß bei der vorgeschriebenen 5%ig. Verdünnung die Sesamölrk. eintritt, auch wenn die Margarine weniger als 10% davon enthält. Bei Margarinen, die nur Sesamöl u. Cocosfett („Pflanzenmargarine“) enthalten, kann man sich durch die Jodzahl über den tatsächlichen Gehalt an Sesamöl unterrichten; bei der gewöhnlichen Margarine ist dies nicht möglich. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 280—86. 1/3. München. Lab. d. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Wilhelm Plahl, *Eine Methode zum Nachweis von Heidelbeersaft in vollkommen vergorenen Rotweinen.* Auf Grund seiner früheren Beobachtung (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 1; C. 1907. I. 837) hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, nach dem es unter günstigen Verhältnissen gelingt, noch 2% Heidelbeersaft in einem Weine nachzuweisen. Vorbedingung hierfür ist, daß sämtliche Pflanzenfarbstoffe ausgefällt wurden, da diese mit HCl die Lsg. rot färben, wodurch natürlich eine schwache Blaufärbung verdeckt wird. Zur Ausführung der Rk. werden 50 ccm Wein mit NaOH schwach alkal. gemacht u. zur Hälfte eingedampft. Nach dem Abkühlen wird auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt, mit Bleiessig gefällt (Tierkohle verhindert den Eintritt der Rk.), das Filtrat vom Nd. mit Na_2SO_4 versetzt und das Filtrat hiervon mit verd. HCl angesäuert. Ist noch Pflanzenfarbstoff vorhanden, so tritt sofort Rotfärbung auf; die durch etwa hinzugesetzten Heidelbeersaft erzeugte Bläuung tritt dagegen erst nach dem Erhitzen der Fl. im kochenden Wasserbade ein. Von 12 so behandelten Weinen gaben 8 eine farblose Reaktionsfl.; 4% Heidelbeersaft konnten in jedem Falle, 2% in 5 von 6 Fällen, 1% aber in keinem Falle nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 262—69. 1/3. Prag. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. [Deutsche Univ.] Vorstand: Prof. Dr. HUEPPE.) RÜHLE.

P. Carles, *Das Fluor und die Weinbauprodukte.* Infolge Vorkommens erheblicher Mengen Fluor in garantiert reinen Naturweinen untersuchte Vf. die zur Weinbereitung verwendeten Substanzen. Die Spuren F, welche aus der Weinrebe selbst in den Wein gelangen, kommen nicht in Betracht. Die zur Weinbereitung verwendete Tierkohle enthält dagegen manchmal beträchtliche Mengen F, welches teils bei der Reinigung der Kohle durch Salzsäure nicht entfernbar ist, teils aus der Kieselfluorwasserstoffsäure stammt, welche feuchter Tierkohle zur Vermeidung von Schimmelbildung zugesetzt wird. Manche Tanninsorten, besonders die gewöhnlichen, enthalten Fluor in solchen Mengen, daß man damit Glas ätzen kann; auch hier stammt das Fluor aus der zur Verbütung des Schimmels den Galläpfeln zugesetzten Kieselflußsäure. Ebenso findet es sich in Klärmitteln, besonders gelatinehaltigen, welche mit der nichtflüchtigen und geruchlosen Kieselflußsäure an Stelle der schwefligen S. behandelt sind. — Der Weinbauer muß sich deshalb vor solchen Präparaten in Acht nehmen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 102—5. 15/3.) DITTRICH.

Fr. Schulze, I. *Rothscher Gulaschextrakt.* Das in kleinen, dunkelgelbrotten Tafeln von 30—32 g abgefaßte Extrakt bestand aus etwa 16,4 g Fett (Talg), 13,3 g Dörrzwiebeln u. Paprika u. 0,3 g NaCl. Die entfettete Probe zeigte u. Mk. hauptsächlich Gewebe der Zwiebel, in geringen Mengen auch des Paprika. — II. *Über*

Berberitzensaft. 2 Säfte ergaben bei der Unters. folgende Werte: D_{15}^{15} , 1,0370 und 1,0274, Alkohol 2,94 und 1,78 g in 100 ccm, Extrakt, indirekt 10,97 u. 7,94 g, freie S., als Äpfelsäure berechnet, 4,593 u. 2,950 g, flüchtige S., als Essigsäure berechnet, 0,090 und 0,063 g, Invertzucker 0,191 und 0,747 g, Rohrzucker 0,070 und 0,034 g, Asche 0,764 u. 0,536 g, Alkalität (1 g Asche braucht ccm n. S.) 12,11 u. 12,87 ccm. Die Säfte waren scharlachrot, trübe und sauer. Ein Berberitzensirup enthielt bei der D. 1,3069 Extrakt 82,40 g in 100 ccm, freie S. 1,60 g, flüchtige S. 0,030 g, Invertzucker 62,800 g, Rohrzucker 1,00 g, Asche 0,252 g, die Alkalität war 9,52 ccm für 1 g Asche. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 287—90. 1/3. Klagenfurt. Lab. des Landes-Vers.- u. Lebensmittel-Unters.-Amtes des Herzogtums Kärnten.)

RÜHLE.

Julius Halmi, *Neuere Fruchtkonserven.* (Vgl. S. 1081.) Vf. gibt die Analysen einiger Fruchtkonserven, insbesondere von sog. Pflaumenbrot, Pflaumengelée und Pflaumenmehl. Ersteres wird gewonnen durch Erhitzen von entsteintem Pflaumen auf 60—65° im offenen Kessel mit indirekter Heizung u. Einkochen der w. Maische im Vakuum bei 60—70 mm Druck u. 60—65°. Bei weiterem Eindicken bei höherer Temperatur auf 4—5% Wassergehalt erhält man ein zu Mehl vermahlbares Prod. (Pflaumenmehl). Durch Auslaugen der w. Maische bei 60—70° u. Eindicken des erhaltenen Saftes im Vakuum erhält man das Pflaumengelée. Ebenso können aus Äpfeln und Aprikosen ähnliche Prodd. bereitet werden. Durch Umrechnung der früher (l. c.) bestimmten Hauptbestandteile der Obstarten auf den Wassergehalt der Konserven (Pflaumenbrot enthielt 21,72%, Pflaumengelée 16,28%, W.) ergaben sich nur geringe Abweichungen gegenüber den bei Unters. der Konserven selbst gefundenen Werten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 277—80. 1/3. Budapest. Städt. Nahrungsmittelunters.-Amt.)

RÜHLE.

W. Stüber, *Über Apfelsinensaft.* Von 4 selbst nach dem früher (FARNSTEINER und STÜBER, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 8. 603; C. 1905. I. 114) angegebenen Verf. dargestellten Säften wurden 3 zur Hälfte mit Salicylsäure konserviert (0,05 g in 100 ccm), zur Hälfte mit Bierhefe vergoren; es sollte hierbei der Einfluß der Gärung auf den Extraktrest, den N- und P_2O_5 -Gehalt studiert werden. Der vierte Saft wurde zum Teil mit A. versetzt (500 ccm Saft + 50 ccm etwa 95%ig. A.), um einen Einfluß des A. auf die Zus. des Saftes festzustellen. Die Verss., deren Ergebnisse im einzelnen im Original nachzulesen sind, zeigen, daß durch die Gärung der N- und der P_2O_5 -Gehalt eine erhebliche Abnahme erfahren, während der Extraktrest sich nur unbedeutend erniedrigt; die Mengen der Mineralbestandteile und der Citronensäure haben fast keine Änderung erfahren. Der Alkoholzusatz beim vierten Saft hat eine nennenswerte Änderung der Zus. nicht bewirkt. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 273—76. 1/3. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

M. Piorkowski, *Die Serodiagnostik, Sero- und Bakteriotherapie des Jahres 1907.* Folgendes sei daraus angeführt: *Graminol* wird ähnlich dem Pollantin aus dem Pollantosin verschiedener Gramineen, welches Pferden eingepfimpft wird, erzeugt. — *Pneumokokkenserum* kommt jetzt als polyvalentes, bakterizides Serum in den Handel u. wird aus direkt von Menschen stammenden Bakterienstämmen, die Pferden einverleibt werden, gewonnen. — *Dysenterieserum* wird durch Inokulation von KRUSE-STIGASCHEN Bazillen auf Ziegen und Pferde erhalten. — *Pyorganase* stellt ein aus älteren Kulturen von *Bacillus pyrganens* extrahiertes Enzym vor, hergestellt wird

es von dem Laboratorium LINGNER in Dresden. — KOKE-WASSERMANN'sches *Meningokokkenserum* wird aus polyvalenten endotoxischen Meningokokkenstämmen hergestellt. — BASSENGI hat in dem *Lecithin* ein Mittel gefunden, das Typhusbazillen zum Schrumpfen u. schließlich zur Lsg. bringt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 86—90. [6/2.*] Berlin.) HEIDUSCHKA.

O. Lietz, *Über Tannigen und Tannigenpastillen*. Nach den Erfahrungen des Vf. müßten die Angaben im HAGER (Handb. d. pharm. Praxis 1905. I. 139) wie folgt berichtigt werden: Tannigen ist ein weißes, trocknes, neutrales und geruchloses Pulver, das im k. W. etc. unl., bezüglich schwer l. ist. FeCl_3 -Lsg. färbt das trockne oder mit W. angeschüttelte Pulver sofort blauschwarz. 0,5 g mit 10 g W. verrieben u. klar filtriert, gibt dagegen mit einigen Tropfen einer verd. FeCl_3 -Lsg. 1:25 eine Grünfärbung; entsteht eine blauschwarze Farbe, bezüglich ein Nd., so ist das Tannigen zersetzt.

Des weiteren lassen sich die Resultate, die Vf. bei seinen Unters. erhalten hat, in folgendem zusammenfassen: Tannigen kann durch Feuchtigkeit, Wärme, luftdichtem Abschluß eine Zers. erleiden. Mit geringem Feuchtigkeitsgehalt ist es in offenen Gefäßen haltbarer als in verschlossenen. Die beste Aufbewahrungsart für vollständig trocknes Tannigen sind luftdicht verschlossene, ganz gefüllte Gläser. Die Zers. der Pastillen ist hauptsächlich den eingeschlossenen Spuren von Feuchtigkeit zuzuschreiben. Pastillen ohne jegliche Verpackung können unter Umständen haltbarer sein, als in Glasröhrchen luftdicht verschlossene. Das Austrocknen derselben darf nur durch Luft oder chemische Mittel erfolgen. Solche Pastillen halten sich dann in luftdicht verschlossenen Glasröhrchen am besten. Ein Zusatz von Stärke wirkt einerseits konservierend, andererseits zersetzend ein, je nach den übrigen Verhältnissen. Bei der schwierigen Herst. ganz trockner Pastillen dürfte besser von der Pastillenform abzusehen sein. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 100—19. [6/2.*] Kiel.) HEIDUSCHKA.

W. A. H. Naylor und E. J. Chappel, *Hydrargyri et potassii jodidum*. Auf Grund einer Reihe von Verss. und Analysen stellen die Vff. folgendes fest: Das nach der ersten von dem Brit. Codex angegebenen Methoden hergestellte *Kalium-Quecksilberjodid* stimmt in seiner Zus. nicht mit der Formel $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{J}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ überein, es ist keine chemische Verb., sondern enthält KJ nur als Beimischung, es ist nicht vollständig l. in Ä., auch sind die Angaben über die Löslichkeit in W. nur teilweise richtig. Da nach dem 2. Verf. in W. l. Salze erhalten werden, das wirkliche $(\text{HgJ}_2\text{KJ})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aber durch W. zers. wird, so müssen dieselben mehr KJ enthalten, als der Formel entspricht. — Zum Schluß geben Vff. noch ein geeignetes Verf. an, ein Salz, daß die 2 Jodide in äquimolekularer Menge enthält, herzustellen: Ein feingepulvertes Gemisch von 45 g HgJ_2 u. 16,5 g KJ werden mit 20 ccm 90%ig. A. so lange gekocht, bis nur noch Spuren ungel. bleiben, dann filtriert u. abkühlen gelassen. Die sich ausscheidenden Krystalle werden über H_2SO_4 getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. (Pharmaceutical Journ. [4] 26. 315—16. 7/3.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Gentil und Freydenberg, *Beitrag zum Studium der Alkaligesteine Innerafrikas*. Vff. erhärten durch kurze Beschreibungen und Analysen (PISANI, Analytiker) von Riebeckitgranit, Riebeckitgyrinrhyolith u. Natriumhornblendesyenit die bereits von LACROIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 22; C. 1905. I. 764) vermutete Existenz einer petrographischen Provinz alkalireicher Gesteine im Inneren

Afrikas (Gegend des Tschadsees). (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 352—55. [17/2*].) HAZARD.

Charles Moureu und Robert Biquard, *Neue Untersuchungen über die seltenen Gase der Thermalquellen. Gasertrag einiger Quellen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 180; C. 1906. II. 661.) Vff. haben im weiteren Verlauf ihrer Unterss. den jährlichen Gasertrag von 9 Quellen (Plombières, Bains-les-Bains, Luxeuil, Maizières, Bourbon-Lancy, Ax und Eaux-Bonnes) und den Gehalt dieser Gase an Edelgasen, insbesondere an Helium bestimmt. Der Gesamtgasertrag schwankte bei diesen 9 Quellen von 4891—560640 l, der Ertrag an Gesamtedelgasen von 61—16644 l, der Heliumertrag von 9,7—10074 l pro Jahr. Die Lymbe-Quelle von Bourbon-Lancy ist mit 547500 l Gesamtgas, 16644 l Edelgas und 10074 l Helium pro Jahr bei weitem die heliumreichste und eine wirkliche Heliumgrube. Die Romain-Quelle von Maizières ist mit 18250 l Gesamtgas, 1166 l Edelgas und 974 l Helium pro Jahr die erste bezüglich des Prozentgehalts ihres Gesamtgasertrags an Edelgas u. Helium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 435—37. [24/2*].) DÜSTERBEHN.

R. Lauterborn, *Bericht über die Ergebnisse der zweiten biologischen Untersuchung des Oberrheins auf der Strecke Basel—Mainz (30. April bis 12. Mai 1906).* Die zweite Unterss. des Oberrheins fand im Gegensatz zu der ersten (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 99; C. 1907. I. 1148) bei im allgemeinen mehr n., der Jahreszeit entsprechenden Wasserverhältnissen statt. Die Strecken zerfielen: 1. Rheinstrecke Hünigen—Neuenburg, bei welcher sich die Abwässer von Basel biologisch sehr charakteristisch bemerkbar machten, — 2. Rheinstrecke Neuenburg—Breisach, — 3. Breisach—Kehl, — 4. Kehl—Maxau, — 5. Ill unterhalb Straßburg, — 6. Rheinstrecke Maxau—Speyer (mit der Alb bei Karlsruhe), — 7. Rheinstrecke Speyer—Ludwigshafen—Mannheim (mit dem Speyerbach), — 8. Rheinstrecke Ludwigshafen—Mannheim—Worms, wobei bemerkenswert ist, daß unterhalb des letzten Einlaufes der Abwässer der Ludwigshafener Anilinfabrik auf ca. 800 m alles tierische Leben an den Steinen der Uferböschung ausgetilgt war. Auf dieser Strecke wurde der Neckar bei Mannheim u. der Einfluß der Abwässer dieser Stadt auf den Rhein näher geprüft. — 9. Die Rheinstrecke Worms—Oppenheim u. 10. diejenige Oppenheim—Mainz bilden den Schluß der Unterss. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 1—28. März.) PROSKAUER.

R. Lauterborn, *Bericht über die Ergebnisse der dritten biologischen Untersuchung des Oberrheins auf der Strecke Basel—Mainz vom 9. bis 22. August 1906.* Die Unterss. wurden auf den gleichen Strecken ausgeführt, welche im vorstehenden Referat angeführt sind. Temperatur u. Pegelstände der hier in Betracht kommenden Wasserläufe machte sich auf deren floristische u. faunistische Beschaffenheit geltend. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 62—91. März.) PROSKAUER.

Marsson, *Bericht über die Ergebnisse der zweiten am 12. Mai und vom 16. bis 22. Mai 1906 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Waisenua—Mainz bis Coblenz—Niederwerth* (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 140; C. 1907. I. 1148). Die Unterss. erstreckten sich auf das im Fluße treibende, das an den beiden Ufern u. auf dem Flußboden befindliche Material an Flora und Fauna. Der Einw. der städtischen, industriellen und gewerblichen Abwässer auf den Rhein wurde eine besondere Aufmerksamkeit zugewendet. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 29—61. März. Berlin. K. Vers.- u. Prüf.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseitigung.) PROSKAUER.

Marsson, *Bericht über die Ergebnisse der dritten vom 15. bis zum 22. August 1906 ausgeführten biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Mainz bis Coblenz*. Die Unterss. bilden die Fortsetzung des im vorstehenden Referat angeführten Berichtes. Temperatur und Pegelstände, d. h. Wasserführung, waren auf die Ergebnisse auch hier von Einfluß. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 92—124. März. Berlin. K. Vers.- u. Prüf.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitigung.)
PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Ernst Bornemann, *Elektrische Störungen bei Wagen*. In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen (vgl. S. 885 u. 1209) u. bezugnehmend auf die Beobachtungen von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 1898. 315; C. 98. I. 1242) u. KUHLMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 1898. 497; C. 98. II. 402) mit Bergkrystalschalen teilt Vf. mit, daß auch Metallschalen, ebenso der Zeiger der Wage und deren Wagebalken angezogen werden, wenn man diesen Teilen der Wage elektrisch erregte Glaskölbchen u. dgl. nähert, und zwar nicht allein bei Analysenwagen, sondern auch bei Handwagen mit Hornschalen, Tarierwagen mit Messingschalen usw. Vf. schildert fernerhin die große Empfindlichkeit einer Wage mit Bergkrystalschalen gegen elektrische Störungen und erwähnt, daß die Wagschale von 18 cm Durchmesser einer Tarierwage mit 64 cm Balkenlänge noch mit 6 g Belastung vom Boden eines Erlenmeyers angezogen, und daß z. B. ein 0,5 mg-Reiter ca. 1 Stde., ein 0,5 g-Gewicht ca. $\frac{1}{4}$ Stde. von einer solchen Fläche festgehalten werden kann. (Chem.-Ztg. 32. 303. 21/3. [14/3.] Berlin.)
VOLLAND.

Martin Hahn, *Zur Methodik der quantitativen Staub- und Rußbestimmung*. Zum Durchsaugen des für die Best. des Staub- und Rußgehaltes notwendigen Luftquantums bedient sich Vf. eines von W. SEDLBAUER in München konstruierten, leicht transportablen *Aspirators*, bestehend aus einer zweizylindrischen Pumpe mit Zählwerk, die durch einen Elektromotor mittels Akkumulatoren betrieben wird. Die Luft passiert ein Röhrchen (als Filter) von 10 cm Länge, dessen 5 cm langer Vorderteil einen inneren Durchmesser von 1,8—2 cm, etwa entsprechend dem der menschlichen Luftröhre oder nach dem Vorschlage von RECKNAGEL der beiden menschlichen Nasenlöcher, besitzt. Der vordere Teil verjüngt sich in ein 5 cm langes Röhrchen von 2 mm lichtigem Durchmesser. Der untere Teil wird mit 0,3 g fest zusammengedrückter Kollodiumwolle beschickt. Verss., bei denen größere Staubmengen durch 2 derartige gewogene und hintereinander geschaltete Filter aspiriert wurden, ergaben, daß das erste Filter genügt, um alle wägbaren und so gut wie alle sichtbaren Staubteilchen zurückzuhalten. Man kann diese Röhrchen zu Wägebestst. benutzen, oder einfacher, wenn auch nicht so genau, nach dem Aspirieren in einem Gemisch von 2 Tln. Ä. und 1 Tl. A. oder in Methylalkohol oder Aceton lösen und die so entstandene Aufschwemmung des Staubes, der sich in der zähflüssigen Lsg. nur langsam senkt, in bezug auf die Dichtigkeit ihrer Trübung mit Standardproben von bekanntem Gehalt an ähnlichem oder gleichem Staub vergleichen. Als Standardproben müssen Staubarten dienen, die in ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit dem zu untersuchenden Staube annähernd entsprechen, also womöglich aus einem gleichartigen Betriebe stammen. Die Methode eignet sich in erster Linie zur Unters. der Luft in industriellen und gewerblichen Betrieben.

Bei stark verußerter Luft, z. B. an kalten Wintertagen, erweist sich die beschriebene Vergleichsmethode mit dem Kollodiumfilter auch als brauchbar zur Ruß-

bestimmung in der Luft; bei schwach rußhaltiger Luft versagt sie. Vf. schlägt deshalb vor, im letzteren Falle den Rußgehalt nach dem RUBNER-RENKschen Verf. (S. 280) unter Anwendung des elektrischen Aspirators zu bestimmen oder ein gewogenes Kollodiumwattefilter mit feinstem Ruß in den zur Herst. der Standardproben erwähnten App. zu füllen, gut durchzumischen und in Methylalkohol zu lösen. Aus dieser Lsg. werden sofort mit gleichen Teilen Methylalkohol und Kollodiumlsg. (1,5 : 100) Verdünnungen hergestellt, die z. B. 1, 0,5, 0,25 mg in 10 ccm enthalten. In die RENKsche Kammer wird eine Filtrierpapierscheibe eingespannt und auf diese nach kräftigem Umschütteln eine der Verdünnungen gegossen und filtriert. Die Scheibe wird nach beendeter Filtration eventuell mit Zaponlackamylacetatlsg. fixiert und ist dann zum Vergleich mit den durch Verss. unter natürlichen Bedingungen gewonnenen Rußfilterscheiben fertig. Vf. gibt noch eine dritte Methode an, um die Stärke der Färbung auf der Filterscheibe zahlenmäßig zu gestalten, beruhend auf dem colorimetrischen Vergleich von rotierenden Scheiben, die bestimmte Gemische von Weiß und Schwarz enthalten.

Über die Benutzung des Aspirators für bakteriologische Unterss. und für gasanalytische Zwecke wird Vf. noch berichten. (Gesundh.-Ingen. 31. 165—69. 14/3. München. Hyg. Inst. der Univ.)
PROSKAUER.

Ernst Bornemann, *Filtrieren, bezw. Extrahieren feiner Niederschläge*. Um beim Filtrieren, bezw. Auswaschen feiner Ndd. hintanzuhalten, daß etwas vom Nd. durch das Filter geht, filtriert man zuvor durch das gleiche Filter in W. verteilte reine Papierpülpe. Die Pülpe stellt man her, indem man $\frac{1}{4}$ in kleine Stücken zerrissenes Filter Nr. 590, bezw. 589 von SCHLEICHER u. SCHÜLL mit 50 ccm W. schüttelt oder noch besser, indem man mit etwas W. in einem Porzellanmörser verreibt u. den dünnen Brei auf 50 ccm bringt. Mit dieser Fl. füllt man das Filter zweimal ganz. Selbst in der Kälte gefälltes BaSO_4 geht dann sofort klar durch Filter 589. Man kann diese Operation auch noch vornehmen, wenn man erst beim Filtrieren bemerkt, daß kein klares Filtrat zu erhalten ist. Bringt man bisweilen, z. B. bei der *Fällung von Bariumsulfat*, nach dem Füllen etwas von solcher Pülpe in der Fällflüssigkeit, so setzt sich der Nd. leichter ab. Auswaschen und Glühen des Rückstandes wird unter Umständen erleichtert. — Bei nichtwss. Fil., z. B. Benzollsgg., trocknet man ein so behandeltes Filter zuvor, bezw. verdrängt das W. durch A., diesen unter Umständen durch Bzl. Sollen Rückstände später auf dem Filter oder im Soxhlet mit Bzl. oder dergleichen ausgelaugt werden, so setzt man der zu filtrierenden Fl. eine größere Menge Pülpe, etwa aus $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$, Filter zu; der Rückstand befindet sich dann in feinerer Verteilung in einem porösen Gefüge, das sich leichter extrahieren läßt. Manchmal läßt man vorteilhaft die Hauptmasse der Pülpe vor dem Filtrieren durch das Filter sich absetzen. (Chem.-Ztg. 32. 257. 11/3. Berlin.)
BLOCH.

Franz Schröder, *Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Reisspelzen in Futtermitteln*. Der qualitative Nachweis von Reisspelzen kann in einfacher und zuverlässiger Weise mkr. erbracht werden. Das Auffinden vorhandener Reisspelzen wird durch Vorbehandlung mit verd. HNO_3 und NaOH , wodurch sie wesentlich lichtdurchlässiger und leichter erkennbar werden, besonders gefördert. Dagegen ist es nicht zu empfehlen, die Ggw. dieser Pelzen in Futtermitteln allein durch eine Prüfung mit der Lupe zu ermitteln, da dieses Verf. nicht genügend zuverlässig ist. Verfälschungen von Reisfutttermehl durch Reisspelzen lassen sich nicht durch den qualitativen Nachweis von Reisspelzen, sondern nur durch eine quantitative der letzteren feststellen, da deren vollständiges Fernhalten vom Reisfutttermehl bei der technischen Verarbeitung des Rohreises nicht möglich ist. Die

Menge der in einem Futtermittel enthaltenen Reisspelzen kann mkr. durch Vergleich mit Präparaten von bekanntem Gehalt nur mit mäßiger Genauigkeit bestimmt werden. Dagegen unterscheiden sich Reisspelzen im Gehalte an SiO_2 von allen gebräuchlichen Futtermitteln in so erheblichem Maße, daß mit Hilfe der *SiO₂-Best. die in einem Futtermittel enthaltene Menge von Reisspelzen* mit einer großen Annäherung ermittelt werden kann. Man verfährt folgendermaßen:

Damit bei der chemischen Unters. nur die am Aufbau der Abfallstoffe teilnehmende SiO_2 , u. nicht auch die mechanisch beigemengte zur Abwägung gelangt, verascht man vorsichtig abgewogene Mengen des zu untersuchenden Futtermittels, feuchtet die Asche mit wenig W. an, setzt dazu etwa die 100-fache Menge 10%ige HCl u. erhitzt das Ganze eine Stunde lang auf dem Wasserbade, wobei die Hauptmenge der aus den Reisspelzen stammenden SiO_2 in der Regel gelöst bleibt und nur selten sich als Gallerte abscheidet. Das Ungelöste wird filtriert u. ausgewaschen; nach dem Trocknen wird der Rückstand vom Filter abgelöst, das Filter gelinde verascht und der Rückstand nebst Asche mit 20 ccm einer gesättigten Na_2CO_3 -Lsg., die 1% KOH enthält, in einer bedeckten Platinschale $\frac{1}{2}$ Stde. lang erhitzt. Dabei löst sich die aus den Reisspelzen stammende SiO_2 , während die sandigen Verunreinigungen zurückbleiben. Die Behandlung des Rückstandes mit Soda u. KOH wird wiederholt, der Sand gesammelt und gewogen. Die alkal. Filtrate vereinigt man mit dem HCl enthaltenden und verdampft die sauer gemachte Fl. zur Trockne. Im Trockenrückstand wird SiO_2 in bekannter Weise bestimmt. Man verwendet zur Best. 20 g der Substanz. Die Reisspelzenmenge berechnet man dann aus der gefundenen SiO_2 mit Hilfe einer vom Vf. angegebenen Formel. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 213—24. März 1908. [Dezember 1907.] Berlin.)

PROSKAUER.

John Theodore Hewitt, *Die Konstitution der in der Acidimetrie gebrauchten Indicatoren*. Nach Besprechung der jetzt für die Konstitution der Indicatoren geltenden Anschauungen weist Vf. auf das p-Nitrobenzolazo- α -naphthol ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$, bezw. $\text{KNO}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} : \text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$), welches in neutraler Lsg. eine gelbe oder braune Farbe besitzt, durch Alkali violett wird, und ganz besonders auf Nitrosulfobenzolazo- α -naphthol ($\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$) hin; letzteres besitzt in Lsg. eine schwach gelbe Farbe, welche durch Alkali in prächtiges Purpurrot umgewandelt wird. Mit beiden Indicatoren erhält man dieselben scharfen Resultate wie mit Phenolphthalein. (The Analyst 33. 85—90. März [5/2.*]) DITTRICH.

F. A. Steensma, *Zum Nachweis der freien Salzsäure im Mageninhalt*. Vf. hat die GÜNZBERG'sche Rk. derart verändert, daß sie bedeutend empfindlicher u. auch leichter zu beurteilen ist. Das neue Reagens hat die Zus.: Phlorhidzin 2 g, Vanillin 1 g, absol. A. 30 ccm. Ein Tropfen dieses Reagens wird auf den Deckel eines Porzellantiegels gebracht, sobald dieser die Temperatur des sd. Wasserbades erreicht hat. Im Zentrum des nach Abdampfen des A. zurückbleibenden gelben Ringes bringt man 1—2 Tropfen der zu untersuchenden Fl. Wenn freie HCl vorhanden ist, bildet sich nach dem Verdampfen der Fl. an der inneren Seite des Ringes ein hellroter Saum. Die Empfindlichkeit des Reagens in methylalkoh. Lsg. ist noch größer (1 : 60 000). Die Lsgg. müssen stets frisch hergestellt werden. (Biochem. Ztschr. 8. 210—11. 19/2. 1908. [28/12. 1907.] Amsterdam. Patholog. Lab. d. Univ.)

RONA.

George M. Howard, *Die Bestimmung von Antimon und Arsen in Blei-Antimon-Legierungen*. Ein großer Vorteil der vom Vf. angegebenen Methode besteht darin, daß die Ggw. vom Zinn nicht störend wirkt, und daß auch so kleine Mengen von Fe u. Cu, wie sie in der Regel zugegen sind, nicht entfernt zu werden brauchen.

Die Ausführung geschieht in der folgenden Weise: 0,5–2 g der fein gefeilt Probe versetzt man in einen 125 ccm-Erlenmeyer mit 60–70 ccm konz. HCl u. 2–3 Tropfen (nicht mehr) HNO₃ (D. 1,4). Der Kolben wird dann unter häufigem Schütteln auf einer h. Platte, nahezu zum Sieden erhitzt, bis vollkommene Lsg. erfolgt ist. Wenn alles Metall gelöst ist (10–20 Minuten) wird unter ständigem Bewegen des Kolbens einige Minuten lang zu lebhaftem Sieden erhitzt, bis die Lsg. rötlich gelb bis farblos oder, falls Fe oder Cu zugegen ist, strohgelb geworden ist. Die noch h. Lsg. wird mit H₂S vollkommen gesättigt (15 Minuten genügen meist) und dann bis aller H₂S entfernt ist, Luft durchgeleitet (ca. 1/2 Stde. lang). Durch den H₂S wird nur As als Sulfid gefällt, Sb fällt nur dann beim Abkühlen als Sulfid aus, wenn nicht genügend HCl angewendet worden ist, oder sich beim Erhitzen auf der h. Platte zuviel HCl verflüchtigt hat. Die kalte Lsg. versetzt man nun mit etwas Weinsäure, verd. mit W. auf das doppelte Volumen und filtriert durch ein doppeltes Filter. Aus dem Nd. muß alles PbCl₂ durch h. W. ausgewaschen werden, doch braucht die Gesamtmenge der Waschwässer nicht mit dem Filtrate vereinigt zu werden, da Antimonchlorür leicht durch Dekantation mit k. W. ausgewaschen werden kann.

Zur *Best. des Antimons* neutralisiert man das Filtrat durch Zusatz kleiner Mengen gepulverter Soda, wobei darauf zu achten ist, daß man den Fällungspunkt des Bleis nicht erreicht. Sollte dies der Fall sein, so macht man mit HCl wieder schwach sauer. Die Neutralisation wird dann mit Natriumdicarbonat vervollständigt und ein wenig Dicarbonat im Überschuß zugesetzt. Sb wird dann durch Titration mit eingestellter Jodlsg., unter Anwendung von frischer Stärkelsg. als Indicator, bestimmt. Der Bleicarbonatnd. stört die Titration nicht, doch darf nicht zu viel Stärkelsg. genommen werden, um einen deutlichen Endpunkt zu erreichen. Man wendet am besten eine Jodlsg. an, von welcher 1 ccm 0,005 g Sb entspricht. Bei 0,5 g-Proben ist dann 1 ccm = 1% Sb. Wenn nur eine nicht in Betracht kommende Menge As zugegen ist, was man bei einiger Übung an dem Aussehen des Nd. erkennen kann, so ist die Filtration unnötig. Es braucht dann nur die gesamte Lsg. mit dem Schwefelarsen- und Schwefelnd. in eine größere Flasche übertragen, neutralisiert und titriert zu werden. Die suspendierten Ndd. beeinflussen die Titration nicht.

Best. des Arsens. Aus dem Filter wird der Nd. von Arsensulfür und Schwefel mit nicht mehr als ca. 20 ccm W. in den Kolben zurückgespült, in dem die Fällung vorgenommen wurde. Dann werden 5 Tropfen 20%iger NaOH zugesetzt, die Lsg. kurze Zeit gekocht und durch das Filter in einen 250 ccm-Erlenmeyer filtriert. Die schwache Lauge löst das Schwefelarsen leicht, nimmt aber nur einen kleinen Teil des freien Schwefels auf. Wenn die Menge des Nd. ziemlich beträchtlich ist, ist es besser, die Behandlung mit Lauge zu wiederholen. Das Filter wird mit h. W. ausgewaschen und beseitigt. Das Filtrat versetzt man mit frischer H₂O₂-Lsg., oder mit H₂O₂ von bekannter Konzentration. 20 ccm einer 3%igen Lsg. genügen für mehrere Proz. As. Die durch das H₂O₂ entfärbte Lsg. wird auf ein kleines Volumen eingedampft (ca. 20 ccm), wobei das überschüssige H₂O₂ zersetzt wird. Nach dem Abkühlen setzt man eine 0,1 g KJ entsprechende Menge KJ-Lsg. und dann 20 ccm konz. HCl hinzu, läßt 5 Minuten lang stehen und titriert mit eingestellter Thio-sulfatlsg. Erst wenn die Farbe fast vollkommen verschwunden ist, fügt man drei Tropfen Stärkelsg. hinzu. Es empfiehlt sich, mit derselben Menge von Reagenzien einen blinden Versuch zu machen, um die Reinheit der Reagenzien zu prüfen. Schwierigkeiten in der Erkennung des Endpunktes treten auf, wenn ein zu großer KJ-Überschuß und zuviel Stärkelsg. angewendet werden. Nach der Oxydation u. dem Eindampfen kann As auch durch Fällern als Silberarsenat und Titration mit Thiosulfat nach der modifizierten PEARCESchen Methode bestimmt werden. As₂S₃ muß dann durch Auswaschen vollkommen von PbCl₂ befreit werden u. alle Reagenzien

(besonders auch die H_2O_3 -Lsg.) müssen Cl-frei sein. Auch kann As gravimetrisch als Ammoniummagnesiumarsenat bestimmt werden. Im letzteren Falle ist es besser, anstelle von NaOH NH_3 zum Auflösen des Arsensäurefäls zu benutzen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 30. 378—80. März. Philadelphia. Lab. of the Electric Storage Battery Co.)

ALEXANDER.

G. Chesneau, *Technische Prüfung von amorphem Carborundum*. Das bei der Herst. von krystallisiertem Carborundum gleichzeitig entstehende amorphe Carborundum, welches früher ziemlich wertlos war, findet neuerdings infolge seiner Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen entweder allein oder mit Ton gemengt Verwendung für Destillierapparate, z. B. für Zinkretorten. U. Mk. erscheint außer etwas schwarzer Kohle der größte Teil undurchsichtig grün, dies ist amorphes Carborundum, daneben erkennt man das krystallisierte an seinen scharf begrenzten Formen von dunkelblauer Farbe und außerdem sieht man durchscheinende, ungefärbte, doppeltbrechende Krystalle, welche aus einem Silicat von Aluminium, Eisen, Calcium und Magnesium ungefähr von der Zus. des Anorthits bestehen. Durch Behandeln mit HCl oder H_2SO_4 und nachheriges Ausziehen mit Sodalg. ist dies fast, durch HF vollständig entfernbar, es hinterbleibt das amorphe Carborundum, welches in seiner Zus., von Unreinigkeiten abgesehen, dem krystallisierten entspricht. Zur Analyse erhitzt man das erst im Porzellan-, sodann im Achatmörser fein gepulverte und gesiebte Carborundum zwei Stunden in der Muffel auf helle Rotglut. Sodann glüht man 1 g dieses so vorbereiteten Pulvers im Platintiegel zur Best. des C, dampft den Rückstand im Tiegel mit 20 ccm reiner konz. HF und 1 ccm H_2SO_4 langsam im Sandbade ein, nimmt mit konz. HCl auf, kocht einige Minuten und schüttet alles in eine Porzellanschale. Nach Verdünnen mit h. W. erwärmt man einige Minuten, filtriert und wäscht anfangs mit schwach HCl-haltigem W., später mit kochendem W. aus; der Rückstand ist reines Carborundum. Will man darin auch das Si bestimmen, was aber nicht immer erforderlich ist, so schmilzt man 0,2 g mit einem Gemisch von 5 Teilen Alkalicarbonat und 1 Teil Nitrat im Platintiegel bei lobhafter Rotglut und scheidet aus der Schmelze in gewöhnlicher Weise die SiO_2 ab; bei reinem Carborundum muß dieselbe 150% der angewandten Menge betragen und nicht unter 140% heruntergehen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 85—89. 15/3.)

DITTRICH.

M. Rindl u. H. Simonis, *Notiz über die Bestimmung von Blei, Kupfer und Silber in komplizierten, organischen Salzen*. Die Vff. haben die Verf. zur Best. von Pb, Cu u. Ag in organischen, halogen-, schwefel- oder stickstoffhaltigen Salzen einer kritischen Prüfung unterzogen. — Bei Pb-Salzen führt das Abrauchen mit konz. H_2SO_4 am bequemsten u. sichersten zum Ziele. Die von POLIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 718; C. 87. 514) vorgeschlagene Oxydation der in Vitriolöl gelösten oder suspendierten Substanz mittels Permanganat und Best. des Pb als Sulfat erwies sich vom praktischen Standpunkte aus als zu kompliziert. — Für schwefelhaltige Pb-Salze mit mehr als 1 Atom S auf 1 Atom Pb wird vorteilhaft die Pb-Best. mit der des S nach CARIUS vereinigt, indem man den nicht an Pb gebundenen Rest der H_2SO_4 in dem Filtrate des Pb als $BaSO_4$ bestimmt. — Cu in organischen Substanzen wird gewöhnlich durch Glühen mit salpetersaurem Ammonium oder mit HgO als Oxyd bestimmt. Die erstere Methode hat sich in den von den Vff. untersuchten Fällen als unbrauchbar, die zweite als nicht empfehlenswert erwiesen. Dagegen führte in allen Fällen Abrauchen des Cu-Salzes mit konz. H_2SO_4 zum Ziele. Für nur S- und N-haltige Cu-Salze genügt eine einfache Veraschung, da sie beim Glühen quantitativ in CuO übergehen. — Für halogenhaltige Ag-Salze wurden durch Erhitzen mit rauchender HNO_3 in Ggw. von Halogenkalium stets brauchbare

Werte erhalten. Schneller führte die Methode von DUPONT u. FREUNDLER durch Eindampfen mit Königswasser (bei Br-haltigen Verbb. HBr) zum Ziele. Die für halogenhaltige Salze von VANINO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3136; C. 99. I. 408) angegebene Methode, Reduktion mit Formaldehyd in Ggw. von KOH, konnte auf S-haltige Ag-Salze übertragen werden. S- u. N-haltige Ag-Salze hinterlassen beim Glühen metallisches Ag; für erstere ist aber Erhitzen bis zum Schmelzen erforderlich. — Bei halogenhaltigen Ag-Salzen läßt sich die Ag-Best. mit der Halogenbest. nach CARIUS durch Zugabe einer gewogenen Menge AgNO_3 beim Erhitzen mit HNO_3 und durch Ausführung einer Restbest. des Ag im Filtrat des Halogensilbers vereinigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 838—40. 21/3. [5/3.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

James R. Withrow, *Der Einfluß der Temperatur auf die elektrolytische Fällung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung*. Nach Vers. des Vf. zeigt auch die kleinste Menge HNO_3 unter den angewandten Versuchsbedingungen (ca. 0,2500 g CuSO_4 oder $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Gesamtvolumen 125 ccm, N.D._{100} 0,08 A bei 2—3 V, Temperatur 25—90°) die Tendenz, die elektrolytische Fällung des Cu zu verzögern. Die Ggw. von HNO_3 ist aber trotzdem wünschenswert, weil sie günstig auf die Beschaffenheit des Nd. einwirkt. Während im allgemeinen angenommen wird, daß eine Erhöhung der Temperatur die Fällung auch bei so geringen Stromstärken, wie sie bei den Vers. des Vf. angewendet wurden, beschleunigt, zeigte es sich, daß oberhalb 70° das Umgekehrte der Fall ist. Dies wird zweifellos durch eine schnelle Steigerung der lösenden Wirkung der S. veranlaßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 381—87. März 1908. [7/8. 1907.] Columbus. Ohio State Univ., Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Ettore Selvatici, *Über einen neuen qualitativen Nachweis der Metalle der 2. Gruppe ohne Anwendung von H_2S und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$* . Bezugnehmend auf eine Arbeit von SCHIFF u. TARUGI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3437; Gaz. chim. ital. 24. 2. Teil; C. 95. I. 358) gibt Vf. folgendes Verf. an: Die saure, von den Basen der 1. Gruppe befreite Fl. wird mit Thioessigsäure versetzt u. fast bis zum Sieden erhitzt. Es fallen As, Sb, Sn, Hg'', Pb, Bi, Cu, Cd aus. Der auf dem Filter ausgewaschene Nd. wird mit konz. HNO_3 erwärmt, dabei lösen sich As, Pb, Bi, Cu, Cd, ungel. bleiben Sn, Sb, Hg u. teilweise Pb (als Sulfat). Durch Erwärmen wird die überschüssige HNO_3 aus dem Filtrat verjagt u. dann überschüssige konz. NaOH hinzugefügt, es fallen Bi, Cu, Cd aus, und As und Pb bleiben gel. As und Pb werden mittels verd. H_2SO_4 getrennt u. das As auf bekannte Weise nachgewiesen. Der Nd., der Bi, Cu, Cd enthält, wird in HNO_3 gel., durch NH_3 das Bi und nach dem Ansäuern mit HCl durch KCNS das Cu gefällt, im Filtrat bleibt das Cd, das als CdS gefällt wird. — Aus dem Nd., der Sn, Sb, Hg, Pb enthält, wird Pb durch basisch weinsaures Ammonium entfernt, Sb, Sn, Hg in Königswasser gel., nach dem Verjagen der überschüssigen S. das Hg mittels Hydrazinsalze als Metall gefällt, u. im Filtrat Sn und Sb auf bekannte Weise nachgewiesen. (Boll. Chim. Farm. 47. 73—79. Februar 1908. [Juli 1907.] Bologna. Pharm. u. tox. chem. Inst. d. Univ.)

HEIDUSCHKA.

F. A. Steensma, *Die Farbenreaktionen in der Biochemie*. I. Mitteilung. Vf. gibt einen Vers., die Farbenrkk. in einige Gruppen einzuteilen. Als erste Gruppe ist die Aldehyd-Säuregruppe zu bezeichnen. Im allgemeinen geben aromatische und heterocyclische Aldehyde und Mineralsäuren Farbenrkk. mit Phenolen und ebenso mit vielen heterocyclischen Verbb., worin sich die Gruppe >C=CH findet. Die Farbe wird oft durch Hinzufügen von salpetrigen Säure geändert; in alkoh. Lsg. ist die Farbe bisweilen anders als in wss. Lsg. Mit Ausnahme des Formaldehyds kann man im allgemeinen keine Aldehyde (oder Ketone) der Fett-

reihe anwenden. Entsprechend dem allgemeinen Reaktionschema lassen sich auch für *Thiophen* mit aromatischen Aldehyden und Säuren brauchbare Farbenrkk. auffinden. In alkoh. Lsg. gemischt mit HCl gibt Thiophen mit Benzaldehyd: Trübung (gelbgrün) mit NaNO₂ grün, Vanillin: rotviolett, mit NaNO₂ dunkel rotviolett, Salicylaldehyd: rotviolett, mit NaNO₂ purpur, Formaldehyd: Trübung (gelb) mit NaNO₂ grün. In mehreren Beispielen zeigt Vf. die große praktische Bedeutung der Aufstellung der Aldehydsäuregruppe für die biochemische Farbenrkk. (Biochem. Ztschr. 8. 203—8. 19/2. 1908. [28/12. 1907.] Amsterdam. Pathol. Lab. d Univ.) RONA.

J. Garnier, Titration des Chloralhydrats. Um bei der Titration des Chloralhydrats durch KOH die Nebenrk.: $\text{CHCl}_3 + 4\text{KOH} = 3\text{KCl} + \text{HCOOK} + 2\text{H}_2\text{O}$ zu vermeiden, bedarf es der Einhaltung folgender Arbeitsweise. 0,1655 g Chloral löst man in 10 ccm W., setzt 12,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH hinzu, läßt 15—20 Minuten stehen, wobei die Temperatur 15° nicht übersteigen darf, u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ in Ggw. von Phenolphthalein den geringen KOH-Überschuß zurück. Der Best. liegt die Rk.: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 + \text{KOH} = \text{CHCl}_2 + \text{HCOOK} + \text{H}_2\text{O}$ zugrunde. Empfehlenswert ist, jedesmal 2 Bestst. auszuführen, von denen die erste dazu dient, die notwendige Menge Alkali — nur ein geringer Überschuß darf angewandt werden — zu ermitteln. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 77—82. Febr. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

D. Holde u. G. Winterfeld, Qualitativer und quantitativer Nachweis kleiner Mengen Benzol in Spiritus. Zum Nachweis geringer Mengen (1%) Bzl. in damit denaturiertem Alkohol verfahren die Vff., da verschiedene andere Methoden nicht zum Ziel führen, in teilweiser Anlehnung an die Methode von RÖSE-BERZFELD zur Best. des Fuselöles in Alkohol (vgl. LUNGE-BOECKMANN, 5. Aufl. Bd. 3. S. 571) wie folgt:

Man verdünnt 100 ccm des zu untersuchenden Alkohols mit so viel W, daß ersterer 24,7 gewichtprozentig wird, destilliert die Fl. in einem Halbliterkolben ab, fängt die ersten 10 ccm Destillat in einer mit Eis gekühlten Saugflasche auf, verdünnt sie mit 10—20 ccm W. und spült sie in möglichst enge Meßzylinder oder in eine Bürette, wo der Gehalt an abgesetztem Bzl. abgelesen werden kann. Die untere, schwach alkoholhaltige Schicht ist durch etwas emulgiertes Bzl. getrübt. Der hierdurch bedingte Fehler in der Ablesung beträgt etwa 0,3 Volumenprocente. (Chem.-Ztg. 32. 313. 25/3. Großlichterfelde-West. Kgl. Materialprüfungsamt.) HAHN.

Karl Politzer, Zur Bewertungsfrage des Rohzuckers. Das von KOYDL vorgeschlagene Waschverf. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 277; C. 1906. II. 824) wird nachgeprüft und bestätigt. Als Waschflüssigkeiten werden verwendet: 82%ig. A. mit Zusatz von 50 ccm Eg. pro l, 86%ig. A. mit 25 ccm Eg. pro l, 91%ig., 96%ig. und absol. A. Alle Lsgg. sind mit Zucker kalt gesättigt und über Zucker aufbewahrt. Beim Waschen mit diesen Fl. geht weder Zucker in Lsg., noch krystallisiert solcher aus. Als Filter dient ein Metallsieb von bestimmter Maschenweite, so daß man je nach der Maschenweite nach Belieben größere Krystalle von dem Feinkorn trennen kann. Das letztere wird von einem zweiten, darunter befindlichen, mit Asbest bedeckten Filter aufgefangen und kann für sich gewogen werden. Der hierzu erforderliche Tiegel mit zerlegbarem, doppeltem Siebboden wird von der Firma H. KAPPELLER in Wien geliefert. Der nach dem Waschverf. gefundene Krystallgehalt der Rohzucker beträgt im allgemeinen etwa 101% des in üblicher Weise aus der Asche berechneten Rendements. — Zum Schluß werden noch die Krystallbeschaffenheit, Größenverhältnisse und Formen der Krystalle einiger Rohzuckermuster besprochen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und

Landw. 37. 31—44. Wien. Chemisch-techn. Versuchstation des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie.)
MEISENHEIMER.

A. E. Lange, *Versuche des Instituts für Zuckerindustrie, betreffend die Trockensubstanzbestimmung in Säften und Füllmassen mittels des Abbéschen Refraktometers.* (Vgl. S. 180.) Vf. beschreibt die Einrichtung und Handhabung des genannten App. Die Trockensubstanzbest. von Zuckersäften mit Hilfe des Instrumentes beansprucht weniger Zeit als die Best. der Brixgrade mittels Spindel oder MOHR-WESTPHALscher Wago. Es ist dazu weniger Fl. erforderlich. Da indessen die Methode genaues Einhalten der Temperaturen verlangt, ist sie zunächst nur für das Laboratorium geeignet. Die refraktometrisch gefundenen Trockensubstanzwerte liegen meist zwischen dem wahren Trockensubstanzgehalt, wie ihn die direkte Wasserbest. ergibt, u. den Brixgraden. Bei sehr unreinen Zuckersggs. oder rohen Rübensäften werden die Differenzen zwischen wahrer, bezw. Brixtrockensubstanz und refraktometrischer Trockensubstanz teilweise so groß, daß sie die zulässigen Grenzen überschreiten. Vorläufige Verss. deuten darauf hin, daß durch Anwendung von Klärmitteln wie Bleiessig oder für Rohsäfte geringer Mengen Essigsäure für die Praxis brauchbare Resultate zu erhalten sind. Bei sehr unreinen Prodd. werden die Ablesungen am App. wegen der dunklen Farbe und Trübungen unsicher. Füllmassen, welche Krystalle enthalten, müssen vor der Unters. auf die Hälfte verdünnt werden. Für die Zwecke der Zuckerfabrikation wäre es wünschenswert, das Refraktometer mit einer Prozentskala zu versehen. Zur Beleuchtung eignet sich am besten eine vom Tageslicht unabhängige, in Lichtstärke u. Farbe konstante Lichtquelle. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 177—98. März.)
MEISENHEIMER.

Wilhelm Grebe, *Kritische Untersuchungen über die quantitative Analyse des Glykogens mit Hilfe der Invertierung durch Säuren.* Wie aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, bestätigt sich die von NERKING und GATIN-GRUZEWSKA angeführte Behauptung, daß bei der Inversion des Glykogens mit 2,2%iger HCl und einer Kochdauer von 3 Stunden das Maximum erreicht wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 604—35. 11/3. Bonn. Physiol. Lab.)
RONA.

Eduard Pflüger, *Über merkwürdige Fällung des Glykogens.* Entsteht bei der beabsichtigten Fällung des Glykogens durch A. (2 Vol. A. von 9,6% Tr. auf 1 Vol. Glykogenlag.) nur eine milchige Trübung, so darf erst filtriert werden, nachdem vollkommene Klärung der Fl. stattgefunden hat, indem das Glykogen als eine durchsichtige Substanz wie ein Firnis an der Wand und am Boden des Reagensglases abgelagert. Filtriert man früher, so geht ein Teil des unendlich fein verteilten Glykogens durch das Filter. Die firnisartige Fällung des Glykogens ist nicht mit einer Zers. desselben verbunden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 641—43. 11/3. Bonn. Physiolog. Lab.)
RONA.

A. Heiduschka und H. Mürschhauser, *Zur Untersuchung der Teigwaren auf Farbsusatz.* Als Ergänzung zu der FRESENIUSschen Vorschrift (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 132; C. 1907. I. 844) fügen Vf. folgendes hinzu: Fällt die Vor- und Hauptprobe dieses Verf. negativ aus, so sind dieselben unter Zusatz von 5 Tropfen Natronlauge zu den Extraktionsmitteln (70%ig. A., bezüglich 60%ig. Aceton) zu wiederholen. Der Acetonauszug wird dann genau nach der Vorschrift weiter behandelt, nur verwendet man an Stelle des gewöhnlichen Wollfadens einen mit essigsaurer Tonerde gebeizten. Oder aber man bringt den von Aceton befreiten wasserhaltigen Rückstand mit möglichst wenig NaOH zur Lsg. u. färbt auf Baumwolle auf. Erwähnt wird noch, daß nicht bei allen zur Färbung

von Teigwaren verwendbaren Farbstoffen nach dem Verf. von SCHMITZ-DUMONT (Ztschr. f. öffentl. Ch. 8. 424; C. 1903. I. 58) beim Befeuchten mit verd. HCl ein Farbenwechsel eintritt. (Pharm. Zentralhalle 49. 177—78. 5/3. München. Lab. f. ang. Chem. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Muneo Kumagawa und Kenzo Suto, *Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Fettes und der unverseifbaren Substanzen in tierischem Material nebst der Kritik einiger gebräuchlichen Methoden.* Abhandlung I. Nach der von den Verff. ausgearbeiteten Methode zur Fettbest. wird ausschließlich die Menge der hohen Fettsäuren ohne Rücksicht darauf, zu welchen Verbb. diese gehören, mittels direkter Verseifung bestimmt. Je nach dem Fettgehalt werden 2—5 g Organpulver in einem Becherglas mit 25 ccm 5-facher n. NaOH auf dem Wasserbade 2 Stdn. zerkocht, noch h. in einen Scheidetrichter gebracht, die Mischung mit 30 ccm 20%iger HCl überneutralisiert, der ausgefallene Nd. in Ä. aufgenommen. Der Ätherextrakt wird nach Verdunsten des Ä. bei 50° getrocknet, mit PAe. extrahiert, nach $\frac{1}{2}$ —1 Stde. filtriert und nach dem Verdunsten des PAe. bei 50° getrocknet. Zur quantitativen Trennung der unverseifbaren Substanzen (inkl. Cholesterin) von den Fettsäuren werden die nach der Verseifungsmethode dargestellten Fettsäuren in einem Scheidetrichter mit ca. 50—70 ccm PAe aufgelöst mit dem 30—40-fachen Volumen von $\frac{1}{5}$ -n. absol.-alkoh. KOH hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und nach her der Kalilauge gleiche Menge W. hinzugefügt. Die unverseifbaren Substanzen gehen in PAe. über, die Seifen bleiben in der unteren Alkoholschicht aufgelöst zurück. Der PAe.-Extrakt wird nochmals in ein wenig A. aufgelöst mit 0,5—1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. NaOH versetzt auf dem Wasserbade verdunstet, 15—30 Min. bei 100° getrocknet, der Rückstand b. mit PAe. extrahiert, durch Asbest filtriert, verdunstet, bei 100° getrocknet. Das so gewonnene Extrakt stellt ein Gemenge von Cholesterin und noch unbekannter, unverseifbarer Substanz vor. Vf. zeigen in der kritischen Besprechung der Fettbestimmungsmethoden, daß diejenigen, die Fettarten als solche aus dem Organpulver quantitativ herauszuziehen bezwecken, zu unrichtigen Ergebnissen führen müssen. Die zahlreichen Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. (Biochem. Ztschr. 8. 212—347. 19/2. 1908. [1/10. 1907.] Tokio. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Ryotaro Inaba, *Über die Fettbestimmungen der Faeces und einiger Nahrungsmittel nach der neuen Methode von Kumagawa-Suto.* Vf. hatte eine Reihe Fettbest. in menschlichen Faeces, wie in einigen Nahrungsmitteln nach der Methode von KUMAGAWA-SUTO (siehe vorstehendes Referat) wie auch nach der SOXHLETSchen Methode angestellt. Die Unterss. zeigen, daß das letztere Verf. zur quantitativen Fettbest. der Nahrungsmittel keinen richtigen Wert liefert. Die Extraktion ist dabei in den meisten Fällen äußerst mangelhaft, u. die gewonnenen Ätherextrakte enthalten große Mengen (bis 92%) Verunreinigungen. Die direkte Verseifungsmethode nach KUMAGAWA-SUTO hat sich hingegen auch für die pflanzlichen Nahrungsmittel, sowie für die Faeces als vortreffliche Fettbestimmungsmethode bewährt. So beträgt die Menge des Neutralfettes im SOXHLETSchen Ätherextrakte bei Kotarten 83—90% bei den Getreidearten 3,7—31% des Neutralfettes nach KUMAGAWA-SUTO. Zu bemerken ist, daß, da der Gehalt der unverseifbaren Substanzen in den Fettsäuren der Faeces über 10% beträgt diese bei der Berechnung des Neutralfettes nicht ganz vernachlässigt werden dürfen. (Biochem. Ztschr. 8. 348—55. 19/2. 1908. [1/10. 1907.] Tokio. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Raymond Ross u. Joseph Race, *Nachweis von Cocosfett in Butter.* Das Verf. von HODGSON (S. 416) ist unbrauchbar, da unter den Bedingungen des Vers. die

H_2SO_4 selbst zersetzend auf das $KMnO_4$ einwirkt. Auch mit weniger H_2SO_4 (5 ccm) oder in alkal. Lsg. ausgeführt, erweist sich das Verf. nicht geeignet zum Nachweis einer Verfälschung. Da die freien unl. Fettsäuren Manganoxyhydrate zurückhalten, so ist beim Zurücktitrieren mit Oxalsäure oder mit Ferroammoniumsulfat die Endreaktion schwer zu erkennen, bei letzterem wirkt außerdem die Gelbfärbung der Lsg. durch das entstehende Eisenoxydsalz störend. Es ist möglich, daß diese Schwierigkeit durch Zusatz von Phosphorsäure behoben werden kann. (Chem. News 97. 110—11. 6/3.)

RÜHLE.

Rivals, *Über die analytischen Konstanten des Cocosfettes*. (Bericht, überreicht im Namen der technischen Kommission der Seifenfabrikanten.) Einleitend gibt Vf. kurze Mitteilungen über das V. der Cocospalme, über die Höhe der Einfuhr von Copra in Marseille und die Art ihrer Verarbeitung dort.

Zur Unters. dienten 22 Cocosfette, die im Laboratorium selbst hergestellt und mit solchen aus dem gleichen Rohmaterial im Großen gewonnenen verglichen worden waren. Nach Angaben über den Ursprung, die Ausbeute und den Säuregehalt der 22 Fette bespricht Vf. verschiedene der hier in Frage kommenden Konstanten, insbesondere die Jodzahl und die Zahl von FERRIER. Erstere (etwa 9) unterscheidet sich ganz wesentlich von der der übrigen Fette (über 85) mit Ausnahme des Palmkernöles (etwa 11) und gibt deshalb einen ausschlaggebenden Anhalt bei der Beurteilung. Die Zahl von FERRIER, welche die Anzahl ccm n.-NaOH angibt, die zur Neutralisation von 5 g der in W. unl. Fettsäuren benötigt werden, bewegt sich für die anderen Fette und Öle etwa um 18, liegt für das Palmkernöl bei 22 und beim Cocosfett bei 24,2. Im Gegensatz zu dieser Zahl ist die VZ. für ein und dasselbe Cocosfett bei weitem nicht so konstant. Zur *Best. der Ferrierschen Zahl* werden nach dem Verf. von DALICAN 50 g Cocosfett in einem kupfernen oder emaillierten Gefäß auf 120—125° (andere Fette auf 160°) erhitzt und dann schnell 50 ccm Natronlauge von 40° Bé., gemischt mit gleichviel A., hinzugefügt; nach dem Verseifen wird mit 1 l kochenden W. versetzt und 1 Stunde gekocht. Die auf Zusatz von H_2SO_4 freigemachten SS. werden mit kochendem W. wiederholt gewaschen, durch ein trockenes Filter filtriert und zur völligen Trocknung 4—5 Minuten auf 105° erhitzt. 5 g der SS. werden dann in 50 ccm h. A. gel. und mit n.-Alkali und Phenolphthalein titriert.

Die bei den 22 Fetten gewonnenen FERRIERschen Zahlen liegen im Mittel mehrerer, von verschiedenen Chemikern ausgeführten Analysen zwischen 23,90 u. 24,15; nur 4 der Proben liegen unter 24,0. Die Werte sind also sehr konstant; um dies zu erreichen, ist es aber nötig, das Auswaschen der Fettsäuren nicht länger als notwendig vorzunehmen, und hierin liegt eine Schwierigkeit das Verf. Ist die Verseifung nicht völlig durchgeführt worden, oder ist bei ungesättigten SS. des Fettes Lactonbildung eingetreten, sind also zu niedrige Werte gefunden, so empfiehlt sich nach TAUREL, von den Fettsäuren die VZ. wie üblich zu bestimmen; die Unterschiede sind aber nach einigen, von TAUREL gemachten Beobachtungen nur gering (0,05—0,30). Es geht auch hieraus hervor, daß die FERRIERsche Zahl sehr konstant ist u. über 24 liegt. Wird gelegentlich eine Zahl unter 24 gefunden, so empfiehlt es sich, zunächst die VZ. der unl. Fettsäuren zu bestimmen und erst dann, wenn noch zugänglich, auf Verfälschung zu schließen. Ein Cocosfett mit 10% Erdnußöl gab eine FERRIERsche Zahl 23,5, die die Verfälschung sicher erkennen ließ. Die Jodzahlen der 22 Cocosfette liegen im Mittel mehrerer Bestat. zwischen 7,75—9,60. Die Jodzahl ist, wengleich nicht so konstant wie die FERRIERsche Zahl, doch die empfindlichere der beiden Konstanten, denn schon ein Zusatz von 5% eines fetten Öles würde genügen, sie um wenigstens 4 Einheiten zu erhöhen, also etwa auf 12, ein Wert, der für reines Cocosfett unannehmbar ist. Indes kann durch eine ge-

schickte Fälschung das Steigen der Jodzähl ziemlich aufgehalten werden; in einem solchen Falle zeigt sich der Wert der FERRIERSchen Zahl, welche die wertvollere der beiden Konstanten ist. (Moniteur scient. [4] 22. I. 189—94. März.) RÜHLE.

A. Gardrat, Untersuchung über Branntweine. 1. Irrtümer in den Analysen von Branntweinen. Ein und derselbe Branntwein wurde 4 namhaften Chemikern zur Unters. überreicht. Die 4 Analysen zeigten in bezug auf den Gehalt an Nebenbestandteilen ganz erhebliche Unterschiede; es bewegten sich die Angaben über den Gehalt an Säure von 26,4—42,85, an Aldehyden von 7,9—17,71, an Furfurol von 1,51—3,30, an Estern von 128,13—168,90 u. an höheren Alkoholen von 142,0—208,0. Vf. berichtet über Verss., die unter Leitung von Ricard zu dem Zweck angestellt wurden, die Ursachen für diese Unterschiede aufzufinden.

2. *Studie über die Verdunstung der Ester.* Es ist eine bekannte Beobachtung, daß Branntweine beim Verschneiden mit W. in verstärktem Maße Geruchstoffe entwickeln, und daß diese Zunahme des Geruchs immer stärker wird, je mehr der Alkoholgehalt auf 30° sinkt; läßt man solch verschnittenen A. in einem offenen Glase stehen, so verliert sich der Geruch allmählich. Um diese Erscheinung aufzuklären, wurden 3 Branntweine, die 111, 255 und 794 g Ester in 100 l enthielten, sowohl im reinen Zustande als auch verschnitten mit W. verschieden lange Zeit offen stehen gelassen und hiernach der Gehalt an Estern wieder bestimmt. Es zeigte sich hierbei, daß sich zum Teil schon während des Verschneidens Ester verflüchtigen, daß aber die Verluste hieran um so größer werden, je länger der A. an der Luft gestanden hatte, und je geringer der Alkoholgehalt war. So besaß der Branntwein mit einem Gehalt von 794 g Estern sofort nach dem Verschneiden auf 40° nur noch 749 g; nach 4-stdg. Stehen an der Luft besaß der reine A. hiervon aber nur noch 556 g und der Verschnitt 338 g. Bei den beiden anderen Branntweinen lagen die Verhältnisse ähnlich. Die Verss. zeigen, mit welcher Sorgfalt die Behandlung von Branntweinen erfolgen muß, u. daß man eine begonnene Analyse schnell zu Ende führen und sich insbesondere hüten muß, die Fl. der Luft auszusetzen. Der analytisch ermittelte Wert für den Gehalt an Estern ist, sobald es sich nicht um Branntwein in Flaschen oder in geschlossenen Fässern handelt, sehr fraglich und vielen Veränderungen zugänglich.

3. *Beobachtungen über die Ursachen der Unterschiede zwischen den für die höheren Alkohole erhaltenen Werten.* Sowohl 3 fertig bezogene Vergleichslsgg. von Isobutylalkohol (0,5 g in 1 l A. von 50°) als auch 2 aus verschiedenen Proben als rein bezogenen Isobutylalkohols selbst hergestellte Vergleichslösungen erwiesen sich bei vergleichender Prüfung als derartig verschieden, daß die eingangs erwähnten Unterschiede bei den einzelnen Analysen völlig erklärlich werden. Der Wert der 3 fertig bezogenen Lsgg., die eine = 100 gesetzt, verhielt sich wie 100 : 30 : 69,5, und der Wert der selbst hergestellten Lsgg. im Vergleich zu derselben Einheit war wie 100 : 64,75 : 93,36.

Die Begutachtung von Branntweinen auf Grund der chemischen Zus. weicht oft stark von der auf Grund der Kostprobe gewonnenen Bewertung ab; da aber der Geruch, die Blume, einem Branntwein erst Wert verleiht u. nicht die Zus., so empfiehlt es sich für die Branntweinbrenner, mehr auf die Erzielung einer guten Blume hinzuwirken als einer guten Zus. (Moniteur scient. [4] 22. I. 145—50. März.) RÜHLE.

Theodor Roettgen, Die Veränderungen der Extraktbestandteile bei der Bestimmung des Weinzextraktes. Es wurde beobachtet, daß die Extrakte in Schalen mit flachen Böden bessere Übereinstimmung zeigten als in solchen mit gewölbten Böden; ein Wein ist in einer flachen Weinschale in etwa 40 Min. fertig

zum Einsetzen in den Trockenschrank gegenüber 45 Min. bei Verwendung einer Weinschale mit gewölbtem Boden, wohl als Folge der niedrigeren Schicht des Extraktes in ersterer Schale und somit stärkerer Durchwärmung und Vergasung. Bei der Herst. des Extraktes findet ein Säureverlust statt; die SS. wurden durch Auflösen des Extraktes auf das ursprüngliche Volumen und Titration nur zu etwa $\frac{2}{3}$ wieder gefunden. Das fehlende $\frac{1}{3}$ konnte durch Verseifen am Rückflußkühler wiedergewonnen werden. Je zuckerreicher ein Wein ist, um so mehr S. entzieht sich der direkten Titration nach dem Wiederauflösen des Extraktes. Durch die Abzugsgase gingen beim Trocknen des Extraktes so viel saure Bestandteile fort, als 0,038 g Milchsäure auf 100 ccm Wein entsprechen. Die Gesamtweinsäure, nach dem üblichen Verf. in dem auf das ursprüngliche Volumen aufgel. Extrakt bestimmt, zeigte eine starke Abnahme, die bereits im Extrakt vor dem Trocknen einsetzte; z. B. gab der Extrakt eines Weines mit 0,1444 g Weinsäure vor dem Trocknen 0,1331 g, nach dem Trocknen 0,0506 g. Die Milchsäure vermindert sich im Extrakt nicht erheblich. Zucker verschwindet bei kleinen Weinen im Extrakt bis zu einer Menge von 0,3 g völlig, aber erst beim Trocknen. In Qualitätsweinen, sowie Weinen mit größerem Zuckergehalt und bei Süßweinen bleibt der Zucker je nach seiner Menge mehr oder weniger erhalten. Es scheint auch die Menge des Extraktes selbst von Einfluß auf den Zuckerrückgang zu sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 257—62. 1/3. Hohenheim. Technolog. Inst. Vorstand: Prof. Dr. K. WINDISCH.) RÜHLE.

Popescu, Nachweis des Farbstoffs gerösteter Cichorien in Weißweinen. Zum Färben von Weißweinen benutzen rumänische Händler an Stelle des erlaubten Caramels eine Abkochung gerösteter Cichorien, welche viel billiger ist. 50—100 g davon werden mit h. W. gekocht, die nach dem Erkalten abgessene Fl. genügt für 10 Hektoliter Wein. Derartig gefärbter Wein kann in verschiedener Weise erkannt werden: 1. Der Cichorienfarbstoff ist unl. in Ä.; 2. Amylalkohol färbt sich nur mit Wein, welcher durch Cichorien gefärbt ist; 3. frisches Albumin fällt den natürlichen Weinfarbstoff, das Filtrat ist farblos, während es bei Färbung mit Cichorien gelb ist; 4. läßt man 2—3 Tropfen Wein auf Eiweißkreide eintrocknen, so sind die Flecken bei reinem Wein rosa und dunkelgelb bei gefärbtem Wein; 5. Bleiacetat fällt aus Naturwein einen hellgelben, aus gefärbten Wein einen dunkelgelben Nd.; bei reinen oder mit Caramel gefärbten Weinen ist das Filtrat farblos, bei Weinen, welche mit Cichorie gefärbt sind, ist es gelb; 6. durch Formol-Salzsäure nach JEAN und FRABOT (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 52; C. 1907. I. 1157) erhält man in mit Cichorien gefärbten Weinen ein gelbes, sonst ein farbloses Filtrat. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 101. 15/3. Bukarest. Municipallab.) DITTRICH.

Karl Windisch und Philipp Schmidt, Über die Extraktbestimmung im Essig. Vf. haben festgestellt, daß der nach der für Wein gültigen Vorschrift gewonnene Extrakt noch immer Essigsäure enthält, und daß diese sich erst nach zweimaligem Auflösen des Extraktes und Wiedereindampfen völlig verflüchtigt (vgl. FRÖBNER, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 9. 361; C. 1905. I. 1280, und KÖPKE, Pharm. Zentralhalle 46. 84; C. 1905. I. 631). Sie empfehlen deshalb, 50 ccm Essig auf dem Wasserbade in einer Weinextraktschale abzdampfen, den Rückstand wieder in 50 ccm W. zu lösen, wieder einzudampfen und den Rückstand $2\frac{1}{2}$ Stdn. im Zellentrockenschrank zu trocknen. Aus der D. der Extraktlg. nach zweimaligem Eindampfen läßt sich der Extraktgehalt sehr gut ableiten; für praktische Bedürfnisse genügt es, die beiden letzten Dezimalstellen, als ganze Zahlen betrachtet, durch 40 zu teilen; der Quotient gibt die g Extrakt in 100 ccm. Auf Grund dieser Regelmäßigkeit ist es leicht, eine Senkwage zu konstruieren, die den Extraktgehalt

unmittelbar abzulesen gestattet. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 15. 269—72. 1/3. Hohenheim. Kgl. Technolog. Inst.) RÖHLE.

Franz Zetzsche, *Über den Nachweis eines Zusatzes von Zuckerkouleur im Bier*. Vf. hat folgende 3 Methoden für den Nachweis von Zuckerkouleur im Bier geprüft: Das Verf. von GRIESMEYER (RUPP, Unters. der Nahr.- u. Genußmittel 1900. 153), das von AUBBY (KÖNIG, Unters. landw. u. gewerb. wichtiger Stoffe 1898. 555) und das von AMTHOR (Pharm. Zentralhalle 35. 681). Es ergab sich, daß die beiden ersten die Ammoniumsulfatmethoden völlig im Stich ließen. Während es schien, als ob das AMTHORSche Verf. mit einiger Zuverlässigkeit zur Beantwortung der Frage, ob ein Bier mit Zuckerkouleur gefärbt sei, herangezogen werden könnte. — Fraglich ist jedoch, ob dabei die B. eines Nd. mit Phenylhydrazin auf die Anwesenheit von Zucker zurückgeführt werden darf, wahrscheinlich bildet sich eine Verb. des Caramelans mit Phenylhydrazin. Der Nd. entsteht auch in der Kälte ohne Anwendung des Wasserbades, aber wesentlich langsamer. (Pharm. Zentralhalle 49. 180—82. 5/3.) HEIDUSCHKA.

B. Wagner, F. Schultze u. J. Rüb, *Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des Vergärungsgrades von Brenneremaischen mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer*. Mit 5—10 ccm filtrierter Maische wird der Refraktionswert bestimmt; weitere 20 ccm werden auf 10 ccm abgedampft, mit W. wieder auf genau 20 ccm aufgefüllt und ebenfalls refraktometriert. Der zweite Wert wird vom ersten abgezogen, zur Differenz der des reinen W. hinzuaddiert und aus einer im Original beigegebenen Tabelle direkt der Alkoholgehalt in Vol.-% abgelesen. Das Verf. beruht darauf, daß der Refraktionswert der Maische beim Eindampfen durch die Verflüchtigung des A. im gleichen Verhältnis erniedrigt wird wie derjenige eines Gemisches von A. mit reinem W. Vorteile gegenüber dem alten Verf. mit dem Saccharometer sind größere Genauigkeit und Schnelligkeit. — Aus der zweiten Refraktion läßt sich auch der Extraktgehalt nach besonderen Tabellen (Dissertation von B. WAGNER, 1903. 60) ohne Schwierigkeit ermitteln. (Chem.-Ztg. 32. 297—98. 21/3. Sondershausen. Öffentl. Nahrungsmitteluntersuchungsamt.) MEISENHEDMER.

N. Petkow, *Die Verwendbarkeit der Alkalinitätsbestimmung zur Erkennung von Gewürzfälschungen*. Vf. zeigt durch zahlreiche Unterss. verschiedener Gewürze, besonders des Paprika und des schwarzen Pfeffers, daß sich die Best. der Alkalinität der Asche, sobald der Wert hierfür für reine Gewürze bekannt ist, infolge der geringen Schwankungen derselben gut bewährt hat und in vielen Fällen, in denen die Prüfung u. Mk. im Stiche ließ, zur Erkennung einer Verfälschung führte. Für selbstgemahlene Proben betrug dieser Wert (ccm n-S. für 100 g Substanz) 36,1 und 39,6 bei Piment, 29,2 und 31,6 bei Zimt, 37,4 bei Kümmel, 46,9 bei Ingwer, 50,0 bei Paprika, 36,8—53,2 bei 27 Proben schwarzen Pfeffers; für Handelsware lagen die Werte bei 39,3—51,2 bei Piment (8 Proben), 39,2—41,4 bei Zimt (4), 34,2—46 bei Kümmel (5), 19,16—62,12 bei Paprika (53) und bei 40,05—128,9 bei schwarzem Pfeffer (50). Weitere Anhaltspunkte liefert bei Paprika das alkoh. Extrakt, dessen Asche und deren Alkalinität, von denen bei guter Ware die beiden ersten nicht unter 26, bzw. 1,4% und die letzte nicht unter 8 ccm n-S. gehen. Auch die Best. der Kohlehydrate leistet gute Dienste. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 81—86. 15/3. [4/2.] Sofia. Finanzministerium.) RÖHLE.

L. Looek, *Zur Beurteilung von Zimt*. Vf. warnt vor zu rigoroser Handhabung der in den „Vereinbarungen“ für den Aschengehalt der Gewürze aufgestellten Grenzzahlen und zeigt am Zimt, daß selbst völlig einwandfreie Ware einen höheren

als den hierfür zulässigen Höchstwert besitzen kann. Verschiedene Posten guter handelsüblicher Ware zeigten Aschengehalte von 8,2, 9,22 und 9,8%. Nachdem die Ware durch Absieben gereinigt worden war, schwankte der Aschengehalt bei 10 Bestst. von 7,31—8,28% und der in HCl unl. Teil von 2,39—3,55%. Der Aschengehalt des Absiebsels (etwa 2,3% der Ware) schwankte von 31,42—46,22% und der in HCl unl. Teil von 23,62—39,24%. Also selbst nach sorgfältiger Reinigung überstieg der Aschengehalt noch durchweg die zulässigen Grenzen. Nach Angaben über die verschiedenen Arten Zimt bemerkt Vf., daß die bei der Fabrikation des Röhrenzimts auf Ceylon entstehenden Abfälle (Zimtbruch, Cinnamon-Chips) und das durch Abschaben der Zweige des Zimtstrauches erhaltene Prod. (auch Cinnamon-Chips genannt) dem Röhrenzimt völlig gleichwertig sind. Es ist somit ungerechtfertigt, unter Zimt nur Stangenzimt und nicht auch Bruchzimt zu verstehen. Bei der Beurteilung von gemahlenem Zimt dürfen die für Röhrenzimt festgesetzten Aschenwerte nicht benutzt werden, denn unter gemahlenem Zimt wird das durch Mahlen der Zimtrinde, gleichviel welchen Ursprunges, gewonnene Gewürz verstanden. In Deutschland wird noch der geringwertigere Cassiazimt bevorzugt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 86—90. 15/3. [8/2.] Düsseldorf.) RÜHLE.

C. Carrez, *Ferrocyankalium und Zinkacetat als Klärmittel für Harn*. In gleicher Weise wie zur Klärung der Milch (S. 896) läßt sich Ferrocyankalium u. Zinkacetat zur Entfärbung des Harns zwecks Polarisation desselben verwenden; man versetzt 50 ccm Harn nacheinander mit je 5 ccm von Lsgg. von 150 g Ferrocyankalium, bzw. 300 g Zinkacetat im Liter, filtriert, polarisiert u. multipliziert die erhaltenen Werte mit 1,2. Der entstehende Nd. reißt gleichzeitig eine ganze Reihe anderer Substanzen, wie Gallenfarbstoffe, Methylenblau, Eiweiß, Blut, Peptone usw., mit. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 97—101. 15/3. Lille. Med.-pharm. Fakultät.) DITTRICH.

F. A. Steensma, *Notiz zum Nachweis des Gallenfarbstoffs*. Bei der HUPPERT-SALKOWSKISchen Rk. auf Gallenfarbstoff im Harn ist, falls man nach dem Erhitzen keine Farbenänderung beobachtet, noch ein Oxydationsmittel hinzuzufügen, und zwar am besten ein Tropfen einer $\frac{1}{2}$ %igen Lsg. von Natriumnitrit. (Biochem. Ztschr. 8. 209. 19/2. 1908. [28/12. 1907.] Amsterdam. Patholog. Lab. d. Univ.) RONA.

P. Biginelli, *Das Verfahren von Kerner und von Liebig-Hesse, unmittelbar auf das Chinindisulfat angewandt*. (Vgl. Boll. Chim. Farm. 45. 253; C. 1906. II. 1692.) Die Prüfung des Chininsulfats auf einen Gehalt an den andern Alkaloiden der Chinarinde nach dem Verf. von KERNER ist von den hauptsächlichsten Arzneibüchern, mit Ausnahme des englischen von 1898 übernommen worden, während das Verf. von LIEBIG-HESSE sich nur in wenigen findet. Die verschiedenen Verf., die hierin zur Überführung der Chininsalze, insbesondere des Disulfats und des Chlorhydrats, in das neutrale Sulfat, angegeben werden, beruhen auf doppelter Umsetzung und bedingen die Einführung von Salzen der Alkalien oder Erdalkalien in die Lsg., wodurch wieder die Löslichkeitsverhältnisse des neutralen Chininsulfats verändert werden. Da aber sowohl das Verfahren von KERNER als auch das von LIEBIG-HESSE sich auf die Löslichkeit des neutralen Chininsulfats gründen, so müssen sich mit dessen Löslichkeit auch die nach beiden Verf. erhaltenen Ergebnisse ändern. Vf. weist dies hinsichtlich des ersten Verf. durch einige Verss. nach. Um dem zu entgegen und die Umsetzung in neutrales Sulfat schnell und in der Kälte zu erzielen, bedient sich Vf. des PbCO_3 . Dieses setzt sich mit Chinindisulfat um zu neutralem Chininsulfat, PbSO_4 , W. und CO_2 ; das überschüssig zugesetzte PbCO_3 u. das entstandene PbSO_4 sind, besonders unter den Bedingungen des Verss., unl. in W. Um die Umsetzung zu bewirken, werden die beiden Salze zunächst

trocken innigst gemischt und hierauf das W. unter fortwährendem Mischen allmählich zugesetzt, wobei sich die Rk. innerhalb einiger Minuten vollendet. Da nach dem Verf. von KERNER 2 g neutrales Chininsulfat mit $2\text{H}_2\text{O}$ (4,60% W.) verwandt werden, denen 2,162 g reines wasserfreies Disulfat entsprechen, so müssen von einem zu prüfenden Disulfat $2,162 \text{ g} \times \frac{100}{100-a}$ abgewogen werden, worin a den Prozentgehalt des Salzes an W., bezw. an W. + fremden Stoffen bezeichnet. Die Umsetzung wird bewirkt durch Zusatz von 1,5 g PbCO_3 und 20 ccm W. Zu dem Verf. von LIEBIG-HESSE werden nur die Hälfte der angegebenen Mengen beider Salze, aber gleichviel W. verwendet. Enthält das Disulfat Bindemittel, wie Stärke, Fette und dgl., so müssen diese erst entfernt werden. (Moniteur scient. [4] 22. I. 185—87. März. Chem. Lab. der italien. Generaldirektion für die Volkswohlfahrt.)
RÜHLE.

A. Bloch, *Die Bestimmung des Citrals im Lemongrasöl*. Nach Ansicht des Vf. ist es nicht möglich, das Citral im Lemongrasöl genau zu bestimmen. Das allein praktisch brauchbare Verf. von SCHIMMEL & Co. ergibt nur den relativen Wert eines äth. Öles. Die Bestat. müssen stets unter denselben Temperatur- und Zeitverhältnissen ausgeführt werden, die genau und einzeln anzugeben sind. Der Gehalt muß das Mittel aus mindestens 4, wenn nicht 6 Bestat. sein, auch wäre es empfehlenswert, denselben mit einem Spielraum von 2—3% anzugeben. Folgende Arbeitsweise lieferte dem Vf. die besten Resultate. Man benutzt den SCHIMMELschen Kolben oder einen langhalsigen Kolben von 100 ccm (110 ccm bis in den Hals) Rauminhalt, bei welchem der Raum zwischen 100 und 110 ccm in $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{6}$ ccm eingeteilt ist und eine 30% ig. Na-Disulfatlsg., die aus kristallisiertem, tadellos erhaltenem Salz frisch bereitet worden ist. 10 ccm Öl schüttelt man mit 20 ccm Disulfatlsg. bis zum vollständigen Erstarren der M., läßt dann noch eine Viertelstunde stehen, hängt den Kolben bis zum Hals in ein Wasserbad von konstant 85°, schüttelt gelinde, bis die M. völlig geschmolzen, ist und füllt darauf den Kolben unter ständigem Bewegen bis zu $\frac{3}{4}$ mit Disulfatlsg. an. Nunmehr beginnt die Ölschicht sich abzuscheiden, was 4—6 Minuten in Anspruch nehmen soll. Man läßt den Kolben einen Augenblick ruhig stehen, läßt dann unter mäßigem Schütteln nach und nach Disulfatlsg. bis zum Kolbenhals zufließen, füllt nach weiteren 8 Min. Ruhe den Kolben so weit, daß die Fl. die obere Marke um ein Geringes übersteigt, erhitzt den Kolben in geneigter Lage unter langsamem Drehen derart, daß nahezu der ganze Hals eintaucht, und die M. eine gleichmäßige Temperatur annimmt, hebt den Kolben nach genau 10 Minuten aus dem Wasserbade heraus, läßt erkalten und liest nach 2 Stunden ab. Eine Krystallisation darf weder in der wss., noch in der Ölschicht eingetreten sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 72—77. Februar.)
DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

A. Grönwall, *Betrachtungen über Induktionsöfen zur Stahlerzeugung*. Das Metallbad bildet in den Induktionsöfen den sekundären Kreis eines Transformators und wird durch in ihm selbst erzeugte Induktionsströme erhitzt. Die Bedingungen für die beste Ausnutzung der elektrischen Energie werden angegeben: Verkleinerung der Periodenzahl, große Länge, kleiner Querschnitt des Bades etc. Die bisher verwendeten Induktionsöfen werden beschrieben u. kritisiert. Nach den Auseinandersetzungen des Vfs. ist der der Schwedischen Elektrometall A.-G. der am zweckdienlichsten konstruierte. Der Kraftbedarf der Induktionsöfen ist gering. Das Eisen wird nicht durch Kohle etc. verunreinigt und ist infolge des Stromwechsels

in fortdauernder Bewegung, so daß ein sehr homogenes Prod. erzeugt wird. (Elektrochem. Ztschr. 14. 256—58. März. Ludvika-Schweden.) W. A. ROTH-Greifsw.

B. Neumann, Neuer Weg zur Herstellung kohlenstoffarmer Ferrolegierungen. Vf. stellte eine Reihe von Metallen und Legierungen durch *Reduktion der Oxyde mit Silicium* her, indem er das Reaktionsgemisch in ein überhitztes Bad aus Tonerde u. Kalk (geschmolzen in einen Laboratoriumsofen HÉROULTEscher Art) eintrug. Um die technische Verwendbarkeit zu zeigen, wurden technische Prodd. (Si mit ca. 1% C) verwendet. *Ferrochrom* aus Chromeisenstein: 38,05% Cr, 3,09% Si, 1,56% C. Statt Tonerde und Kalk läßt sich als Bad auch geschmolzener Chromeisenstein verwenden; der Cr-Gehalt schwankt stark infolge Umsetzung des Cr mit FeO zu Cr₂O₃, z. B. 43,16% Cr, 2,53% Si, 0,87% C; 35,55% Cr, 3,71% Si, 1,46% C. — *Chrom* aus Chromoxyd besitzt besondere Neigung zur Si-Aufnahme: 7,42% Fe, 1,06% C, 8,6% Si; 5,72% Fe, 1,62% C, 6,9% Si. — *Titan* aus Rutil: 2,99% Fe, 20,37% Si, kein N und verschwindende Mengen Carbid; die Affinität des Ti zu N und C wird also durch Si leicht überwunden. — *Wolfram* (bezw. *Ferrowolfram*) aus Wolframsäure: 4,97% Fe, 0,93% C, 2,26% Si (spröde; in Kugeln zusammengeschnitten); aus Wolframit: 0,84% Fe, 0,62% C, 0,996% Si (nur in Adern; sehr spröde; das Eisen des Wolframits wurde verschlackt). — *Molybdän* aus abgeröstetem Molybdänglanz: 6,41% Fe, 0,64% C, 3,24% Si (sehr spröde; nicht recht zusammengeschnitten); aus Molybdänglanz selbst: 2,87% Fe, 2,06% Si, 13,89% S (blasiger, grauer Klumpen), aus Molybdänsäure mit Siliciumcarbid (statt Si): 0,42% Fe, 1,36% Si, 3,42% C. — Silicium läßt sich also sehr gut als Reduktionsmittel für die Herst. technisch verwertbarer Legierungen aus Metalloxyden verwenden. Der Regulus enthält aber stets, auch bei großem Überschuß an Tonerde u. Kalk, etwas Silicium. Siliciumcarbid bietet vor Kohle keinen Vorteil. (Stahl u. Eisen 28. 356—60. 11/3. Darmstadt.) GROSCHUFF.

Edmund O. von Lippmann, Rübenzuckerfabrikation. Bericht über Fortschritte im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. 32. 254—56. 11/3.) BLOCH.

A. Eibner, Zur Nomenklatur der Anstrichfarben, Binde- u. Malmittel. Zwecks Vereinfachung der Nomenklatur der Farbstoffe und sonstiger Malmaterialien wird zunächst die Einteilung derselben nach 2 Gesichtspunkten gegeben: I. Nach den stofflichen Unterschieden (A. Anorganische oder mineralische Farbstoffe. 1. Natürliche Erd- u. Mineralfarben; 2. künstliche anorganische Mineralfarben. — B. Organische Farbstoffe aus dem Pflanzen- und Tierreiche. 1. Natürliche Farbstoffe; 2. künstliche Farbstoffe) und II. in technischer Hinsicht. Die ersten Erfolge zur praktischen Lösung der vorliegenden Aufgabe werden durch eine Einteilung der Farbstoffe nach technischen Gesichtspunkten zu erzielen sein. Hiernach unterscheidet man: 1. Grundfarben, 2. Mischfarben, 3. Verschnittfarben, 4. Substratfarben, 5. Surrogate oder Ersatzfarbstoffe. — In ausführlicher Weise werden über die wesentlichen Unterschiede dieser einzelnen Klassen voneinander und über z. Z. hier vorkommende irrthümliche Anschauungen die nötigen Erläuterungen gegeben (s. Original). Zum Schluß fordert Vf. alle Interessentenkreise auf, an der Aufgabe der Vereinfachung der Nomenklatur der *Malerfarben, Binde- und Malmittel* mitzuwirken. (Chem.-Ztg. 32. 265—66. 14/3. 286—87. 18/3. 298—99. 21/3.) VOLLAND.

C. A. Mitchell, Englische Tinten, ihre Zusammensetzung und Erkennung in Handschriften. Bei Unters. einer größeren Zahl englischer Tinten stellte Vf. fest, daß die Zus. derselben recht verschieden sei (D¹⁰. schwankt zwischen 1,0121 und 1,0499, W. zwischen 92,06 und 98,11%, Rückstand zwischen 1,89 u. 7,94%, Asche

zwischen 0,42 und 2,52%, Eisen zwischen Spuren und 1,09%); das Eisen ist in frisch bereiteten Tinten als l. Eisentannat enthalten, welches sich langsam an der Luft oxydiert unter Übergang in ein unl. Tannat; zur vorläufigen Färbung werden den Tinten Farbstoffe, wie Indigo, Alizarin u. dgl. zugesetzt. Zur Unterscheidung in Handschriften untersuchte Vf. die Einw. verschiedener Chemikalien. 5%ige HCl und ebensolche Oxalsäure wirken besonders auf das Eisentannat, weniger auf den Farbstoff ein; 10%ige Zinnchlorürlsg. u. nascierender Wasserstoff (aus 50%ig. HCl und Zn) bleichen das Eisentannat u. reduzieren den Farbstoff unter Änderung der Farbe, Brom und Bleichpulver, beide in gesättigter wss. Lsg., bleichen Eisen und Farbstoff, ebenso Titauchloridlsg., während angesäuerte Ferrocyankaliumlsg. besonders gut auf das aus dem Eisentannat in Freiheit gesetzte Eisen wirkt. Die Unters. der Schriften fanden im feuchten Zustand (nach 5 Min.) und nach dem Trocknen (nach 12 Stdn.) statt; eine ausführliche Tabelle über die Resultate s. im Original. (The Analyst 33. 80—85. März. [5/2.*]) DITTRICH.

Richard Schwarz, *Das Carbonisieren von Hadern*. Aus der Arbeit des Vfa. sei hervorgehoben, daß H_2SO_4 für den Kleinbetrieb und HCl-Gas für den Großbetrieb die geeignetsten *Carbonisiermittel* für Hadern darstellen, daß aber Aluminiumchlorid u. Magnesiumchlorid auch für lose Wolle u. Loden keineswegs empfehlenswert sind. (Färber-Ztg. 19. 66—68. 1/3. 87—91. 15/3.) VOLLAND.

Arthur Weinschenk, *Einige Versuche über das Verhalten von Leimlösungen zu den Naphtholen und zu Gemischen aus Naphtholen und Formaldehyd*. (Vergl. Chem.-Ztg. 31. 549; C. 1907. II. 197.) Besonders β -Naphthol hat die Eigentümlichkeit, die Haut sehr stark zusammenzuziehen. Durch die gleichzeitige Anwendung von Formaldehyd steigert sich die Adstriktionswrkg. noch ganz beträchtlich. — Bringt man in eine lauwarme Gelatinelsg. unter Umrühren gepulvertes α - oder β -Naphthol, so bildet sich wasserlösliche *Naphtholgelatine*, die sich mittels Diazoverbb. nachweisen läßt. So gibt z. B. β -Naphtholgelatine mit diazotiertem p-Nitranilin eine intensiv rotgefärbte Lsg. von *p-Nitranilinazo- β -naphtholgelatine*. — Löst man 4 g β -Naphthol in ca. 20 g wasserfreiem, w. Glycerin, trägt diese Lsg. in eine konz., wss. Lsg. von 20 g Handelsgelatine und digeriert das Gemisch ca. $\frac{1}{4}$ Stde. im w. Wasserbade, gießt die dickliche Fl. in 400 ccm lauwarmes W., läßt 24 Stdn. stehen u. filtriert, so enthält das klare Filtrat gleichfalls β -Naphtholgelatine. Gibt man nun zu dieser Lsg. ca. 5% NaCl und hierauf Formaldehyd, so wird die in W. völlig unl. *β -Naphtholformaldehydgelatine* in dichten Flocken ausgefällt. — Durch einen weiteren Vers. wird festgestellt, daß unter Verhältnissen, bei denen der Formaldehyd allein nicht imstande ist, die Gelatinelsg. zu gerben (unl. auszufällen), eine solche Gerbung eintritt, wenn man nachher oder gleichzeitig die Naphthole einwirken läßt. (Chem.-Ztg. 32. 266—67. 14/3.) VOLLAND.

Patente.

Kl. 12a. Nr. 197071 vom 21/7. 1906. [2/4. 1908.]

Gotthold Hildebrandt, Berlin, *Rektifikations- u. Destillationsapparat*. Dieser Rektifikations- und Destillationsapp. besteht aus in passenden Behältern oder Gefäßen eingeschlossenen hohlen Schraubenkörpern von abwechselnd links- u. rechtsgängigem Gewinde, in denen die herabfließende Fl. und die aufsteigenden Dämpfe

wiederholt entgegengesetzt gerichteten Zusammenstößen oder Durchwirbelungen unterworfen werden und so eine innige Durchmischung erfahren.

Kl. 121. Nr. 196829 vom 15/12. 1904. [30/3. 1908].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, Verfahren zur Ausführung endothermischer Gasreaktionen mit Hilfe von in sauerstoffhaltigen Gasen zwischen geschmolzenen Metalloxyden überspringenden Licht- oder Flammenbogen. Dieses Verf. zur Ausführung endothermischer Gasreaktionen mit Hilfe von in sauerstoffhaltigen Gasen zwischen geschm. Metalloxyden überspringenden Licht- oder Flammenbögen besteht darin, daß die geschmolzenen Metalloxyde unter dem Einfluß des Licht-, bezw. Flammenbogens selbst an oder bezw. auf aus hierzu geeigneten Metallen bestehenden Elektroden erzeugt u. ständig in geschm. Zustand unterhalten werden; auf diese Weise arbeitet man einerseits mit einem Leiter zweiter Klasse an der Stromübergangsstelle, andererseits verhindert man aber das Kochen dieser Schicht durch das unmittelbar darunter liegende Metall, u. zwar durch die sehr große Wärmeableitungsfähigkeit der Metallelektrode gegenüber der Elektrode aus einem Leiter zweiter Klasse. Dieses Wärmeableitungsvermögen kann noch durch Anbringung von Kühlrippen an den Metallelektroden unterstützt werden. Das neue Verf. vereinigt auf diese Weise die Eigenschaften von Metallelektroden mit Elektroden aus Leitern zweiter Klasse derart, daß sich der fl. bleibende Leiter zweiter Klasse unter dem Einfluß des Flammenbogens vollkommen selbsttätig aus den Metallelektroden, in dem Maße, wie er verbraucht wird, bildet. Das neue Verf. ist mit Vorteil bei der Gewinnung von Salpetersäure, bezw. Stickoxyd aus Luft oder einem anderen Sauerstoff-Stickstoffgemisch, und zwar vorzugsweise unter Benutzung von Eisen als Elektrodenmaterial anzuwenden, weil nämlich das verdampfte Elektrodenmaterial in der erzeugten S. absolut unl. ist; die S. kann also durch einfaches Dekantieren von dem verdampften Elektrodenmaterial befreit werden, so daß auch die Darst. sehr hochprozentiger Salpetersäure, die völlig rein ist, ohne weiteres ermöglicht wird, während, wenn das verdampfte Elektrodenmaterial in der S. l. ist, die S. nur durch Dest. gereinigt werden kann.

Kl. 121. Nr. 197023 vom 21/10. 1906. [1/4. 1908].

C. A. F. Kahlbaum, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß auch vorübergehendes Erhitzen von wasserdampfhaltigen Gasen Wasserstoffsuperoxyd liefert, wenn die Gase die Zone der Erhitzung mit genügender Geschwindigkeit passieren; dabei muß diese Geschwindigkeit mindestens 1 m in der Sekunde betragen, bezw. es muß die Heizvorrichtung mit der gleichen Minimalgeschwindigkeit sich in den Gasen bewegen, denn es kommt nur auf die relative Verschiebung an. Die hohe Geschwindigkeit des Gases hat den Zweck, daß es rasch aus der Erhitzungszone entfernt u. durch Vermischung mit k. gebliebenen Gasen plötzlich auf niedere Temperatur gebracht wird. Beim Kondensieren des Wasserdampfes aus dem Gase kondensiert sich gleichzeitig auch alles Wasserstoffsuperoxyd, so daß man direkt eine Lsg. dieses Stoffes erhält, welche als solche verwendet oder in der üblichen Weise konz. werden kann. So kann man z. B. Wasserdampf allein oder in Vermischung mit Sauerstoff und anderen Gasen u. Dämpfen auf glühende feste Stoffe oder auf Lichtbögen, Funkenstrecken und Flammen brennender Gase (z. B. Wasserstoff) blasen. Sobald die Windgeschwindigkeit des Wasserdampfes oder des wasserdampfhaltigen Gases 1 m in der Sekunde erreicht, bekommt man Wasserstoffsuperoxyd. Die Beimischung von Sauerstoff ist nicht notwendig, aber vorteilhaft, denn bei hoher Temperatur dissoziiert der Wasserdampf selbst zu Wasserstoff und Sauerstoff. — Mit gleichem Erfolg kann man auch so verfahren, daß durch

einen Raum, in dem sich derartige Heizquellen, welche auf der Achse eines Motors montiert sind, mit einer Geschwindigkeit von über 1 m in der Sekunde rotierend bewegen, Wasserdampf, mit Luft gemischt, hindurchführt. Außerhalb oder am einen Ende dieses Raumes wird dann der wasserstoffsüberoxydhaltige Wasserdampf durch Abkühlung niedergeschlagen. Auch eine Kombination der beschriebenen Hauptformen ist möglich. (Vgl. Pat. 195 985, S. 1219.)

Kl. 12o. Nr. 196152 vom 6/2. 1907. [9/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189840 vom 6/2. 1907; vgl. C. 1908. I. 424.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester*. Die weitere Ausbildung des durch Patent 189840 geschützten Verf. zur Darst. der neutralen *Camphersäurealkylester* besteht darin, daß man nicht auf die Salze der Rechtsamphersäure, sondern auf diejenigen der inaktiven *Camphersäure* in wss. oder alkoh. Lsg. Dialkylsulfate oder Arylsulfosäureester einwirken läßt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Camphersäuremethylester* aus inaktiver *Camphersäure*, Alkali und Dimethylsulfat bei 60°. Der optisch inaktive, neutrale *Camphersäuremethylester* stellt ein wasserklares Öl dar, das im spezifischen Gewicht (1,075 bei 22°) und im Siedepunkte (145—147° unter 20 mm Druck) dem aus Rechtsamphersäure gewonnenen Ester gleicht, dagegen einen schwächeren, weniger an Campher erinnernden Geruch besitzt.

Kl. 12o. Nr. 196239 vom 9/12. 1906. [9/3. 1908].

Hugo Weil, München, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen o-Oxyaldehyden*. Das Verf. zur Darst. von aromatischen o-Oxyaldehyden ist dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische o-Oxycarbonsäure oder deren Salze bei Ggw. von *Borsäure* mit Hilfe von Natriumamalgam, Magnesiumamalgam oder ähnlich wirkenden Reduktionsmitteln, sei es in fertiger Form oder durch *Elektrolyse* einer Salzlsg. erzeugt, behandelt. Die Anwendung der *Borsäure* ermöglicht die Darst. der o-Oxyaldehyde aus *Salicylsäure* oder *salicylsauren Salzen* und analogen Verbb. in einer gewerblich verwertbaren Weise, wobei es zur Erzielung einer guten Ausbeute vorteilhaft ist, den entstandenen Aldehyd, sei es durch gleichzeitiges Ausschütteln mit einem Lösungsmittel oder durch Überführung in ein swl. Kondensationsprod., mit einem substituierten Ammoniak der weiteren Reduktion zu entziehen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Salicylaldehyd* aus *Salicylsäure*. Wird die Reduktion in Ggw. von p-Toluidin ausgeführt, so entsteht o-Oxybenzylidin-p-toluidin, aus dem man den Aldehyd durch Dest. der verd. sauren Lsg. mit Wasserdampf abscheidet. Ferner ist die Reduktion der *Kresotinsäuren* und der o-Guajacolcarbonsäure erwähnt.

Kl. 12o. Nr. 196324 vom 9/9. 1905. [19/3. 1908].

(Der zugrunde liegenden Anmeldung ist die Priorität der britischen Anmeldung vom 10/9. 1904 gewährt.)

Harry Kneebone Tompkins, Glasgow, Schottland, *Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen u. Antimonpentachlorid*. Das Verf. zur Darst. von *Acetylentetrachlorid* u. *Acetylendichlorid* aus *Acetylen* und *Antimonpentachlorid* ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Absorption des Acetylens ein Gemisch aus Antimonpentachlorid und *Antimontrichlorid* verwendet. Eine besondere Ausführungsform des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen in ein aus Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid bestehendes Gemisch einleitet, welches auf eine so hohe Temperatur erhitzt ist, daß die zunächst entstehende Verb. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ alsbald nach ihrer B. in Acetylentetrachlorid umge-

wandelt wird. Durch die Anwesenheit von Antimontrichlorid wird die sonst vorhandene Explosionsgefahr beseitigt.

Kl. 12o. Nr. 196501 vom 16/1. 1906. [18/3. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung der Leukoverbindung des durch Oxydation des 3-Oxy-(1)-thionaphtens erhältlichen Farbstoffes. Der durch Oxydation des 3-Oxy-(1)-thionaphtens erhältliche Farbstoff geht bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln in eine Leukoverb. über, die saurer Natur ist. Wird die Reduktion in alkal. Lsg. ausgeführt, so erhält man die Alkalisalze der Leukoverb., aus welcher durch SS. die freie Leukoverb. ausgefällt wird. Die Alkalisalze sind in W. l. und können auch in krystallisierter Form erhalten werden; das Natriumsalz bildet z. B. weiße, glänzende Krystallblättchen, welche sich an der Luft durch Oxydation rot färben. Die freie Leukoverb. ist in W. swl. und oxydiert sich an der Luft nur langsam zu *Thioindigorot*. Die Beständigkeit der freien Leukoverb. ist derartig, daß sie gewerbsmäßig hergestellt und in den Handel gebracht werden kann. Bei ihrer Verwendung zum Färben ist es dann nur erforderlich, die Verb. in Alkalien, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionsmittels, zu lösen.

Kl. 12q. Nr. 196979 vom 17/2. 1906. [30/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181116 vom 15/3. 1903; vgl. C. 1907. I. 1649.)

Friedrich Darmstädter, Darmstadt, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazokörpern. Mit dem gleichen Vorteil wie nach dem Hauptpat. kann man nun die fraglichen Zusätze (in W. unl. Lösungsmittel für die Reduktionsprodd.) auch dann anwenden, wenn als Ausgangsprodd. für den Reduktionsprozeß an Stelle von Nitro- oder Azoxykörpern die den Hydrazoverbb. näher stehenden *Azokörpern* dienen. Zudem bieten die genannten Zusätze auch den Vorteil, daß sie, wenn schon bei Beginn der Elektrolyse zugesetzt, die meist ziemlich hochschmelzenden Azokörper von vornherein in Lsg. halten.

Kl. 12q. Nr. 196980 vom 29/6. 1907. [30/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 195028 vom 9/1. 1906; vgl. S. 1223.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrarufin, bezw. Oxychrysin. Bei der Darst. der Trioxyanthrachinone aus Anthrarufin, bezw. Chrysin in der Oxydationschmelze gemäß dem Hauptpat. wird eine größere Menge Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Dies wird nun vermieden, wenn man als Alkali an Stelle des dort vorgeschriebenen und bei der Alizarindarst. allein gebräuchlichen Natronhydrats *Kalhydrat* oder ein *Gemisch von Kali- und Natronhydrat* verwendet. Unter diesen Verhältnissen gelingt es, eine beinahe vollständige Oxydation zu erzielen, ohne daß eine wesentliche Menge Tetraoxyanthrachinon, das sich übrigens leicht entfernen läßt, gebildet wird.

Kl. 21r. Nr. 197352 vom 27/4. 1907. [31/3. 1908].

Wolfram-Lampen Akt.-Ges., Augsburg, Glühkörper für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Um die mechanische Festigkeit von *Glühkörpern aus gesintertem Wolfram* (Pat. 191883, vgl. S. 80) zu steigern, werden dieselben nunmehr aus einer inneren Seele von *gesintertem Osmium, Vanadium, Thorium, Zirkonium, Titan, Niobium oder deren Gemengen* und aus einer äußeren Hülle von *Wolfram* gefertigt. Besonders hohen spezifischen Widerstand weisen Glühkörper auf, deren innere Metallseele poröse Struktur besitzt. Solche Glühkörper werden erhalten, wenn ein aus Kohle und den genannten schwer schmelzbaren Metallen etc. be-

stehender Rohfaden auf bekannte Weise mit Wolfram überzogen wird, worauf derselbe in gleichfalls bekannter Weise zu einem reinen, kohlefreien Metallfaden weiter verarbeitet wird.

Kl. 22a. Nr. 196923 vom 16/7. 1905. [3/4. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die *Arylsulfoverb. der Sulfosäuren des 1,2- und 2,1-Aminonaphthols* von der allgemeinen Formel: $(\text{SO}_3\text{H})_x \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{(8-x)} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{R} \end{array} \right.$, wie z. B. die *p-Toluolsulfo-1,2,4- oder -1,2,6- oder -2,1,4-aminonaphtholsulfosäure* sich in ausgezeichnete Weise zur Darst. der in Frage kommenden o-Oxyazofarbstoffe eignen, indem sie sich leicht in der üblichen Weise diazotieren lassen und alsdann sehr leicht und schnell mit den verschiedenartigsten Azofarbstoffkomponenten, wie β -Naphthol, 2-Naphthol-6-sulfosäure, 2,7-Dioxynaphthalin, Resorcin etc. kuppeln. Dieser außerordentlich schnelle Verlauf der Kuppelung beruht im Gegensatz zu dem franz. Pat. 351125 mit darauf, daß der Arylsulfoest u. insbesondere der p-Toluolsulfoest weder beim Diazotieren, noch beim Kuppeln abgespalten wird. Die wie vorstehend erhaltenen, im allgemeinen wl. Farbstoffe können nun durch die Einw. von Alkalien in der Wärme, wie z. B. durch 5–10%ige Natronlsg. oder 3–5%ige Kalilsg. etc., unter Abspaltung der Arylsulfosäure glatt in die entsprechenden o-Oxyazofarbstoffe mit freier OH-Gruppe übergeführt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen die bekannten Eigenschaften und zeichnen sich demgemäß durch große Potting- u. Walkechtheit aus. Die Diazotierung der Arylsulfoverb. erfolgt im allgemeinen am besten derart, daß das betreffende Arylsulfoderivat einer Sulfosäure des 1,2- u. 2,1-Aminonaphthols in W. gelöst, mit der berechneten Menge Nitrit oder einem kleinen Überschuß desselben versetzt u. die Mischung in ein Gemisch von Eis und konz. Salzsäure unter gutem Rühren eingetragen wird. Die entstandene Diazoverb. scheidet sich dabei aus und kann entweder direkt oder nach Abscheidung durch Filtration mit einer großen Zahl der verschiedenartigsten Farbstoffkomponenten gekuppelt werden. Es kann ferner die Abspaltung des Arylsulfoestes aus dem Farbstoff auch in der Kuppelungsflüssigkeit erfolgen, und zwar indem man dieselbe in Ggw. eines größeren Überschusses von Soda oder eines entsprechenden Überschusses von Natronlauge einige Zeit erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 196924 vom 20/10. 1906. [3/4. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Baumwollfarbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß besonders wertvolle Farbstoffe entstehen, wenn man die Tetrazoverb. des *Dianisidins* mit 1 Mol. *2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäure* u. 1 Mol. einer solchen α -Naphthol- oder *Peridioxynaphthalindisulfosäure* kombiniert, bei welchen eine Sulfogruppe in Metastellung zur Hydroxylgruppe sich befindet. Als solche Naphthalinderivate kommen z. B. die *1,3,6- und 1,3,8-Naphtholdisulfosäure* u. die *1,8,3,6- u. 1,8,3,5-Dioxynaphthalindisulfosäure* in Betracht. Die Farbstoffe dieser Konstitution färben ungebeizte Baumwolle sehr gleichmäßig in hervorragend reinen, rötlich blauen Nuancen, welche sich durch gute Seifen-, Soda-, Säure- u. Lichtechtheit auszeichnen. Rötlichblaue Azofarbstoffe von einer ähnlichen Reinheit der Nuance sind noch nicht im Handel.

Kl. 22a. Nr. 196988 vom 30/6. 1906. [30/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 190694 vom 6/6. 1906; vgl. C. 1907. II. 209.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Dar-*

stellung roter bis violetter Baumwollfarbstoffe. Zu Farbstoffen von den gleichen wertvollen Eigenschaften wie nach dem Hauptpat. gelangt man nun, wenn man in diesem Verf. das tetrazotierte Benzidin durch die *Tetrazoverbb. von solchen Derivaten des Benzidins ersetzt, welche in o-Stellung zu den Aminogruppen substituiert sind*, wie z. B. *o-Tolidin, o-Dichlorbenzidin* (Patentschrift 94 410; vergl. C. 98. I. 295) *o-Dianisidin, Äthoxybenzidin*. Die so erhältlichen Prodd. zeigen bläulichrote bis violette Nuancen.

Kl. 22a. Nr. 196 989 vom 11/4. 1907. [30/3. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines roten Disazofarbstoffs*. Disazofarbstoffe aus *m-Dichlorbenzidin* neben-



stehender Formel und Naphtholsulfosäuren sind bisher noch nicht bekannt geworden. Es wurde nun gefunden, daß die Kombination aus 1 Mol. *m-Dichlorbenzidin* der obigen Formel u. 2 Mol.

2-Naphthol-3,6-disulfosäure einen sehr wertvollen licht- u. walkechten, roten Wollfarbstoff darstellt.

Kl. 22a. Nr. 197 034 vom 23/2. 1907. [30/3. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß durch Kupplung von *α-Naphthylaminsulfosäuren* und Derivaten derselben mit *1-Amino-7-naphthol* in alkal. Lsg. Monoazofarbstoffe erhalten werden, die sich überraschenderweise als außerordentlich wertvolle Prodd. erwiesen. Mit der Fähigkeit, auf Wolle aus saurem Bade sehr gut deckende braune bis tiefschwarze Nuancen zu liefern, verbinden sie die wertvolle Eigenschaft, vorzüglich zu egalisieren, gegen andauerndes Kochen in stark saurer Flotte, wie es in vielen Fällen für den Färber Erfordernis ist, beständig zu sein u. weiße Baumwolleffekte nicht anzufärben. Ersetzt man das *1-Amino-7-naphthol* durch seine in der Aminogruppe alkylierten Derivate, wie *Äthyl- oder Benzyl-1-amino-7-naphthol*, die leicht durch Erhitzen einer wss. Suspension oder alkoholischen Lsg. der freien Aminonaphtholbase mit Halogenalkylen, bezw. Dialkylsulfat bei Ggw. eines säurebindenden Mittels, wie Natriumacetat, Bicarbonat oder Soda etc., erhältlich sind u. in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Prodd. darstellen, so erhält man blauere Nuancen.

Kl. 22a. Nr. 197 035 vom 17/4. 1907. [1/4. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung blauer Monoazofarbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man in wesentlich einfacherer Weise als nach Pat. 135 015 (vgl. C. 1902. II. 1230) zu den in diesem Pat. nicht beschriebenen dialkylierten Monoazofarbstoffen gelangt, wenn man die Diazoverbb. der bisher unbekanntenen *p-Amino-m-chlordialkylaniline* mit *Chromotropsäure* kuppelt. Die erwähnten neuen Basen werden leicht erhalten, indem man die *Nitrosoverbb. der m-Chlordialkylaniline* mit Zinkstaub u. Salzsäure reduziert. Das *p-Amino-m-chlordimethylanilin* bildet weiße Krystalle, die sich an der Luft bald grau färben. F. 42°, Kp₁₅. 158°. Es ist wl. in W. und ll. in SS. u. organischen Lösungsmitteln. Das *p-Amino-m-chlordiäthylanilin* ist eine wasserhelle Fl., die beim Stehen braun wird. Kp₁₆₀. 285°. Es ist wl. in W., ll. in SS. und organischen Lösungsmitteln.

Kl. 22a. Nr. 197 036 vom 22/5. 1907. [30/3. 1908].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung nachchromisierbarer o-Oxydisazofarbstoffe*. Das Verf. beruht auf der

Beobachtung, daß bei der Einw. von Natrium- oder besser von Kaliumbicarbonat auf *m*-Nitro-*p*-diazoozobenzol-*p*¹-sulfosäure bei Ggw. einer möglichst geringen Wassermenge die Umwandlung in ein Nitrosamin nicht mehr wie beim Erhitzen mit Ammoniak nach Pat. 61571 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. R. 533) stattfindet, dafür aber eine andere Rk. eintritt, indem unter Abspaltung von salpetriger Säure sich das Alkalisalz der *m*-Oxy-*p*-diazoozobenzol-*p*¹-sulfosäure bildet. Durch Kombination dieses ersten Vertreters der bis dahin noch unbekanntes Klasse von in Orthostellung zur Diazogruppe hydroxylierten *p*-Diazoozoverbb. mit leicht kuppelnden Chromogenen gelangt man nun zu einer neuen Reihe höchst wertvoller, chromierbarer *o*-Oxydisazofarbstoffe, die neben guter Egalisierungsfähigkeit sich infolge der zwei in ihnen enthaltenen paraständigen Azogruppen durch eine außerordentliche Farbstärke auszeichnen. Die nachchromierten, von braunrot bis grün variierenden Färbungen dieser Farbstoffe auf Wolle erweisen sich zudem als äußerst lichtecht und entsprechen auch bezüglich Walk- und Potttingechtheit allen Anforderungen.

Kl. 22c. Nr. 197037 vom 17/1. 1907. [30/3. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich solche Halogen-substitutionsprodukte des α -Naphthols und des α -Naphthochinons, welche wie z. B. 2,3-Dichlor- α -naphthochinon u. das 2,4-Dibrom- α -naphthol einen der Substituenten in Orthostellung zum Sauerstoff enthalten, mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen (in molekularer oder bimolekularer Menge) sehr leicht zu Küpenfarbstoffen kondensieren lassen. Die Kondensation kann sowohl in neutraler als auch in alkal. oder saurer Lsg. vorgenommen werden. Die dabei entstehenden Kondensationsprodd. werden durch Reduktionsmittel sehr leicht in die zugehörige Leukoverb. übergeführt, aus deren Lsg. sich bei Zutritt von Luft der Farbstoff wieder zurückbildet.

Kl. 29b. Nr. 197086 vom 29/3. 1907. [1/4. 1908].

J. P. Bemberg, A.-G., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Reinigung von Rohviscose*. Dieses Verf. zur Reinigung von Rohviscose mit einer überschüssigen Lsg. von schwefeliger S. oder Bisulfit ohne vorherige Auflösung der Rohviscose ist dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Rohviscose mit dem Reinigungsmittel so lange fortgesetzt wird, bis die Viscose zusammenschumpft und hart wird, worauf sie durch Abpressen u. Waschen von den Verunreinigungen befreit werden kann. Das so erhaltene, in schwacher Natronlauge lösliche Prod. ist sehr haltbar.

Kl. 32b. Nr. 196992 vom 19/7. 1907. [4/4. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178520 vom 26/7. 1905; vgl. frühere Zus.-Patente Nr. 186061 u. Nr. 186830; C. 1907. II. 1818.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zum Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände*. Das Verf. des Haupt- und der beiden früheren Zusatzpatente wird nun dadurch verbessert, daß man der Paste durch Zusatz zur quecksilberhaltigen Mischung vor, während oder nach der Abscheidung des Quecksilbers oder des Amalgams einen Gehalt an l. Kolloidstoffen, besonders an Klebstoff wie Gummi arabicum, Dextrin, Pflanzenschleim, auch Eiweißlag. gibt, diese Paste aufträgt und dann erst die Klebstoffe etc. durch Auswässern entfernt. Die Ausführung des Verf. kann auch unter Benutzung von Pasten geschehen, bei denen man das Quecksilber oder Amalgam auf mechanischem Wege durch Verreiben, Zerschütteln, elektrisches Zerstäuben in feine Verteilung bringt und vor, während oder nach der Verteilung die vorgenannten Klebstoffe hinzusetzt.