

7. 52/1908

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I.

Nr. 13.

1. April.

Apparate.

H. Rebenstorff, *Grundbrettchen für Standzylinder*. Hohe Gefäße, deren Boden verbreitert ist, wie Standzylinder, Trockentürme etc., kann man dadurch vor dem Umgeworfenwerden sichern, daß man sie auf einem quadratischen Brettchen mittels Drahtschlingen um ihren Bodenwulst befestigt. Oben zeigt das Holzstück nur vier Bohrlöcher, durch welche Schlingen aus weichem Draht herausragen, die sich kreuzen. Die Unterseite des Brettes ist in der Mitte rechteckig vertieft, so daß die Enden der Drahtschlingen beim Hinstellen des Ganzen nicht die Tischplatte berühren. — Besonders eignet sich dieser App. für den *Gasmeßzylinder* mit im Bodentubus drehbarem Abflußrohr. Zu seiner früheren Beschreibung dieser Meßvorrichtung (Chem.-Ztg. 30. 486; C. 1906. II. 482) fügt Vf. noch hinzu, daß das Abflußrohr an den größeren Formen der Zylinder am besten zur größeren Hälfte aus etwas engerem Rohre hergestellt wird. Meßzylinder und Grundbrettchen sind zu beziehen von M. KOHL, Chemnitz, Dr. H. GÖCKEL, Berlin NW., GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 32. 177. 19/2. Dresden.)
HEIDUSCHKA.

Hans Rubricius, *Neues Brennerstativ*. An einem Dreifußgestell, mit in der Mitte des Dreifußes eingesetztem, seitlichem Schlauchansatz, ist einerseits die Brennröhre an einer in dem Dreifuß eingeschraubten kurzen Stange befestigt, andererseits ist in ein Fußende des Stativs die den Koch-, den Glühung und die Becherglasklammer tragende, 400 mm lange Stativstange eingeschraubt. Diesen App. liefert W. J. ROHRBECK'S Nachf., Wien I, Kärntnerstr. 59. (Chem.-Ztg. 32. 177. 19/2.)
HEIDUSCHKA.

B. Pfyl u. B. Linne, *Über einen neuen Druckzylinder*. Der schon nach Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel im C. 1905. II. 989 beschriebene Druckzylinder (Autoklav) ist von M. SENDTNER, München, Schillerstr. 22 zu beziehen. (Chem.-Ztg. 32. 205. 26/2. Berlin.)
BLOCH.

A. Lentz, *Eine Schüttelmaschine*. Die von SCKWORZOW (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 1947; C. 1907. II. 2013) beschriebene Schüttelmaschine wird vom Vf. seit längerer Zeit fabriziert. (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2173. 13/12. [28/11.] 1907. Berlin N.)
HÖHN.

L. Ubbelohde, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation*, mit einer Erwiderung an HERMANN REIFF-Wetzlar. Der MAC LEODSche App. hat den Mangel, daß sich sein Inhalt nicht schnell genug mit dem des Destillationsapp. ausgleicht. Der Gesamtdruck von Gas und Dampf gleicht sich zwar rasch aus, nicht aber das sich ändernde Verhältnis beider Partialdrucke. Zur Beseitigung dieses Fehlers richtet Vf. seinen App. (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 754; C. 1906. II. 191) so ein, daß man das Gas-Dampfgemisch mit der Pumpe durch den Mac Leod hindurchsaugen kann.

Aus der Erwiderung an REIFF (*Ztschr. f. angew. Ch.* 20. 1894; C. 1907. II. 1885) ist bezüglich der „BOYLE-MARIOTTESchen Kontrolle“ hervorzuheben, daß die Kompressionswärme stark verd. Gase minimal ist und vernachlässigt werden kann. Die durch Kondensation von Dämpfen frei werdende Wärme wird schnell abgeleitet. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 20. 2172—73. 13/12. [15/11.] 1907. Karlsruhe.) HÖHN.

Herm. J. Reiff, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.* (Vgl. vorst. Ref.) Polemik gegen UBBELOHDE bezüglich der Verwendbarkeit des Mac Leod etc. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 21. 153—54. 24/1. 1908. [11/12. 1907.] Wetzlar.) HÖHN.

L. Ubbelohde, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.* (Vgl. die vorst. Ref.) Erwiderung an REIFF. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 21. 154. 14/1. Karlsruhe. Techn. Hochsch.) HÖHN.

Hartmann, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.* (Vgl. die vorst. Ref.) Die Verss. des Vfs. mit einem Gemisch von Luft und Wasserdampf bei ca. 20 mm Druck bestätigen die Zweckmäßigkeit der UBBELOHDESchen Anordnung, bei der die Gase und Dämpfe zeitweilig durch den Mac Leod gesaugt werden. Die von REIFF verteidigte Druckmesserart wies falsche Angaben auf. (*Ztschr. f. angew. Ch.* 21. 439. 6/3. [30/1.] HÖHN.

F. Fischer, *Filtriervorrichtung und Schnellensur.* Die von SHIMER beschriebene (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 27. 287; C. 1905. I. 1185; *Chem. Eng.* 6. 197) Filtriervorrichtung ist im Laboratorium des Vfs. schon seit 2 Jahren in Gebrauch, Vf. beansprucht daher die Priorität. — Ferner bemerkt Vf., daß in seinem Laboratorium ähnliche App., wie sie SCHUBERT (S. 321) angibt, seit ca. 3 Jahren gebraucht werden. Dieselben sind auf bestimmte Maße geeicht und oben mit einem Ventil versehen, um das Überlaufen zu verhindern (vgl. Fig. 30). Die App. haben sich vorzüglich bewährt. (*Chem.-Ztg.* 32. 179. 19/2. [5/2.] Bruckhausen. Rhein. Gewerkschaft Deutscher Kaiser.) HEIDUSCHKA.

H. Wislicenus, *Filtrierapparat.* (Schematische Darst. des zusammengesetzten App. siehe Fig. 31.) Das *Filterelement* ist ein in der unteren geschlossenen Hälfte vielfach durchbohrtes Röhrchen aus Glas oder Porzellan (im letzteren Falle in der Oberfläche mit Längsrinnen, die die übereinanderstehenden Löcher verbinden). Der durchlochte, ev. auch geriefte Teil des Röhrchens wird mit einem etwas breiteren angefeuchteten Streifen Filtrierpapier eng anliegend umwickelt. Dann werden Kautschukringe *K* bis nahe zu den Lochungen über die noch feuchten Papierränder zur Sicherung des dichten Abschlusses gewälzt. Je nach Art des Filtrierpapiers und der Anzahl der aufgerollten Schichten läßt sich die Filterwrkg. beliebig verstärken oder mindern. Am oberen offenen Ende wird das Rohr mittels doppelt durchbohrten Kautschukstopfens abgeschlossen, dessen Bohrungen ein Ansaugeröhrchen *A* und ein Lufteinlaßröhrchen *E* tragen; letzteres wird durch Schlauchstücke und Quetsch- oder Glashahn während der Filtration geschlossen. Dieses Filterelement wird zum Saugfiltrieren in der Kälte einfach in ein enges Zylindergefäß *Z* eingehängt. Eine Vervielfältigung des Filterelements läßt sich durch Einsetzen eines kleinen in ein größeres leicht ausführen, wobei zwischen die beiden Papierfilter auch ein beliebiges Filtriermaterial (Kohlepulver etc.) eingeschaltet werden kann. In diesem Falle wird das äußere Rohr unten mit einer Einfüllöffnung versehen und zur Filtration mit einem zweiten Kautschukstopfen verschlossen.

Das Zylindergefäß wird aus einem in bekannter Weise angeschalteten Vorrats-

gefäße *L* stets auf konstantes Niveau gefüllt erhalten. Soll bei verminderter Temperatur filtriert werden, so wird das Zylindergefäß in ein Kühlbad eingesetzt, für das Warmfiltrieren in ein Wasserbad. — Der von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin zu beziehende App. hat sich auch bei der Analyse schleimiger, kolloidaler Pflanzen- und Tiersäfte (z. B. bei *Pflanzenextraktanalysen*) bestens bewährt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 89—93. 15/2. Tharandt bei Dresden.) VOLLAND.



Fig. 30.

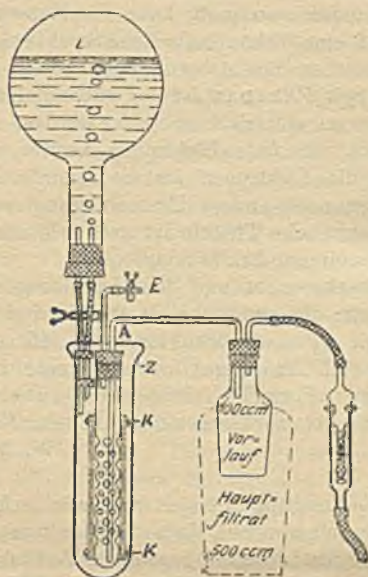


Fig. 31.

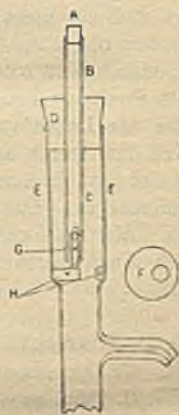


Fig. 32.

T. S. Patterson, *Eine einfache Modifikation von Viktor Meyers Dampfdichtebestimmungsapparat*. Die Fig. 32 zeigt den oberen Teil eines gewöhnlichen V. MEYERschen App. Man bohrt in eine ca. $\frac{1}{2}$ cm dicke Korkscheibe *F*, die genau in den erweiterten Teil *E* des Gefäßes paßt, ein kleines Loch von ca. $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser u. setzt diese Scheibe fest bei *H* ein. Das offene Ende von *E* wird mit einem Gummistopfen *D* verschlossen, durch den man in schräger Richtung eine Glasröhre *B C* führt. Letztere wird gleichfalls mit einem kleinen Gummistopfen verschlossen. Hat man nun bei Ausführung einer Dampfdichtebest. den App. so lange erwärmt, bis keine Luftblasen mehr entweichen, so öffnet man den Stopfen *A*, bringt das kleine HOFMANNsche Röhrchen *G* mit der zu untersuchenden Substanz in die in der Figur ersichtliche Lage und verschließt die Röhre. Bringt man jetzt die untere Öffnung von *B C* durch einfache Handbewegung über die Durchlochung des Korkes *F*, so fällt das Röhrchen in den unteren Teil des App. Ein vorzeitiges Auslaufen des Röhrchens wird bei diesem Verf. vermieden. (Chem. News 97. 73. 14/2. Glasgow. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Krische, *Die Elemente*. Zusammenfassende Schilderung über die Entwicklung des Begriffes Element. (Chem. Ztschr. 6. 293—95. 15/10. 1907.) BLOCH.

Hugh Ramage, *Die Entwicklung und Umwandlung der Elemente*. Die Ansichten von A. C. u. A. E. JESSUP (S. 699) sind im wesentlichen schon früher vom Vf. ausgesprochen worden. (Proc. Royal Soc. London 70. 1; C. 1902. I. 1394.) (Philos. Magazine [6] 15. 396. März. [31/1.] CARROW HILL. Norwich.) SACKUR.

J. Larmor, *Die physikalische Seite der Atomtheorie*. Da physikalische Tatsachen den Äther als Träger der sogenannten Fernwirkungen fordern und der Äther auch in der Materie vorhanden sein muß, kann die Materie nicht kontinuierlich aufgebaut sein, sondern muß eine diskontinuierliche Struktur haben. Die Ansichten über den Zusammenhang zwischen dem Äther und den Atomen haben oft gewechselt; sie werden kurz skizziert. Seit FARADAY ist der unbestimmte mechanische Begriff Atom durch einen bestimmteren, elektrischen ersetzt worden, und die Entdeckungen der letzten Zeit haben, seit wir freie Elektronen kennen, unsere Anschauungen geklärt und erweitert. Ob die Elektronen als die alleinigen Uratome anzusehen sind, oder ob man daneben noch andere Uratome annehmen muß, ist noch unentschieden. NEWTONS mechanische Theorie ist nach wie vor die beste Grundlage für alle Spekulationen und weiteren Erklärungen.

Bei der Lehre vom Gleichgewicht und den Reaktionsgeschwindigkeiten spielt der Bau des Atoms nicht mit; die kinetische Gastheorie und die Elektronentheorie haben viel Gemeinsames. Die organische Strukturchemie läßt noch keine dynamische Behandlung zu. Doch scheint eine Strukturformel mehr zu sein als ein bloßes Symbol; die stereochemischen Formeln scheinen bis zu einem gewissen Grade wirklich die Lagerungsart der Atome darzustellen. (Chem. News 97. 109—10. 6/3. [3/3.*]) W. A. ROTHE-Greifswald.

G. D. Hinrichs, *Die genauesten Atomgewichte von sechzehn chemischen Elementen*. Vf. berechnet nach seiner neuen Methode (Moniteur scient. [4] 21. II. 733; C. 1907. II. 1958) aus den in der Literatur gegebenen Versuchsdaten die At.-Geww. folgender Elemente: Wismut, Blei, Quecksilber, Eisen, Tellur, [N], Kalium, [Cl], Brom, Jod, Mangan, Cadmium, Kobalt, Indium, Platin, Didym, Terbium, Radium, und findet, daß auch bei diesen die Abweichungen der so berechneten Atomgewichte von runden (bezw. halben) Zahlen verschwindend gering und offenbar auf Experimentalfehler zurückzuführen sind. Die Wahrscheinlichkeit der Einheit des Stoffes ist nach Vf. dadurch weiter gestiegen (auf 10^{149} : 1 für 28 bisher geprüfte Elemente. (Moniteur scient. [4] 22. I. 155—72. März 1908. [22/10. 1907.]) GROSCHUFF.

A. Hantzsch, *Über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure*. Die Darst. von reinem Monohydrat, also von absol. Schwefelsäure, geschieht, indem man „analytisch reine“, nahezu 100%ig. S., die einen kleinen Überschuß von SO_2 enthält, in einen Gefrierapp. bringt und tropfenweise W. zusetzt, bis das Schmelzpunktsmaximum erreicht ist. Reines Monohydrat schm. bei $10,46^\circ$; äußerst geringe Mengen von Anhydrid, und namentlich von W., erniedrigen diesen F. bedeutend. Die Schwefelsäure vom F.-Maximum ist auch zugleich diejenige, die das Leitfähigkeitsminimum zeigt. Die molekulare Schmelzwärme derselben beträgt nach unveröffentlichten direkten Bestst. KNIETSCHS w 22,82 cal. Nach den unten folgenden kryoskopischen Messungen an unverändert in H_2SO_4 l. Substanzen beträgt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 70,02, woraus sich nach der VAN'T HOFFSchen Formel w 22,94 in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert berechnet.

I. Kryoskopische Messungen werden in einem eigens konstruierten App. unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit vorgenommen. Von anorganischen Stoffen sind sehr viele, namentlich starke Sauerstoffsäuren, Säureanhydride, von or-

ganischen Stoffen namentlich die Paraffine und ihre Halogenderivate, sowie alle Benzolkohlenwasserstoffe nebst ihren Halogenderivaten als solche in k. H_2SO_4 unl. Von den l. Stoffen werden anscheinend unverändert, nämlich mit n. Mol.-Gew. gel., die folgenden: *Tellur*, l. mit tieferer Farbe, Gefrierpunktsdepression n., aber wahrscheinlich doch als Tellurschwefelsäure, $\text{Te}(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$, gelöst. — *Selendioxyd*, ll., Depression normal. — Ferner sind noch undissoziiert, mit n. Mol.-Gew. l.: *Trinitrobenzol*, *Trinitrotoluol*, *Dinitromethan*, *Dinitromesitylen*, *Trinitrophenol*, *Trichloressigsäure*, *Oxalsäure*, *Phthalsäureanhydrid* u. *Dimethylsulfat*. Wahrscheinlich sind aber alle diese Stoffe doch nicht ganz unverändert, sondern in Form lockerer Molekularverbb. in der H_2SO_4 gel. — *Pyroschwefelsäure* gibt in H_2SO_4 gleichfalls ein fast n. Mol.-Gew., ist also auch monomolekular gel. — Für die folgenden Stoffe berechnet sich aus der Gefrierpunktsdepression ein geringeres als das n. Mol.-Gew.: *Wasser* (Gefrierpunkte konz. Schwefelsäuren) gibt in einem Konzentrationsbereich von 0,03—0,19% Depressionen, die konstant einem Mol.-Gew. von ca. 11, also etwa $\frac{2}{3}$ des berechneten, entsprechen. Ganz ähnlich verhalten sich die folgenden Stoffe: *Natriumdisulfat*, *Kaliumdisulfat*, *Ammoniumdisulfat*, *saures Diazoniumsulfat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_4\text{H}$. Gleichfalls unabhängig von der Konzentration ein Mol.-Gew. von etwa $\frac{2}{3}$ des berechneten ergeben: *Tribromanilin*, *Benzamid*, *Cyanursäure-N-trimethylester*, *Cyanursäure-N-triphenylester*, *Cyanursäure*, *Dimethylpyron*, *Methylalkohol* (der Zweidrittelwert zeigt hier, daß mit Schwefelsäure primär zunächst ein Additionsprod. u. dann erst unter W.-Austritt *Methylschwefelsäure* gebildet wird). Ferner *Äthyläther*, *Anthrachinon*, *Essigester* (diese Körper bilden somit in Lsg. dissoziierte saure Sulfate), *Essigsäure*, *Benzoesäure*, *Malonsäure*, *Fumarsäure*, *Isophthalsäure*. Dagegen geben die folgenden Dicarbonsäuren (die Anhydride bilden können), etwa die doppelte der n. Depression (halbes Mol.-Gew.): *Bernsteinsäure*, *Maleinsäure* und *Phthalsäure*. — *Dichloressigsäure* verhält sich abweichend, indem sie eine geringere Depression als die obigen SS. hervorruft. Von dreiwertigen Metallen gibt das *saure Sulfat des Bariums* ein konstantes scheinbares Mol.-Gew. von etwa $\frac{1}{3}$ des berechneten, u. ebenso verhalten sich *Hydrazindicarbonsäureester* u. *Harnstoff*. — Abnorm hohe Depressionen (Mol.-Gew. etwa 30% des berechneten) geben auch *Triphenylcarbinol* und *p-Trijodtriphenylcarbinol*, sowie *Paraldehyd*. — Starke anorganische SS. schließlich, wie *Salpetersäure*, geben etwa die doppelte der n. Depression, scheinen also in H_2SO_4 völlig dissoziiert zu sein.

II. Leitvermögen in absol. Schwefelsäure. Reines Monohydrat hat, an platinieren Elektroden gemessen, eine spezifische Leitfähigkeit von κ 0,0097 (an nicht-platinieren Elektroden wurde κ 0,0101 gefunden). Durch die oben zuerst angeführten Stoffe, die in den Lsgg. in H_2SO_4 n. Gefrierpunktsdepressionen geben, wird auch die Leitfähigkeit nicht beeinflusst. Diese Stoffe sind also als Nichtelektrolyte, wenn auch wahrscheinlich als Additionsverbb., in H_2SO_4 gel. Ausnahmen sind das *Tellur*, dessen molekulares Leitvermögen Δ 100 ist, und *Pyroschwefelsäure* Δ etwa 50. Als Elektrolyte werden gelöst: *Wasser*, das molekulare Leitvermögen ist für molekulare Verdünnungen $1/v$ 0,05—0,30 nahezu konstant Δ 71. In diesem wie in allen folgenden Fällen ist die Molekularleitfähigkeit unabhängig von der Verdünnung. Die *sauren Sulfate von Natrium* Δ 61, *Kalium* Δ 65, *Rubidium* Δ 67, *Thallium* Δ 69, *Ammonium* Δ 70. Die Werte für die verschiedenen Alkalisulfate sind also wenig verschieden, scheinen aber mit wachsendem At.-Gew. des Metalls zuzunehmen. Ähnliche, von den Konzentrationen deutlich unabhängige Werte für Δ geben: *Diphenylamin* 58, *Harnstoff* 68, *Dimethylpyron* 55, *Methylalkohol* 70, *Äthyläther* 68, *Metacetaldehyd* 68, *Essigsäure* 65, *Benzoesäure* 70. *Dichloressigsäure* verhält sich auch hier abweichend und zeigt ein geringeres Molekularleitvermögen, nämlich Δ 23,8. Die größte Leitfähigkeit bewirkt *Salpetersäure*,

A 124, die ja auch in wss. Lsg. von allen hier untersuchten Körpern am stärksten dissoziiert ist.

Es verhalten sich also eine Reihe von sehr verschieden konstituierten Stoffen in absol. H_2SO_4 sehr ähnlich, indem sie alle fast konstante Gefrierpunktsdepressionen (alle nahezu $\frac{2}{3}$ des n. Wertes) und konstante, von der Verdünnung unabhängige u. ähnliche Molekularleitfähigkeiten zeigen. Vf. versucht dieses Verhalten dadurch zu erklären, daß er darauf hinweist, daß, da Schwefelsäure in beträchtlicher Konzentration die Ionen H^+ und HSO_4' enthält, z. B. Metallsulfate, die in H_2SO_4 gel. werden, nicht nach: $MeSO_4H = Me^+ + SO_4'' + H^+$, sondern fast nur nach:



dissoziieren werden. Durch diese HSO_4' -Ionen wird die Dissoziation der H_2SO_4 zurückgedrängt, u. das gemessene Mol.-Gew. wird nicht die Hälfte, sondern weniger betragen. Daß die neutralen Sauerstoffverb., wie W., Ä., Pyron etc., in H_2SO_4 dasselbe Verhalten zeigen wie die Metallsulfate, erklärt Vf., indem er annimmt, daß sie in H_2SO_4 durch Verb. mit dem Lösungsmittel als *Oxoniumsalze* gel. sind, die ebenso weitgehend dissoziiert sind wie Alkalisulfate. So nimmt Vf. z. B. in der Lsg. von wenig W. in H_2SO_4 ein *Hydroniumsulfat*, $HSO_4 \cdot H_3O$, an (das Radikal H_3O analog dem Ammonium als *Hydronium* bezeichnet!), das ebenfalls stark dissoziiert sei. Ähnlich wäre in den Lsgg. vom Methylalkohol in H_2SO_4 ein dissoziiertes, hypothetisches *Methylhydroniumsulfat*, $HSO_4'(HO \cdot CH_3 \cdot H)'$, u. in den Lsgg. schwacher organischer SS. acylierte Hydroniumsalze, $(XOH_3) \cdot SO_4H'$, anzunehmen. Daß die molekularen Leitfähigkeiten fast aller untersuchten Substanzen sich nur wenig unterscheiden, scheint dem Vf. darauf hinzudeuten, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen und verschieden beweglichen Kationen in Schwefelsäure gegenüber der Wanderungsgeschwindigkeit des gemeinsamen Anions HSO_4' stark zurücktreten, so daß dieses Anion wahrscheinlich eine abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 257—312. 3/12. 1907.) BRILL.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel*. X. Teil. *Lösende Kraft und Dielektrizitätskonstante* (cf. Ztschr. f. physik. Ch. 60. 87; C. 1907. II. 1888). Der Vf. hat schon früher gefunden, daß zwischen Lösungs- und Dissoziationsvermögen eines Solvens ein angenäherter Parallelismus besteht (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 683; C. 1906. II. 483). Ähnliches ist auch von anderen Forschern gefunden worden. Ferner gehen die Bildungsgeschwindigkeit des vom Vf. untersuchten Salzes und seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln einander parallel. Der Vf. hat neue Löslichkeitsbest. von *Tetraäthylammoniumjodid* und von *Tetrapropylammoniumjodid* bei 25° gemacht und rechnet sie zum besseren Vergleich auf Molekularprocente um. Die für das erste Salz benutzten neuen Lösungsmittel sind A., Isoamylalkohol, Paraldehyd, Nitrobenzol, Benzonitril, Acetophenon, Methylformiat und Brombenzol; die erhaltenen Werte werden mit den früher in anderen Lösungsmitteln gefundenen verglichen. Die Molekularprocente schwanken zwischen 0,0037 u. 3,32 (Brombenzol u. W.). Die Gramme Salz in 100 cem Lsg. schwanken sogar im Verhältnis 1 : 4000.

Beim Vergleich mit den DE. ergibt sich die Schwierigkeit, daß die DE., namentlich bei OH-haltigen Substanzen, mit der Länge der zur Unters. benutzten elektrischen Wellen stark schwankt. Für A. z. B. hat man für unendlich lange Wellen 25,9, für 0,4 cm lange 5,0 gefunden; bei W. liegen die Zahlen zwischen 75 u. 90. Der Vf. wählt die für unendlich lange Wellen bei 20° bestimmten Werte. Es ergibt sich, daß diese DE. (ϵ) der dritten Wurzel der Molekularprocente der gesättigten

Lsgg. proportional sind, und zwar ist $\frac{\epsilon}{\sqrt[3]{\mu}}$ für Tetraäthylammoniumjodid im Mittel

48, für Tetrapropylammoniumjodid im Mittel 23. Diese Beziehung erinnert an die von MALMSTRÖM (Ztschr. f. Elektrochem. 11, 797; C. 1906. I. 3) und E. BAUR (Ztschr. f. Elektrochem. 11, 936; 12, 725; C. 1906. I. 208; II. 1377) abgeleitete, daß sich nach Herst. des Verteilungsgleichgewichts die Kubikwurzeln der Ionen-

konzentrationen in zwei Lösungsmitteln wie deren DE. verhalten: $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\sqrt[3]{C_1}}{\sqrt[3]{C_2}}$.

(Ztschr. f. physik. Ch. 61. 633—39. 31/1. 1908. [30/11. 1907.] Riga. Physikochem. Lab. des Polytechnikums.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Bose und F. Conrat, *Über die Viscositätsanomalien beim Klärungspunkte sogenannter kristallinischer Flüssigkeiten.* Die von SCHENCK, EICHWALD und BÜHNER beobachteten „sprungweisen“ Viscositätsänderungen an „kristallinischen Fll.“ sind kein experimentum crucis für Homogenität oder Inhomogenität (cf. Physikal. Ztschr. 8. 347; C. 1907. II. 120). Die Genauigkeit der diskutierten Verss., namentlich die Temperaturkonstanz ist angezweifelt worden. Neue, völlig isotherme Verss. sollen entscheiden, ob beim Klärungspunkt ein scharfer Sprung oder nur eine Biegung auftritt.

Die Vff. arbeiten in einem Paraffinbad, dessen Temperatur starkes Rühren und ein OSTWALDScher Regulator konstant und homogen erhält; sie verwenden sehr reines *Anisaldazin* (Klärungspunkt 182,8°, später 181,6°). Die Substanz wird unter vollständigem Luftabschluß untersucht. Solange die Substanz in trübflüssigem Zustande ist, geht die Ausflußzeit mit steigender Temperatur durch ein Minimum, dann steigt sie gegen den Klärungspunkt hin in steigendem Maße an, in klarem Zustande nimmt die Ausflußzeit bei Temperatursteigerung wieder ab; die eben geklärte Fl. hat die höchste Ausflußzeit. Von einer isothermen Diskontinuität kann nicht die Rede sein. Die Kurve Temperatur—Ausflußzeit ist nicht $\sqrt{\quad}$ -artig. Auch diese Verss. gestatten noch keine Entscheidung, ob die kristallinischen Fll. als Emulsionen oder als wahre homogene Fll. anzusprechen sind. Doch kann sicher geschlossen werden, daß die *Klärungstemperatur* kein Umwandlungs- oder Schmelzpunkt ist. Trotz einer geringen Änderung der Klärungstemperatur (182,8° in der ersten, 181,6° in der zweiten Versuchsreihe), also einer geringfügigen Zers. bleibt die Kurvenform ganz dieselbe, so daß sie nicht durch eine kleine Verunreinigung bedingt ist. (Physikal. Ztschr. 9. 169—73. 1/3. [Januar.] Danzig-Langfuhr. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Ludewig, *Über die sogenannten elektrolytischen Stromunterbrecher.* Für die elektrolytischen Unterbrecher (WEHNELT'scher Stiftunterbrecher und SIMONScher Lochunterbrecher) gibt es drei Theorien. WEHNELT nimmt an, daß das durch Elektrolyse gebildete Gas dem Strom den Durchgang verschließt. SIMON erklärt die Gasentw. durch Verdampfung infolge JOULE'scher Wärme, u. KLUPATHY sieht die Ursache der Wärmeentw. in dem PELTIERSchen Effekt an der Berührungsstelle Platin-Schwefelsäure. Der Vf. sucht durch eine große Anzahl von Verss. eine Entscheidung zwischen diesen Theorien herbeizuführen. Für den Lochunterbrecher ergibt sich, daß bei genügend hoher Unterbrechungszahl die zu einer Unterbrechung erforderliche Energie C konstant ist u. durch Erhöhung der Temperatur erniedrigt wird. Die von SIMON entwickelten Formeln konnten quantitativ bestätigt werden. Für den Stiftunterbrecher dagegen ist die SIMONSche Theorie nicht anwendbar, da hier offenbar auch eine elektrolytische Gasentw. stattfindet. Die Einseitigkeit des Stiftunterbrechers ist wahrscheinlich durch das Auftreten eines Lichtbogens an der aktiven Kathode zu erklären.

Der zweite Teil der Abhandlung enthält einen Vergleich des Loch- und des Stiftunterbrechers zum Betriebe von Induktionsapp. (Ann. der Physik [4] 25. 467 bis 505. 3/3. [7/1.] Göttingen. Inst. f. angew. Elektrizität.) SACKUR.

Wl. Kistiakowsky, *Zur Methodik der Messung von Elektrodenpotentialen*. Vf. gibt eine Reihe von Vorschriften, die man einhalten muß, um mit Elektroden von unedlen Metallen, wie *Magnesium*, *Zink* und anderen, konstante Potentialwerte zu erhalten. Vor allem muß die Elektrode vollständig in die Lsg. eintauchen und vor der Einw. des atmosphärischen Sauerstoffs geschützt werden. Gleiche Elektroden von Mg, oder Cu in KCN-Lsg., von denen die eine völlig, die andere nur zum Teil von der Lsg. unspült ist, können eine Potentialdifferenz bis zu 0,2 Volt gegeneinander annehmen. Ferner ist es notwendig, die Elektrode in rasche Rotation zu versetzen u. die Oberfläche der Elektrode gut zu polieren. Unter Benutzung dieser Vorsichtsmaßregeln wurden die folgenden Elemente gemessen:

Zn | 1 äq. n. ZnSO₄ | gesätt. ZnSO₄Hg₂SO₃ | Hg = 1,46102 — 0,000632 (*t* — 18) Volt.
Zn | 1 äq. n. ZnSO₄ 0,1-n. KCl(Hg₂Cl₂)Hg = 1,13564 Volt.

Der Temperaturkoeffizient des letzteren Elementes beträgt $1 \cdot 10^{-6}$ Volt pro °. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 113—21. 6/3. [5/2.] St. Petersburg. Polyt. Inst. Physik.-Chem. Lab.) SACKUR.

H. W. Hugo Schellhaas, *Über die anomale anodische Polarisation durch Salpetersäure*. MÜLLER u. SCHELLHAAS hatten gefunden, daß bei der *Elektrolyse von 36%ig. Schwefelsäure* das Anodenpotential durch den Zusatz von Salpetersäure erniedrigt wird (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 270; C. 1907. II. 204). Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden Lsgg. mit wechselndem Gehalt an H₂SO₄ u. HNO₃ an Platinanoden elektrolysiert u. die Ausbeute an gasförmigem Sauerstoff volumetrisch und gleichzeitig das Anodenpotential gegen eine Hilfs elektrode bestimmt. Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Diaphragma getrennt. Bei konstanter Stromdichte (0,05 Amp./qcm) liegt das Anodenpotential in 1-n. HNO₃ höher als in 1-n. H₂SO₄, in konz. SS. ist es jedoch umgekehrt. In Säuregemischen liegen die Potentiale jedoch nicht zwischen den den reinen SS. zukommenden Werten, sondern es gibt bei allen konstanten Gesamtkonzentrationen ein Mischungsverhältnis, bei dem das Anodenpotential ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum stellt sich bei um so kleinerem Gehalt an Salpetersäure ein, je größer die Acidität des Gemisches ist. Beim Erhöhen der Stromdichte steigt das Potential in der Schwefelsäure und sinkt in der Salpetersäure, es reichen immer geringere Mengen Salpetersäure hin, um das Maximum der Polarisation zu erreichen. Je höher das Potential ist, um so größer ist die Ausbeute an aktivem Sauerstoff (*Überschwefelsäure*) in der Lsg. Dies erklärt vielleicht auch, daß die Ausbeute an Persulfat in Ammoniumsulfatlsgg. größer ist als in äquivalenten K- oder Na-Lsgg., da bei den ersteren durch Oxydation Salpetersäure entsteht. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 121—26. 6/3. [6/2.] Inst. für Elektroch. u. Techn. Chem. Techn. Hochschule. Stuttgart.) SACKUR.

K. Schild, *Die magnetischen Eigenschaften elektrolytischer Eisenniederschläge*. Auf Kupferdrahtkathoden wurden aus Ferroammoniumoxalatlg. sehr glatte Eisenniederschläge elektrolytisch erzielt. Mit diesen wurde nach einer magnetometrischen Methode die Permeabilität und Hysteresis des elektrolytischen Eisens untersucht. Die erhaltenen Resultate sind in ausführlichen Tabellen und Kurven mitgeteilt. Ebenso wurde das im magnetischen Feld gewonnene elektrolytische Eisen untersucht. Aus der Veränderung des magnetischen Momentes mit der bei der Ausscheidung wirksamen Feldstärke lassen sich vielleicht Folgerungen über das Wesen

der molekularen Kraftwrkkg. und die inneren Vorgänge bei der *Magnetisierung* ziehen. (Ann. der Physik [4] 25. 586—622. 3/3. [3/1.] Zürich. Eidgen. Physik. Inst.)
SACKUR.

Max Bodenstein und Karl Wolgast, Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Gasen. Verss. über Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasen, die nach der (kinetischen) Durchströmungsmethode ausgeführt wurden, sind bisher immer so berechnet worden, daß man als Reaktionszeit diejenige annahm, die jedes Gasteilchen in der erhitzten Birne zubrachte, u. indem als Konzentration das integrale Mittel zwischen Eintritts- und Austrittskonzentration in Rechnung gesetzt wurde. Vf. machen nun darauf aufmerksam, daß die dieser Berechnungsweise zugrunde liegende Annahme, daß die Konzentration der Gase nur in dem Maße abnähme, wie sie durch den chemischen Vorgang verbraucht werde, meist nicht erfüllt ist. Es muß vielmehr die Durchmischung der Gase in der Birne berücksichtigt werden, und eine einfache mathematische Lösung wird in dem Grenzfall möglich, wenn die Durchmischung soviel rascher erfolgt als die Rk., daß sofort an der Eintrittsstelle (also auch im ganzen Reaktionsraum) dieselbe Konzentration herrscht, wie sie die austretenden Gase haben. Reagiert nur ein Stoff, und ist die absolute Menge desselben A , die des gebildeten Prod. X , die Zeit T , das Volumen der Reaktionsbirne v und V das Volumen, das der Menge $A-X$ unter den Versuchsbedingungen entspricht, so ist:

$$k = \frac{1 \cdot v \cdot X}{T \cdot v \cdot (A - X)} \text{ oder wenn 2 Stoffe oder Moleküle in Betracht kommen: } k = \frac{2 v^2 \cdot X}{T \cdot v \cdot (A - X)^2}$$

Um zu prüfen, inwieweit die Voraussetzung der sehr raschen Durchmischung und die obigen Gleichungen zutreffen, untersuchen die Vf. die bereits von BODENSTEIN statisch (nach der Methode der ruhenden Gase) sorgfältig gemessene B. des *Jodwasserstoffs* (Ztschr. f. physik. Ch. 29. 295; C. 99. II. 331) kinetisch, indem sie mit einer bekannten Menge Joddampf gesättigten Wasserstoff durch eine elektrisch erhitzte Birne und dann durch eine Austrittscapillare in eine Jodkaliumlg. leiten. Es werden so die Bildungsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen 430° (besonders ausführlich), ferner 406 und 440° gemessen und der Umsatz dabei zwischen 5 und 75% variiert. Die Berechnung erfolgt nach den obigen Gleichungen. Die Konstanz von k innerhalb einer Versuchsreihe und zwischen den bei gleicher Temperatur ausgeführten Versuchsreihen ist eine ausgezeichnete. Auch mit den in den früheren statischen Verss. (l. c.) gefundenen Werten für die Geschwindigkeitskonstanten stimmen die erhaltenen k -Werte sehr gut überein, wie nachstehender Vergleich zeigt: für 406° k statisch 0,0668, k nach der Durchströmungsmethode 0,0535; für 430° k 0,250 und 0,225; für 440° k 0,336 u. 0,362. — Hingegen versagt die bisher übliche Berechnungsweise, wo in der Gleichung: $dx/dt = k_1(a-x)(b-x)$ als Konzentration die integralen Mittel zwischen Anfangs- und Endkonzentrationen eingesetzt werden, vollständig, und die daraus abgeleiteten k_1 -Werte fallen mit fortschreitender Rk. stark ab. Offenbar erfolgt die Durchmischung sehr rasch u. läßt ein regelmäßiges Konzentrationsgefälle von der Eintritts- bis zur Austrittsstelle nicht aufkommen.

Bei nicht zu engen Reaktionsräumen u. nicht zu großen Strömungsgeschwindigkeiten wird man also immer statt der alten Berechnungsweise die neue anwenden müssen. Auch für die von JELLINEK (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 299; C. 1906. II. 89) gemessene Geschwindigkeit der Spaltung von *Sticksäure* gibt die neue Berechnungsmethode der Vf. besser übereinstimmende Konstanten, als sie JELLINEK selbst aus seinen Verss. berechnet hat (cf. auch nachstehendes Ref.). (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 422—36. 21/1. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.)
BRILL.

Max Bodenstein und George Dunant, Die Dissoziation des Kohlenoxychlorids. (Vorläufige Mitteilung.) Es wird die B. und die Zers. von *Kohlenoxychlorid*, das Gleichgewicht $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ gemessen. In den Zersetzungsverss. passiert COCl_2 durch eine auf bestimmte Temperatur zwischen 500 und 600° elektrisch erhitze Porzellanbirne mit capillarem Austrittsrohr, u. die austretenden Gase werden analysiert, indem sie durch Jodkaliumlg. streichen, in welcher das freie Chlor als Jod, das Kohlenoxychlorid als die daraus durch hydrolytische Dissoziation gebildete Salzsäure titriert wird. In den Bildungsverss. passiert COCl_2 zunächst eine auf 800° erhitze Birne, in welcher es vollständig zersetzt wird, und dann erst gehen die gebildeten Gase CO und Cl_2 durch die mäßig erhitze Birne u. die Analysiergefäße. Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse der Verss. in denen das Gleichgewicht von beiden Seiten vollständig oder nahezu erreicht wurde, zusammen: Die erste Rubrik gibt die Temperatur in Celsiusgraden, die zweite die Dissoziation in %, die dritte die Gleichgewichtskonstante für Partialdrucke, die vierte und fünfte die aus deren Änderung mit der Temperatur berechneten Wärmetönungen der Rk.:

503°	67%	1,227	19 210	} Mittel für q : 22 880 cal.
553°	80%	0,560	26 550	
603°	91%	0,208		

Die Temperatur, bei der hälftige Spaltung eintritt, ergibt sich durch eine geringe Extrapolation zu 460°. Nimmt man an, daß die Wärmetönung der Rk. 28 700 cal. beträgt (sie ist allerdings nach THOMSEN 28 100, nach BERTHELOT 18 800) so stimmt diese Temperatur genau mit der, die sich nach dem NERNSTschen *Wärmetheorem* für die hälftige Spaltung voraussehen ließ.

Die Messungen erlauben auch Schlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wendet man die von BODENSTEIN und WOLGAST (cf. vorstehendes Ref.) vorgeschlagene Berechnungsweise an, so erhält man für die Bildungsgeschwindigkeit sehr gute Konstanten, und auch die für die Zers. bei 503° gefundenen Werte geben befriedigende Konstanz, wenn man annimmt, daß die Reaktionszeit erst $\frac{1}{2}$ Minute nach dem Eintritt der Gase beginnt (Anwärmungszeit oder Autokatalyse?). In diesem besonderen Fall liefert übrigens auch die frühere übliche Berechnungsmethode ziemlich gute Konstanten, was aber nur auf einer Kompensation der Fehler der alten Methode beruhen dürfte. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 437—46. 21/1. Berlin. Phys.-chem. Inst. der Univ.) BRILL.

James Dewar u. Humphrey Owen Jones, Notiz über die Anwendung tiefer Temperaturen bei einigen chemischen Arbeiten: 1. Verwendung von Holzkohle bei Dampfdichtebestimmungen; 2. Rotation organischer Substanzen. (Vgl. S. 704. 706.) 1. BARKLA und SADLER (Philos. Magazine [6] 14. 408; C. 1907. II. 1390) hatten aus dem Verhalten des Ni gegen sekundäre Röntgenstrahlen geschlossen, daß das Ni ein At.-Gew. von 61,4 haben müßte. Dem stehen aber die Resultate von Bestst. der DD. des *Nickelcarbonyls* (Proc. Royal Soc. London 71. 427; C. 1903. I. 1250) gegenüber, welche nicht dafür sprechen, daß der Wert Ni = 58,7 zu niedrig ist. Vf. wiederholen daher ihre DD.-Bestst. nach einem neuen Verf., bei welchem größere Gasvolumina angewendet werden und die Wägung der Substanz genauer ist. Ein Glasballon von ca. 2 l Inhalt, dessen Größe genau bekannt sein muß, trägt an einem kurzen Hals ein T-Stück, das selbst noch mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen ist. Der eine Arm des T-Stückes führt zu einem Quecksilbermanometer, das als Gefäßmanometer die Einstellung des Quecksilbers auf ein konstantes Niveau zuläßt; der andere Arm ist durch einen Hahn verschließbar, hat jenseits desselben zwei Abzweigungen und ist am offenen Ende mittels Gummischlauch mit einem mit Holzkohle gefüllten u. durch Hahn verschließbaren Glasgefäß verbunden.

An der ersten Verzweigung ist ebenfalls ein Holzkohlegefäß angeschmolzen, von dessen Ansatzrohr eine Verb. mit einer FLEUSSchen Pumpe abgeht; die zweite Verzweigung trägt ein kleines Holzkohlegefäß und ist ebenfalls durch Hahn verschließbar. Durch das Ansatzrohr des T-Stückes, dessen Hahn anfangs geschlossen ist, wird die gasförmige Substanz eingefüllt. Zunächst werden alle übrigen Hähne geöffnet, die Kohlegefäße mit Brennern erhitzt und der ganze App. mittels der Pumpe evakuiert; nun schm. man die Verb. mit der Pumpe ab, taucht das zweite Holzkohlegefäß in fl. Luft und schließt die Hähne der beiden anderen. Nach mehreren Stunden wird das in Wrkg. gewesene Holzkohlegefäß abgeschmolzen, der Hahn des T-Stückes geschlossen, das abnehmbare Absorptionsgefäß gewogen und wieder angesetzt; der zwischen den beiden Hähnen befindliche Raum wird mit Hilfe des kleinen Holzkohlegefäßes wieder evakuiert. Inzwischen wird das 2 l-Gefäß mit zerstoßenem Eis auf 0° gebracht, durch das Einfüllrohr das Gas bis zum gewünschten Druck eingefüllt, der Druck abgelesen, und nach Öffnung der richtigen Hähne das Gas im gewogenen Absorptionsgefäß mittels fl. Luft kondensiert; aus der Gewichtszunahme folgt die Menge der angewandten Substanz. Vorvers. mit Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und A. gaben Werte, welche mit den theoretischen genügend übereinstimmten; der Durchschnittswert aus drei Messungen mit Nickelcarbonyl liegt dicht bei dem theoretischen Wert, der aus $Ni = 58,3$ berechnet wird.

2. Zur Unters. des *Drehungsvermögens bei tiefen Temperaturen* haben sich die alkoh. Lsgg. von *l-Nicotin* u. *d-Limonen* (bitteres Orangenöl) als geeignet erwiesen. Eine Lsg. von 21,2 g Nicotin in 100 ccm A. bei 20°, D. 0,871, zeigt $\alpha_D^{20} = -30^\circ$, $\alpha_D^{-50} = -28,7^\circ$, $\alpha_D^{-70} = -27,3^\circ$, $\alpha_D^{-90} = -25,3^\circ$, $\alpha_D^{-120} = -22,0^\circ$; eine Lsg. von 20 g Orangenöl in 100 ccm A. bei 15°, D. 0,816, $\alpha_D^{15} = 18,5^\circ$, $\alpha_D^{-85} = 20,5^\circ$, $\alpha_D^{-65} = 22,3^\circ$, $\alpha_D^{-85} = 24,5^\circ$, $\alpha_D^{-95} = 25,5^\circ$. Durch Extrapolation der D. und unter Annahme des weiteren linearen Verlaufes der Temperaturkurve läßt sich $[\alpha]_D^{-273} = \text{ca. } -54^\circ$ für das Nicotin, $[\alpha]_D^{-273} = \text{ca. } 156^\circ$ für das bittere Orangenöl berechnen. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 80. 229—38. 5/3. [6/2.] Cambridge. Univ.)

FRANZ.

Chr. Ries, *Lichtempfindlichkeit des Selens*. Man muß feste Se-Elemente, die bei Beleuchtung ihren Widerstand ändern, und photoelektromotorische unterscheiden. Die Eigenschaften der Elemente ändern sich stark mit der Herstellungsart. Die zuverlässigste Methode ist die folgende: Die Se-Präparate werden im amorphen Zustand hergestellt und durch nochmalige Erwärmung auf 100—217° in den kristallinen Zustand übergeführt. Rasche Abkühlung steigert die Empfindlichkeit; der lichtelektrische Effekt wächst langsam bis zum F., während er bei langsamer Abkühlung bei 200° durch ein Maximum geht. Die Lichtempfindlichkeit ändert sich bei langsamer Abkühlung weniger mit der Zeit. Bei längerer Erwärmung auf 195° nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit bedeutend zu; rasche Abkühlung steigert ihn, aber nicht dauernd; nach etwa 3 Tagen stellen sich bei rasch und langsam gekühlten Elementen konstante Verhältnisse ein. Am besten behandelt man die kristallinisch gewordenen Präparate so, daß man sie langsam auf 185° erhitzt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei der Temperatur erhält und sie dann rasch abkühlt. Der Widerstand ist mit der Stromrichtung etwas verschieden. Das auf höhere Temperatur erwärmte Se besitzt innerhalb gewisser Grenzen einen positiven Temperaturkoeffizienten von konstanter Größe und Lage.

Der Vf. faßt seine Resultate an *galvanischen Selenelementen* (W. oder verd. H_2SO_4 zwischen zwei Selenelektroden) folgendermaßen zusammen: Der Photostrom fließt stets in der Richtung der Lichtstrahlen, d. h. von der beschatteten durch die Fl. zur belichteten Selenelektrode. Polarisierung kann den Photoeffekt ganz bedeutend fördern, aber auch vollständig vernichten. War die belichtete Elektrode mit dem

positiven Pol verbunden, so begünstigt schwächere Polarisierung den Effekt bedeutend, während starke Polarisierung ihn schwächen kann. Bei umgekehrter Schaltung schwächt schon geringere Polarisierung den Effekt, um ihn schließlich zu vernichten. Die Polarisierung ändert also nicht den Sinn, sondern nur die Stärke des photoelektrischen Stromes. (Physikal. Ztschr. 9. 164—69. 1/3. 1908. [31/1. 1907.]

W. A. ROTH-Greifswald.

Joh. Pinnow, *Über die Abschwächung mit Persulfat und nach Farmer*. Bei der Abschwächung nach FARMER — mit Ferricyankalium und Thiosulfat — wird stets von allen Teilen der Platten die gleiche Menge Silber entfernt, weil die Menge des Bodenkörpers auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluß ist. Dagegen soll nach Angaben LÜPPO-CRAMERS (Photogr. Rundschau 21. 160) bei der Abschwächung mit Persulfat die Auflösung des Silbers proportional der jeweilig vorhandenen Menge erfolgen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, da durch die Behandlung mit Persulfat in der Gelatineschicht ein neuer, sulfathaltiger Bodenkörper entsteht, der die Abschwächung offenbar proportional seiner Menge beschleunigt. Zur Erklärung lassen sich mehrere Reaktionsschemata aufstellen, zwischen denen eine einwandfreie Entscheidung noch nicht möglich ist. Jedenfalls ergibt sich die praktische Notwendigkeit, beim Abschwächen mit Persulfat destilliertes W. zu benutzen, da das sonst entstehende Chlorsilber Flecken verursacht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 130—35. März 1908. [21/8. 1907.]

SACKUR.

K. von Wesendonk, *Über das Swansche Spektrum*. Die bisherigen Ansichten über den Träger des SWANSCHEN Spektrens (CO, KW-stoffe, C) werden ausführlich diskutiert. Reichliche Sauerstoffzufuhr in das Leuchtgas hinein begünstigt die Entstehung der SWANSCHEN Banden; ein bindender Schluß über den Spektrumträger läßt sich aber aus diesem Verhalten nicht ziehen. Der Vf. läßt eine KW-stoffhaltige Flamme (carburierten Wasserstoff) in Chlor brennen und beobachtet das Spektrum. Dabei treten die SWANSCHEN Banden sehr lebhaft auf. Das Spektrum scheint also dem *Kohlenstoff* selbst anzugehören. (Physikal. Ztschr. 9. 151—54. 1/3. [5/1.]

W. A. ROTH-Greifswald.

W. H. Julius, *Wellenlängen von Emissions- und Absorptionsspektren im Infraroten*. Der Vf. hat in den Jahren 1887—1891 eine große Zahl von Messungen über Emission und Absorption im Infraroten ausgeführt. Da zu dieser Zeit aber die Dispersionskurve des verwendeten Steinsalzprismas nicht bekannt war, konnte er seine Resultate nicht in absoluten Wellenlängen, sondern nur die direkt beobachteten Galvanometerauschläge mitteilen. Nunmehr ist diese Lücke auszufüllen, da MOLL durch Vergleich der Formeln von LANGLEY und RUBENS die Dispersion des Steinsalzes festgelegt hat (S. 1204). Der Vf. teilt daher seine früheren Ergebnisse noch einmal mit und berechnet die zugehörigen Wellenlängen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 143—50.)

SACKUR.

Henry Becquerel, *Über die Spektren nichtdissoziierter Verbindungen*. Vf. faßt gegenüber DUFOUR (S. 3. 926. 1024) nochmals die Ergebnisse seiner Arbeiten (S. 156. 196. 509. 796. 1024) zusammen u. betont, daß die Erscheinungen, welche die Ggw. positiver Elektronen bewiesen haben, sehr verbreitet sind und Charakteristika des besonderen Zustandes der Materie, der die Modifikationen der Spektren im magnetischen Felde bedingt, zu sein scheinen. Diese von DUFOUR untersuchten Spektren stehen bestimmten Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren, die Vf. früher (Ann. Chim. et Phys. [6] 14. 256) an Krystallen beobachtete, sehr nahe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 257—59. [10/2*])

LÖB.

W. Lohmann, *Der Zeemaneffekt der Heliumlinien* (cf. Physikal. Ztschr. 7. 809;

C. 1907. I. 1011). Bei der Unters. des Heliums im magnetischen Feld hatte sich eine Aufspaltung der Hauptlinien in Triplets ergeben. Der Vf. mißt nochmals in einer etwas anderen Anordnung (Stromfaden in der Röhre parallel den Kraftlinien; Vergleich mehrerer Röhren unter genau denselben Bedingungen). Die Trennung der Linien ist der Feldstärke genau proportional und in der Skala der Schwingungszahlen für alle Linien gleich (4,74). Danach scheint dem Heliumatom der normalste, einfachste Bau unter allen Elementaratomen zuzukommen. Alle Serien haben denselben gemeinsamen Grundtypus des Zeemanphänomens. Die gelbe Heliumlinie hat eine sehr komplexe Struktur. Der Haupttrabant trennt sich im Magnetfeld in ein Sextett, ebenso der Nebentrabant. Die qualitativ gleichen Zerlegungen der gelben Hauptlinien von He, Ne, Kr verhalten sich wahrscheinlich auch quantitativ gleich. (Physikal. Ztschr. 9. 145—48. 1/3. [7/1.] Halle a. S. Physikalisches Inst.)
W. A. ROTHE-Greifswald.

C. Dieterici, *Über die innere Verdampfungswärme*. Die CLAUSIUSsche, thermodynamisch abgeleitete Gleichung für die innere Verdampfungswärme einer Fl. ist mit der Annahme VAN DER WAALS', daß der Kohäsionsdruck $\frac{a}{v^2}$ von der Temperatur unabhängig ist, nicht vereinbar. Dagegen läßt sich aus schon von CLAUSIUS gegebenen kinetischen Anschauungen die Gleichung: $q = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$ ableiten, in der q die innere Verdampfungswärme, v_2 und v_1 die spezifischen Volumina von Dampf und Fl. sind. Die Berechnung der vorliegenden Versuchsdaten zeigt nun, daß nicht diese, sondern eine ähnliche Gleichung, nämlich: $q = c RT \ln \frac{v_2}{v_1}$ gilt. c ist eine Konstante, die für die benutzten normalen Stoffe, nämlich *Isopentan*, *Äthyläther*, *Benzol*, *Kohlensäure*, *Schwefligsäureanhydrid* und selbst bei *Wasser* den gleichen Zahlenwert, etwa 1,7, besitzt. Daraus läßt sich ableiten, daß für alle diese Stoffe im kritischen Zustand die Änderung der Gesamtenergie zur Energie der fortschreitenden Bewegung in einem bestimmten Verhältnis steht. Ferner folgt, daß bei reduzierten Temperaturen die molare Verdampfungswärme aller dieser Stoffe der kritischen Temperatur proportional ist. (Ann. der Physik [4] 25. 569 bis 585. 3/3. [16/1.] Kiel.)
SACKUR.

Julius Stieglitz, *Studien über Katalyse von Iminoäthern*. (Forts. von S. 1025.) In einer früheren Mitteilung war gezeigt worden, daß die Zers. der Iminoäther nach der Gleichung: $RC(:NH)OR' + H_2O = RCOOR' + NH_3$ (1) durch SS. beschleunigt wird, und daß das aus der Verbindung des Iminoesters mit der S. resultierende positive Ion die Geschwindigkeit der Rk. bedingt. Weitere, später ausführlich zu veröffentlichende Verss. haben gezeigt, daß die Zersetzung nach der Gleichung: $RC(:NH)OR' = RCN + HOR'$ (2) durch Basen katalysiert wird, und zwar ebenfalls: nach Maßgabe der Konzentration eines negativen Ions des Iminoäthers, welches durch Salzbildung aus dem Ester und der katalysierenden Base entsteht. Die Iminoäther haben also amphoteren Charakter. Außerdem geht aber auch in reinem W. eine Zers. im Sinne der 2. Gleichung vor sich, zu der die ungespaltenen Estermolekeln teilnehmen. Alle diese drei nebeneinander verlaufenden Rkk. des positiven und negativen Esterions und der neutralen Estermolekel haben ihre spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Das bei der ersten Rk. gebildete Ammoniumsalz übt eine deutliche „Salzwirkung“ aus, gerade so wie auch die Verseifung der gewöhnlichen Ester durch den Zusatz von Neutralsalzen beschleunigt wird.

Bei der Reaktion nach dem Schema 1 entsteht aus einer schwachen Base (dem

Iminoester) eine stärkere Base (Ammoniak). Es ergab sich, daß bei den verschiedenen Estern die Reaktionsgeschwindigkeit meist um so größer ist, je schwächer basisch der Ester ist, wie die folgende Tabelle zeigt, in der K die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Esterions und k die Affinitätskonstante des Esters ist:

Ester	$K \cdot 10^6$	$k \cdot 10^{-9}$
<i>Athylimino-m-nitrobenzoat</i>	3200	1,1
<i>Methyliminobenzoat</i>	577	4,8
<i>Athyliminobenzoat</i>	377	11,0
<i>Isobutyliminobenzoat</i>	350	12,5
<i>Isoamyliminobenzoat</i>	349	16,8
<i>Athylimino-β-naphtholat</i>	251	7,9
<i>Athylimino-p-tolylat</i>	175	19,7

Für die Verseifung der gewöhnlichen und der Iminoester gelten völlig die gleichen Gesetze. (Amer. Chem. Journ. **39**. 166—83. Febr. 1908. [Sept. 1907.] Kent. Chem. Lab. Chicago.) SACKUR.

E. B. Spear, *Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd unter hohen Sauerstoffdrücken*. Vf. beschreibt eine Methode, die es ermöglicht, *Reaktionsgeschwindigkeiten bei hohen Gasdrücken* zu messen. Die Einzelheiten über Apparatur und Arbeitsweise müssen aus der Beschreibung und den Abbildungen des Originals ersehen werden. Verss., die Vf. über die *katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch kolloidale Lösungen von Platin, Palladium, Iridium, Gold u. Silber* ausgeführt hat, haben gezeigt, daß der Zersetzungsverlauf nicht merkbar beeinflußt wird, wenn der Sauerstoffdruck über dem Reaktionsgemisch von 1—200 Atm. gesteigert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 195—209. Febr. 1908. [9/10. 1907.] Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Anorganische Chemie.

V. Auger, *Über eine neue Art von Verbindungen des Schwefels mit bestimmten Jodiden*. Der Vf. beschreibt eine ganz neue Art von *Additionsverbindungen*, in welchen ein Molekül eines Jodids verbunden ist mit einer bestimmten Anzahl von Molekülen Schwefel S_8 . Die bisher erhaltenen Verb. enthalten für jedes Atom Jod im Jodid ein Molekül S, entsprechen also $RJ_n \cdot nS_8$. Die Darst. geschah mittels Lagg. der Komponenten in CS_2 , welcher ein ausgezeichnetes Lösungsmittel sowohl für S als für Jodide ist. — Organische Jodide. *Jodoform-Schwefel*, $CHJ_3S_8 = HCJ_3 \cdot 3S_8$; dargestellt mit einem geringen Überschuß von S; hellgelbe, bisweilen 1 dm lange Prismen vom F. 93° ; ist an der Luft beständig, färbt sich aber am Licht rot. — *Tetrajäädthylene-Schwefel*, $C_4J_4S_8 = CJ_2 : CJ_2 \cdot 4S_8$; dargestellt mit einem Überschuß des Jodids, da sonst leicht S eingeschlossen wird; große, gelbe Tafeln (neben den Nadeln des Tetrajäädthylens), F. $97-103^\circ$. — Anorganische Jodide. Bisher wurden die Trijodide der Metalle der Stickstoffgruppe untersucht; von diesen vereinigt sich Wismutjodid nicht mit S. — *Arsentrijodid-Schwefel*, $AsJ_3 \cdot 3S_8$; dargestellt mit 5% S im Überschuß; orangegelbe, lange Prismen oder Täfelchen; F. 105° . — *Antimontrijodid-Schwefel*, $SbJ_3 \cdot 3S_8$; dargestellt mit mehr als der vierfachen theoretischen Menge S; lange, feine, lebhaft gelbe Prismen, F. 117° ; zers. sich sofort in Berührung mit CS_2 unter Abscheidung des größten Teiles des SbJ_3 . — *Phosphortrijodid-Schwefel*; bildet sich sehr leicht aus den Komponenten; braunrote, an der Luft sehr veränderliche Prismen. — Die Verb. von Stannojodid

mit S krystallisiert u. schm. bei 100°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 477—79. [2/3.*]) BLOCH.

Arthur Colefax, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfid auf Kaliumtetrathionat in wässriger Lösung.* Wenn Kaliumsulfid u. Kaliumtetrathionat in äquimolekularen Mengen in wss. Lsg. reagieren, ist der Übergang von Sulfid in Thiosulfat und die entsprechende B. von Trithionat nicht vollständig, u. Pentathionat wird nicht immer in der Lsg. gebildet. Wenn die Mengenverhältnisse dieser Körper in der Lösung anfangs $K_2SO_3 : \frac{1}{2}K_2S_2O_8$ oder $K_2SO_3 : 2K_2S_4O_6$ ist, so wird das Sulfid in theoretischer Menge in das Thiosulfat umgewandelt. Ist das Verhältnis $K_2SO_3 : 2K_2S_4O_6$, so wird, wenn das Sulfid vollständig in Thiosulfat umgewandelt ist, in der Lsg. eine beträchtliche Menge Pentathionat gefunden. — Kaliumsulfid und Kaliumtrithionat reagieren nicht in wss. Lsg. Kaliumthiosulfat u. Kaliumtetrathionat reagieren in wss. Lsg. unter B. von Pentathionat, wobei das entstehende Sulfid sofort in Thiosulfat zurückverwandelt wird. Kaliumthiosulfat und Kaliumtrithionat reagieren in wss. Lsg., wenngleich nur in sehr geringem Maße. Kaliumsulfid nimmt aus Kaliumpentathionat in wss. Lsg. rasch S heraus. (Proceedings Chem. Soc. 23. 208. 4/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) BLOCH.

E. Doumer, *Über die Elektrolyse von Lösungen der reinen Chlorwasserstoffsäure.* Bei der Elektrolyse von wss. HCl an Pt-Elektroden tritt an der Anode neben Cl stets O auf. Vf. zieht aus der Tatsache, daß an Ag- und Hg-Anoden, welche Cl binden, die O-Ausbeute steigt, den Schluß, daß auch das Lösungswasser sich primär an der Elektrolyse beteiligt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 329—31. [17/2.*]) LÖB.

A. Leduc, *Über die Atomgewichte des Stickstoffs, des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs.* Vf. erörtert kurz die von der internationalen Kommission festgesetzten Atomgewichte der drei Elemente. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 399—400. [24/2.*]) LÖB.

W. Marshall Watts, *Heliumvakuumpipetten.* SODDY und MACKENZIE fanden, daß beim Öffnen von Heliumpipetten unter Quecksilber der größte Teil des eingeschlossenen Gases durch die Wrkg. des Quecksilbers aus der Oberflächenschicht des Aluminiums in Freiheit gesetzt wurde. Der Vf. brachte in eine unbrauchbar gewordene Röhre etwas Quecksilber, evakuierte u. verschloß sie. Sie zeigte zuerst nur Quecksilberlinien, aber nach kurzer Zeit plötzlich Heliumlinien daneben, und zwar dauernd. Erwärmung steigerte den Glanz der Linien beträchtlich. (Chem. News 97. 95. 21/2. [7/2.] DAVY-FARADAY-Laboratory.) MEUSSER.

Albert Colson, *Über die wesentlich chemischen Ursachen der allotropen Umwandlung des weißen Phosphors in Terpentinöllösung.* Die in seinen früheren (S. 511. 795) Arbeiten untersuchte Umwandlung des weißen P in roten in Terpentinöllsg. hatte Vf. auf die Störung eines labilen Gleichgewichts, das durch eine Art Viscosität oder chemische Reibung bei niedriger Temperatur sich hält, bei höherer aber gestört wird, zurückgeführt. Nunmehr findet er, daß die Umwandlung stets von der B. einer geringen Menge PH_3 begleitet ist, und daß dieser, zu einer Lsg. von weißem P in Terpentinöl gebracht, die Umwandlung erleichtert und beschleunigt. Erhitzt man den erhaltenen roten P trocken im Vakuum, so entwickelt sich ein P-baltiges Gas, während sich etwas fester P_2H gleichzeitig bildet. Aus diesen Vers. folgert Vf., daß die Umwandlung des gel. P keine einfache molekulare Kondensation, sondern das Ergebnis einer Reihe von chemischen Prozessen ist.

Dem entspricht auch, daß in oxydierenden Lösungsmitteln, wie Äthylbenzoat, die Umwandlung des weißen P in roten nicht eintritt. (G. r. d. l'Acad. des sciences 146. 401—3. [24/2.*]) LÖB.

Ernst Cohen und J. Olie, *Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Antimon“*. HÉRARD hat (C. r. d. l'Acad. des sciences 107. 420) durch Erhitzen von Sb im Stickstoffstrom ein graues Pulver erhalten, das er als eine amorphe Modifikation des Antimons beschrieb. Um festzustellen, ob hier wirkliche Allotropie vorliegt, wiederholen die Vff. diese Verss. in sehr sorgfältiger Weise, indem sie namentlich den verwendeten N₂ durch Durchleiten durch KOH, Ferrosulfatlg., konz. H₂SO₄ und Überleiten über rotglühendes Kupfer gründlich von Sauerstoff u. O-N-Verbb. befreien. Der so gereinigte Stickstoff, der beim Durchleiten durch alkal. Indigweißlg. gar keine Blaufärbung hervorrief, wird über das auf Rotglut erhitzte Antimon geleitet. Die Oberfläche des Metalls bleibt spiegelnd, u. es wird kein graues Pulver und keine allotrope Modifikation gebildet. Nur wenn der benutzte Stickstoff unrein ist und O₂ enthält, wird der von HÉRARD beschriebene graue Anflug gebildet, der aber nichts anderes ist als die stark mit Antimontrioxyd verunreinigte, gewöhnliche, bekannte Modifikation des Antimons. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 588—95. 31/1. 1908 [Okt. 1907.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) BRILL.

Ernst Cohen und J. Olie, *Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Wismut“*. In gleicher Weise wie für das Antimon (cf. vorstehendes Ref.) wird auch für Wismut nachgewiesen, daß die von HÉRARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 108. 293) beschriebene angebliche „amorphe Modifikation des Wismuts“ nur beim Erhitzen in sauerstoffhaltigem Stickstoff entsteht und keine allotrope Modifikation, sondern ein Gemisch von Bi und Bi₂O₃ ist. Beim Erhitzen in völlig O₂-freiem Stickstoff bleibt das Wismut ganz unverändert. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 596—98. 31/1. 1908. [Okt. 1907.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) BRILL.

Michael Harry Godby, *Über die Isomerie der Doppelsulfite von Natrium und Kalium*. Neutralisiert man Kaliumdisulfid mit NaOH oder Natriumdisulfid mit KOH, so entstehen zwei farblose Lsgg., aus denen sich opake, fettige Krystalle erhalten lassen. Diese sind bisweilen verschieden im Gehalt an Krystallwasser u. enthalten die Metalle in ungleichen atomaren Verhältnissen, im allgemeinen etwa 60 Atome Na auf 40 Atome K. Mit Äthyljodid bei 130—140° erhitzt, geben sie ein Salz, das aus sd. A. krystallisiert und Äthyl, K, J u. SO₃ enthält. In jedem Falle sind bei diesem Salz auf etwa 76 Atome K 24 Atome Na vorhanden. — Beim Füllen des Doppelsulfits aus der Lsg. mit A. wurden pulverige, weiße Krystalle erhalten, die fast genau die für KNaSO₃ erforderliche Zus. hatten. Wurden diese Krystalle mit Äthyljodid wie zuvor erhitzt und das Reaktionsprod. mit sd. A. extrahiert, so entstand ein weißes, feinkrystallinisches Salz (krystallisiert aus sd. A.). Dieses Salz enthielt, ob aus KHSO₃ u. NaOH oder aus NaHSO₃ u. KOH hergestellt, Na, K, Äthyl, SO₃ u. Jod in gleichen Verhältnissen u. schien ähnlich dem SCHWICKERschen Salz (4KC₂H₅SO₃)NaJ, enthielt aber 28 Atome Na auf 72 Atome K, statt 20 auf 80. — Es ist also kein Anzeichen für die Existenz zweier isomerer Salze KO·SO₃Na u. NaO·SO₃K vorhanden. (Proceedings Chem. Soc. 23. 241—42. 16/11. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) BLOCH.

J. Popovici, *Über die Fluoride des Gadoliniums, Neodyms und Praseodyms*. Eine konz., wss. Gadoliniumsulfatlg. gibt mit HF einen farblosen, gelatinösen Nd., der auf dem Wasserbade in ein körniges Pulver übergeht. Gadoliniumfluorid, GdF₃, ist wl. in h. HF; unl. in W. Für die Analyse wird mit H₂SO₄ abgeraucht u. das

Sulfat durch starkes Glühen mit wenig NH_4NO_3 in das Oxyd, Gd_2O_3 , übergeführt. Dasselbe ist in der Kälte beständig gegen SS.; beim Erwärmen erfolgt vollständige Lag. — Die *Fluoride des Neodyms und Praseodyms* lassen sich in ähnlicher Weise gewinnen und analysieren. NdF_3 , ein schwach lila gefärbtes Pulver, liefert beim Glühen mit NH_4NO_3 das höhere Oxyd Nd_2O_5 , welches weiße Farbe besitzt. Das Praseodymfluorid bildet gelbliche, glänzende Krystalle. Da das Präparat Spuren Samarium enthielt, fielen die Werte etwas höher aus; doch dürfte ihm eine ähnliche Formel wie dem Neodymfluorid zukommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 634 bis 635. 7/3. [24/2.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Albert Colson, *Über die grünen Sulfate des Chroms*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner zahlreichen Arbeiten über diesen Gegenstand zusammen (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1024; 142. 402; 144. 79. 325. 637 u. 1021, ferner Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 438; C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 250 und Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 889; C. 1906. I. 217 und 984; 1907. I. 79. 206. 1012 und 1456; II. 376. 1310 und 1675): Die grünen *Chromsulfate* entsprechen in den Lösungen drei Typen, die sich durch die Anzahl der versteckten SO_4 -Radikale, die durch BaCl_2 nicht gefällt werden, unterscheiden. Für jedes eintretende Molekül W. geht eines der „versteckten“ Radikale in den ionisierten Zustand über. Vf. beschreibt I. die folgenden normalen Formen: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$, dann $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ und das violette $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$. Jeder dieser Formen entsprechen eine Anzahl von Isomeren, sowie saure Salze, wie $(\text{OH})_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$. II. Kondensierte Sulfate. Wenn man die Lsgg. der n. Salze erwärmt, so wandeln sie sich bei 80° , schneller bei 100° in derselben Weise, wie es RECOURA für das violette Sulfat beschrieben hat, um: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$. Das schließliche Penta-sulfat scheint mit dem normalen ersten Sulfat identisch zu sein, doch entsprechen zweifellos auch der Form $\text{Cr}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 + m\text{H}_2\text{O}$ eine Anzahl von Isomeren. — III. Polymere Formen. Wenn man die Lsgg. der grünen n. Sulfate ganz eindampft, so sind die festen Sulfate, die man erhält, polymerisiert. Diese polymerisierten Sulfate bestehen in Lsg. bei gleicher Temperatur und Konzentration in zwei verschiedenen Zuständen, wovon der eine stabilere genau identisch zu sein scheint mit den Lsgg. der normalen Sulfate (I.). Alle diese Resultate wurden hauptsächlich durch kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen erhalten. Es scheint aber, daß der Grad der Ionisation in diesen Fällen die Gefrierpunktserniedrigung nicht beeinflusst. (Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 433—67. Dez. 1907.) BRILL.

Hugo Ditz, *Über die direkte Metallabscheidung aus Eisenmono- und -disulfid (Pyrit) mittels Aluminiumpulver und die wahrscheinliche Bildung eines Aluminiumdoppelsulfids von der Formel $\text{Al}_2\text{S}_5 \cdot \text{FeS}$* . Die aus den durchgeführten Verss. — Einzelheiten siehe Original — zu ziehenden Schlüsse sind: Sowohl beim Pyrit, als auch beim Eisenmonosulfid, gelangen, wenn dieselben mit Al in Rk. gebracht werden, nur ein Teil des Eisens, u. zwar beim FeS_2 die Hälfte, beim FeS $\frac{3}{4}$ zur Abscheidung; der Rest findet sich als FeS , wahrscheinlich in Verb. mit dem gebildeten Al_2S_5 als $\text{Al}_2\text{S}_5 \cdot \text{FeS}$ in der Schlacke. Bei sehr großem Al-Überschuß ist die Entschwefelung des zur Abscheidung gelangenden Metalles eine sehr weitgehende. Zunächst wird hauptsächlich nur das Eisen entschwefelt und erst, wenn die maximale Menge desselben entschwefelt ist, wird das Kupfer aus seiner Schwefelverb. abgeschieden. Die Größe der Metallabscheidungen scheint außer von der bezogenen Löslichkeit des Al im Fe auch von der Qualität des Al abzuhängen. Beim Erhitzen der Verb. $\text{Al}_2\text{S}_5 \cdot \text{FeS}$ mit W. scheint nicht nur das Al_2S_5 in $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ u. H_2S , sondern auch das FeS zum größten Teile zers. zu werden. FeS selbst scheint beim Erhitzen mit W. unter H_2S -Entw. zers. zu werden. Wie nach FONZES-DIACON

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 36; C. 1907. I. 1012) Al_2S_3 , dürfte sich auch die bei der Zers. des Pyrits mit Al erhaltene, billigere Schlacke zur *Darst. von Schwefelwasserstoff* verwenden lassen, doch ist der Pyrit fast immer arsenhaltig. (Metallurgie 4. 786—92. Brünn. Chem.-Techn. Lab. der Deutschen Techn. Hochschule.)

BLOCH.

P. Pascal, *Über einige komplexe Eisensalze, in denen das Eisen maskiert ist.* Die Löslichkeit von frisch gefälltem *Ferripyrophosphat* in einer *Natriumpyrophosphatlg.* ist unabhängig von der Temperatur und der Konzentration des Na-Salzes; die gesättigte Lsg. enthält die beiden Bestandteile im Verhältnis von $Fe_3(P_2O_7)_3 : 3Na_4P_2O_7$. In dieser Lsg. ist das Fe maskiert, mit Ausnahme gegen Reduktionsmittel, wie Oxalsäure und Schwefelammon. Dieses Verhalten der Lsg. erklärt Vf. mit der Ggw. eines neuen komplexen Salzes, $Fe_3(P_2O_7)_3Na_6$, für welches er die Bezeichnung „*Ferripyrophosphat*“ zu reservieren vorschlägt. — Sättigt man eine 15%ig., höchstens 30° w. Natriumpyrophosphatlg. mit Ferripyrophosphat, so erhält man im Laufe einiger Tage einen blaßvioletten, mikrokristallinischen Nd. des Na-Salzes, $Fe_3(P_2O_7)_3Na_6 \cdot 9H_2O$. Ausbeute gering; Zusatz von etwas NaCl u. Essigsäure verbessert die Ausbeute, ruft aber eine geringe Verunreinigung mit überschüssigem Fe hervor. Durch doppelte Umsetzung erhält man u. a. das Ag-Salz, $Fe_3(P_2O_7)_3Ag_6 \cdot 4H_2O$, grünlichgelber Nd., der bei 100° gelb wird, ohne in Phosphat überzugehen, u. das Cu-Salz, $Fe_3(P_2O_7)_3Cu_6 \cdot 12H_2O$, blaugrüner, in trockenem Zustande grüner Nd. — Essigsäure in mäßigem Überschuß koaguliert die Natriumferripyrophosphatlg.; das gut gewaschene Koagulum zeigt alle Eigenschaften einer S., enthält aber noch 3—4% Na, die nicht zu entfernen sind. — Erhitzt man Ferripyrophosphat 12 Stunden mit $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes an sirupöser Pyrophosphorsäure, gel. in Aceton, auf 50°, so erhält man nach dem Auswaschen einen weißen Körper von der Zus. $Fe_3(P_2O_7)_3H_6 \cdot 7H_2O$, der sich bei Rotglut in Metaphosphat verwandelt, in stark verd. wss. Lsg. bei Abwesenheit von Mineralsäuren die Rkk. der Eisensalze nur in schwachem Maße gibt u. durch die Alkalien u. Alkalicarbonate ohne Zers. unter B. eines Ferripyrophosphats gelöst wird.

Auf analoge Weise erhält man das *Ferropyrophosphat*, $Fe_3(P_2O_7)_3Na_3$, die Ferri- u. Ferrometaphosphate, $Fe(PO_3)_3Na_4$, bezw. $Fe(PO_3)_3Na_3$ und die entsprechenden Co-, Cr- und Ni-Salze. Die komplexe Natur der Salze nimmt vom Pyro- zum Metaphosphat ab, die Beständigkeit ist am größten bei den Fe-, am geringsten bei den Co- u. Ni-Salzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 231—33. [3/2.*].) DÜSTERB.

F. K. Cameron und W. O. Robinson, *Ferrichloride.* In Ergänzung der bekannten Untersuchungen von ROOZEBOOM u. SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 10. 477) über die Löslichkeit von Fe_2O_3 in wss. Lsgg. von HCl verlängern die Vf. die Isotherme des Systems Fe_2O_3, HCl, H_2O bei 25° auf denjenigen Teil, wo Ferrioxyd im Überschuß vorhanden ist. Wss. Lsgg. verschiedener Konzentration von Fe_2Cl_6 werden mit einem Überschuß von frisch gefälltem Ferrihydroxyd bei 25° 3 Monate lang geschüttelt und die Konzentrationen von Fe_2O_3 und von HCl in der Lsg. bestimmt. Die Resultate sind mit denen ROOZEBOOMS für diese Temperatur in einer vollständigen Isotherme des ternären Systems Fe_2O_3, HCl, H_2O für 25° zusammengefaßt. Es ergibt sich, daß bei 25° kein definiertes basisches Chlorid beständig ist; die feste Phase ist in dem untersuchten Bereich von variabler Zus. und besteht aus einer Reihe von festen Lsgg. von Ferrioxyd, HCl und W. (Journ. of Physical Chem. 11. 690—94. Dezember 1907. Washington, U.S.A. Dep. of Agriculture. Bödenlab.)

BRILL.

G. Malfitano u. L. Michel, *Über die Hydrolyse des Ferrichlorids.* Wirkung der Valenz negativer Ionen. (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 185; C. 1907.

II. 1390; ferner S. 606.) Mit steigender Valenz der Anionen wächst ihre fällende Wrkg. auf kolloidale Fe-Lsgg.; je höher die Valenz, desto geringer die zur Fällung erforderliche Menge. Vff. finden die gleiche Regel für die Verhinderung der B. des Kolloids. Sie verfolgen die Erscheinung bei Verwendung von Cl' , NO_3' , $\text{C}_2\text{O}_4''$, SO_4'' , AsO_4''' , PO_4''' wie in den früheren Arbeiten durch Leitfähigkeitsmessungen in $\frac{1}{1000}$ -, $\frac{1}{350}$ -, $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. Vff. nehmen an, daß mit steigender Valenz der Anionen die B. der komplexen Ionen $[\text{Fe}(\text{FeO}_3\text{H}_3)_n]''$ mehr und mehr herabgesetzt wird. Die Entstehung des kolloidalen Hydrats wird durch H_3PO_4 -Zusatz verhindert, wenn das Verhältnis $\text{Fe} : \text{PO}_4$ ist 1 : 6000 bei 18° , 1 : 200 bei 50° , 1 : 16 bei 100° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 338—41. [17/2.*]) Löb.

F. C. Mathers, *Eine Methode zur Trennung von Eisen und Indium*. Die vom Vff. angegebene Methode beruht auf der Abscheidung des Eisens durch Fällung mit Nitroso- β -naphthol. Eine nur wenig Fe enthaltende Lsg. von Indiumchlorid oder -sulfat dampft man auf 20—25 ccm ein, neutralisiert mit NH_3 und versetzt mit einem gleichen Volumen 50%ig. Essigsäure. Das in der Lsg. enthaltene Fe wird dann durch eine Lsg. von Nitroso- β -naphthol in 50%ig. Essigsäure gefällt. Es ist gleichgültig, ob die Lsg. während der Fällung h. oder k. ist, sie muß aber vor dem Filtrieren mehrere Stunden stehen u. beim Filtrieren k. sein. Der Rückstand wird mit 50%ig. Essigsäure und zuletzt mit W. gewaschen. Vor Anwendung dieser Methode muß die Hauptmenge des Fe auf andere Weise entfernt worden sein. Es dürfen nicht mehr als ca. 0,05 g Fe vorhanden sein. Die Abscheidung der Hauptmenge des Fe geschieht am besten elektrolytisch. Indium, das aus einer mit H_2SO_4 stark angesäuerten, viel Ferrisulfat enthaltenden Indiumsulfatlsg. elektrolytisch gefällt worden ist, enthält nur eine sehr geringe Menge Fe, von der es auf die angegebene Weise bis auf eine äußerst geringe Spur, die wahrscheinlich aus dem Staube der Luft stammt, befreit werden kann. Etwas In verbleibt mit dem Fe beim Rückstände und kann auch durch eine zweite Fällung nicht vollkommen entfernt werden. In den Fe-Rückständen kann In spektroskopisch leicht nachgewiesen werden, doch ist der dadurch entstehende Verlust nur sehr klein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 209—11. Febr. 1908. [Dez. 1907.] CORNELL Univ.)

ALEXANDER.

F. C. Mathers und **C. G. Schluederberg**, *Einige neue Verbindungen des Indiums*. *Indiumperchlorat*, $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Darst. Elektrolytisch gefälltes, im Kohletiegel im H-Strom geschmolzenes In löst man in verd. Überchlorsäure. Die Lsg. dampft man auf h. Platte ein, bis sich beim Abkühlen in einer Kältemischung kleine Krystalle zu bilden beginnen, u. stellt sie dann zur weiteren Krystallisation in einen Vakuumexsiccator über konz. H_2SO_4 . Farblose, zerfließliche Krystallmasse, l. in W. u. absol. A., wl. in Ä. Beim Erhitzen einer neutralen wss. Lsg. auf 40° scheiden sich basische Salze aus. Die Krystalle schm. beim Erhitzen auf ca. 80° zu einer trüben Fl., die sich bei weiterem Erhitzen unter Entw. von Cl zers. Wenn die Erhitzung nicht bis auf Rotglut gesteigert worden ist, ist der Rückstand in W. unl., aber ll. in verd. HNO_3 . Diese Lsg. enthält Cl. — *Indiumjodat*, $\text{In}(\text{JO}_3)_3$, fällt als amorpher Nd. aus, wenn man äquimol. Mengen Indiumtrichlorid (MATHERS, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 485; C. 1907. II. 209) und Kaliumjodat getrennt löst u. die Lsgg. mischt. Aus verd. HNO_3 kann man es umkrystallisieren, doch werden keine gut ausgebildete Krystalle erhalten. Farblose, wasserfreie Krystallmasse, die sich bei 20° in 1500 Tln. W. und bei 80° in 150 Tln. verd. HNO_3 (1 : 5) löst. Bei der Berührung mit einem rotglühenden Drahte explodierten die Krystalle unter Entw. von Joddämpfen. — *Indiumselenat*, $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, wurde dargestellt durch Auflösen von Indiumhydroxyd in reiner Selensäure. Weiße, ll., hygroskopische Krystalle. — Beim Krystallisieren eines Gemisches der Lsgg. von



Caesiumselenat (dargestellt aus CsOH und Selensäure) und Indiumselenat entsteht *Indium-Caesium-Selenat*, $\text{CsIn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Der Alaun kristallisiert in gut ausgebildeten, tetragonalen Oktaedern, die sich in W. leicht l. und an der Luft verwittern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 211—15. Febr. 1908. [Dez. 1907.] CORNELL Univ.)
ALEXANDER.

Nevil Vincent Sidgwick und Henry Thomas Tizard, *Die Farbe von Cuprisalzen in wässriger Lösung*. Bei der colorimetrischen Unters. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 385; C. 1907. II. 1332) der wss. Lsgg. von Kupferpropionat, -acetat, -formiat, -monochloracetat, -chlorid, -bromid, -sulfat u. -nitrat wurde gefunden, daß alle diese Salze bei Konzentrationen unter $\frac{1}{4}$ -n. denselben Farbenton besitzen, dessen Tiefe aber von der Natur des Anions und der Konzentration abhängt. Als Maß der Färbung wird die molekulare Farbtiefe bestimmt, das ist die Farbe einer Grammmolekel eines Salzes in verschiedenen Konzentrationen bezogen auf die Farbe einer Grammmolekel Kupfersulfat in 5 l W. Die Salze der starken Mineralsäuren sind viel weniger gefärbt als die der untersuchten organischen und die Änderung der Farbe mit zunehmender Verdünnung ist immer eine sehr geringe Vertiefung. Dagegen sind die Salze der organischen SS. um so tiefer gefärbt, je schwächer die S. des Salzes ist und die Wrkg. der Verdünnung ist größer und stets eine Verminderung der Farbe. Diese Verminderung strebt einem Grenzwert zu, welcher, je nach der S. des Salzes, 2—4 mal so groß ist wie der des Kupfersulfats, u. demnach auch größer als der des Kupferions ist. Es ist daher anzunehmen, daß der bei der Verdünnung eintretende Farbwechsel durch die Dissoziation $\text{CuA}_2 \rightarrow \text{CuA}^+$ (A = Säurerest) herbeigeführt wird, welche schon sehr weit fortgeschritten sein muß, ehe die B. von Cu^+ -Ionen beginnt. Eine Bestätigung dieser Hypothese wird in der Übereinstimmung der Gleichung zwischen molekularer Farbtiefe und dieser Ionisation mit der experimentell ermittelten *Beziehung zwischen Farbtiefe und Konzentration*, welche graphisch dargestellt wurde, gefunden. Für die Salze der starken SS. wurden so regelmäßige Kurven nicht erhalten, doch verlaufen sie alle im oben angegebenen Sinne. *Cuprinitrat* zeigt ein interessantes Verhalten insofern, als seine ständig blaue Farbe bei der Konzentration, welche beim Chlorid und Bromid die grüne Farbe erscheinen läßt, sich stark vertieft, was dafür spricht, daß die Komplexionen denselben Farbton wie die Molekel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ besitzen, aber tiefer gefärbt sind. Die Ionisation scheint also die Tiefe der Farbe, aber nicht den Farbton zu beeinflussen. (Proceedings Chem. Soc. 23. 305. 30/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London 93. 187—98. Februar 1908. Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.)

FRANZ.

A. Gutbier, *Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen*. Nach Verss. von L. Birkenbach u. R. Bünz. Von vielen Autoren ist schon beobachtet worden, daß sich die Anode in Wismutlsgg. mit einem bronzefarbigem Beschlag bedeckt, der sich in kleinen, glänzenden Blättchen löst und auf dem Boden des Gefäßes ansammelt. Bei der weiteren Elektrolyse verschwand der anodische Beschlag, u. die losgel. Teilchen wurden wieder von der Fl. aufgenommen. Der Nd. entstand am reichlichsten in einer Lsg. von 20 g Bi in 200 ccm HNO_3 (D. 1,4), die mit W., das in 2 l 300 ccm konz. NH_3 enthielt, auf 1500 ccm verd. war, mit $1,0\text{—}1,5\text{—}^3$ Amp./qcm. Wenn der Elektrolyt allmählich durch W. ersetzt wurde, verschwand der metallische Glanz plötzlich, und es entstand ein amorphes, hellbraunes Pulver. Nach der Unters. bestand das Prod. aus 97,93% Bi_2O_3 mit ca. 2% aktivem Sauerstoff. Es entstehen also *Wismutperoxyde*, wie sie DEICHLER auch erhalten hat, die aber wasserfreies Wismuttetroxyd nicht darstellen. (Sitzungsberichte d. Physikal.-Medizin. Sozietät 39. 172—75. Erlangen. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Gustav Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen.* (Ann. der Physik [4] 25. 377—45. 3/3. [7/1.]. — C. 1907. II. 1967.) SACKUR.

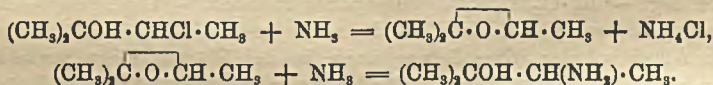
S. Shemtschushny u. N. Jefremow, *Phosphide des Mangans.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 241—52. — C. 1908. I. 14.) BLOCH.

S. Shemtschushny, G. Urasow u. A. Rykowskow, *Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 253—66. — C. 1908. I. 14.) BLOCH.

S. Shemtschushny, *Über Schmelzen des Kaliumchlorids mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 287—77. — C. 1907. I. 867.) BLOCH.

Organische Chemie.

K. Krassuski, *Über die Art der Anlagerung von Ammoniak an die organischen α -Oxyde von unsymmetrischer Struktur.* (Vgl. S. 809.) *Trimethylenoxyd* reagiert mit NH_3 -Gas nicht, mit 33% ig. wss. NH_3 -Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei 100° im Rohr innerhalb einiger Stunden unter B. von *Aminoäthyläthylmethylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, dickliche, aminartig riechende Fl., Kp_{748} , 157—158°, krystallisiert langsam, F. 26°, D^{16} 0,9291, D^{20} 0,9251, ll. in W., A. und Ä., bildet krystallinische, stark hygroskopische Salze; das Pt-Salz bildet große, orangerote Prismen. Ausbeute über 55%. Als Nebenprod. entsteht eine gewisse Menge des sekundären Oxyamins, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{NH}$, Kp. ca. 250°. Die Konstitution des primären Oxyamins wurde bewiesen durch seine Synthese aus dem Alaninäthylester und CH_3MgJ . Das gleiche Aminoäthyläthylmethylcarbinol entsteht in einer Ausbeute von 58% bei der Einw. von 6 Mol. NH_3 auf 1 Mol. *Trimethyläthylenmonochlorhydrin*, wobei intermediär Trimethyläthylenoxyd gebildet wird:



Aus der letzteren Rk. folgt, daß man bei der Best. der Konstitution der aus den Chlorhydrinen gewonnenen *Aminoalkohole* sich nicht auf die Stellung des Chloratoms in diesen Chlorhydrinen stützen darf.

Isobutylenoxyd bildet mit 5 Mol. NH_3 in 33% ig. wss. Lsg. in einigen Stunden als Hauptprodukt *Aminotrimethylcarbinol*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} = \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, Kp_{768} , 150,5—151,5°, D^0 0,9500, D^{14} 0,9389, identisch mit dem Prod. aus Glykokolläthylester und CH_3MgJ . Pt-Salz, rote, prismatische Nadeln aus W. Als Nebenprod. entsteht eine größere Menge des sekundären Oxyamins, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NH}$, Kp_{80} , oberhalb 130°, und etwas tertiäres Oxyamin. — Aus diesen Verss. folgt, daß sich bei der Einw. von NH_3 auf die a. α -Oxyde die OH-Gruppe vorzugsweise an das H-ärmste C-Atom anlagert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 236—39. [3/2.*])

DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Über Cholesterin. X.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637; C. 1907. II. 290.) Um neues Material für die Richtigkeit der von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2262; C. 1906. II. 415) aufgestellten Formulierung des Cholesterins beizubringen, wurde der Abbau der von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3062; C. 1904. II. 1534) dargestellten Dicarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$ in Angriff genommen. Diese läßt sich durch KMnO_4 unter Verbrauch von 6 Atomen O zu einer *Tricarbonsäure* $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_8$ oxydieren. Um ein

Zwischenprod. der Rk. zu fassen, wurde die Oxydation der S. $C_{27}H_{44}O_4$ mit 3 At. O durchgeführt und hierbei eine *Dicarbonensäure* $C_{27}H_{40}O_6$ erhalten, welche eine Doppelbindung enthält. Diese S. läßt sich zu einer *Dicarbonensäure* $C_{27}H_{42}O_6$ reduzieren, deren fünftes O-Atom sich als Carbonylsauerstoff charakterisieren läßt. Bei der Oxydation der Säure $C_{27}H_{40}O_6$ wird unter Verbrauch von 3 Atomen O die oben erwähnte *Tricarbonensäure* $C_{27}H_{40}O_8$ erhalten, die ebenso wie ihre Derivate große Neigung zur B. kolloidaler Lsgg. hat. Sie ist eine gesättigte Säure und enthält mindestens eine Carbonylgruppe; wahrscheinlich ist auch das achte O-Atom als Carbonyl vorhanden. Bei der Oxydation mit CrO_3 geht die *Tricarbonensäure* unter Abspaltung von 2 Mol. CO_2 in eine *Tricarbonensäure* $C_{25}H_{40}O_8$ über. — Bezüglich der Formulierung der verschiedenen Oxydationsprodd., welche sich unter Berücksichtigung der Cholesterinformel des Vf. als die wahrscheinlichste ergibt, sei auf das Original verwiesen.

Läßt man auf eine Lsg. von 10 g der S. $C_{27}H_{44}O_4$ in 100 ccm 3%ig. KOH 200 ccm einer 3,5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. bei Zimmertemperatur einwirken, so erhält man die *Säure* $C_{27}H_{40}O_6$; Prismen aus verd. Essigsäure, F. 216—217° unter Zers.; ll. in Ä., Essigester, Aceton, A., Chlf., weniger l. in k. Eg. u. Bzl., unl. in W. — *Saurer Methylester*, $C_{28}H_{44}O_6$. Prismen aus Methylalkohol, F. 136—137°. — Beim Kochen mit Eg., Zinkstaub und W. wird die S. $C_{27}H_{40}O_6$ zu der *Säure* $C_{27}H_{42}O_6$ reduziert; Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 158—159°; ll. außer in PAe. — *Methylester*, Nadeln, F. 132° nach vorherigem Sintern. — *Oxim*, $C_{27}H_{43}O_6N$. Nadeln aus Essigester + PAe., F. 230—231°. — Bei der Oxydation von 10 g der S. $C_{27}H_{44}O_4$ in 100 ccm 3%ig. KOH mittels 350 ccm 4%ig. $KMnO_4$ -Lsg. entsteht die *Säure* $C_{27}H_{40}O_6$; an den Enden zugespitzte Prismen aus Eg. + konz. HCl, Krystalle aus Essigester + PAe., F. 230—231° unter Aufschäumen; sl. in A., Ä., Aceton, Essigester; l. in Eg., wl. in Bzl., fast unl. in Xylol und PAe. Mit W. gibt sie eine stark schäumende, kolloidale Lsg. Die Salze der Erdalkalien u. der Schwermetalle sind in W. unl. u. amorph. — $K_2 \cdot C_{27}H_{38}O_6$. Nadeln; sl. in W., unl. in A. — *Oxim*. Amorph; bildet kolloidale Lsg. — $K_2 \cdot C_{27}H_{38}O_6N$. Zugespitzte Prismen. — Die *Tricarbonensäure* verhält sich gegen Benzoylchlorid u. NaOH, sowie gegen Phenylisocyanat indifferent, wird von Alkalien oder Mineralsäure auch in der Wärme nicht verändert. Sie enthält, wie sich aus Bestat. nach der Methode von ZEREWITINOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2023; C. 1907. II. 97) ergibt, wahrscheinlich nur drei OH-Gruppen, die den drei Carboxylen angehören. Das achte O-Atom ist also nicht in Form von OH enthalten. Da es, wie die Oxydation der *Tricarbonensäure* zu der S. $C_{25}H_{40}O_8$ zeigt, nicht ätherartig gebunden sein kann, so ist seine Bindung als Carbonylsauerstoff sehr wahrscheinlich. — Bei der Oxydation der S. $C_{27}H_{40}O_6$ in Eg. mittels einer Lsg. von CrO_3 in 20%ig. H_2SO_4 bei 70° wird die *Säure* $C_{25}H_{40}O_8$ erhalten, Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. Essigsäure; sintert gegen 130°, schm. bei 204 bis 205° unter Zers.; sl. in A., Chlf., Ä., Eg., fast unl. in PAe. und W.; scheidet sich aus Bzl. + PAe. oder aus A. + W. gallertig ab; die bei 100° getrocknete S. ist sehr hykroskopisch. — $Rb \cdot C_{26}H_{39}O_6$. Rechteckige Blättchen aus 60%ig. A. — $C_8 \cdot C_{25}H_{39}O_6$. Prismen aus 60%ig. A. — $K_2 \cdot C_{25}H_{37}O_8$ + $C_{25}H_{40}O_8$. Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 611—21. 7/3. [12/2.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.)

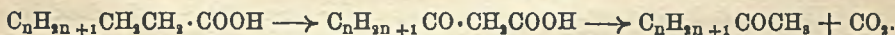
SCHMIDT.

O. Porges und E. Neubauer, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Lecithin und Cholesterin*. Der Inhalt der ausführlichen Arbeit ist im wesentlichen bereits nach einer kürzeren Mitteilung S. 347 besprochen. (Biochem. Ztschr. 7. 152—77. 6/12. [24/10.*] 1907. Wien. I. med. Klinik d. Univ.) RONA.

H. D. Dakin, *Eine Synthese einiger natürlich vorkommender aliphatischer Ketone und Ausblicke auf eine Bildungsmöglichkeit derselben im Organismus*. (Methyl-

n-nonylketon, Methyl-n-heptylketon, Methyl-n-amylketon.) Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. S. 1160) beschreibt Vf. die B. einiger aliphatischer Ketone, die in einigen äth. Ölen in größeren Mengen vorkommen. So bildet *Methyl-n-nonylketon* den Hauptbestandteil des äth. Öles von *Ruta graveolens* und von *Citrus limetta*. *Methyl-n-heptylketon* kommt in großen Mengen im algerischen Rautenöl, verschiedenen anderen Rautenölen u. im Nelkenöl vor. Ferner findet sich *Methyl-n-amylketon* im Nelkenöl und im Öl des Ceylonzims. Durch Oxydation der zugehörigen gesättigten Fettsäuren mit H_2O_2 konnte Vf. diese Ketone gewinnen, wobei als Zwischenstufe wahrscheinlich die leicht zersetzliche β -Ketonsäure sich bildet, die unter CO_2 -Abgabe in das zugehörige Keton zerfällt. Zur Darst. wird 1 Molekül Fettsäure mit NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. versetzt und mit 2 Molekülen 3%ig. H_2O_2 vorsichtig destilliert. Wegen des starken Schäumens empfehlen sich große Gefäße. Die Rohketone werden mit W. gewaschen, durch Dest. gereinigt u. durch Darst. der Semicarbazone identifiziert. Nach diesem Verf. wurden aus Laurinsäure *Methyl-n-nonylketon*, aus Caprinsäure *Methyl-n-heptylketon*, und aus Caprylsäure *Methyl-n-amylketon* gewonnen. Die B. von Ketonen hält Vf. für einen demjenigen ähnlichen Vorgang, der zur B. im pflanzlichen Organismus führt, da bekanntlich Methylketone die hauptsächlichsten Vertreter der natürlich vorkommenden aliphatischen Ketone sind. (Journ. of Biol. Chem. 4. 221—25. Febr. [9/1.] New-York. Lab. des D. C. A. HERTER.) BRAHM.

H. D. Dakin, *Eine vergleichende Studie über die Oxydation der Ammoniumsalze der gesättigten Fettsäuren durch Wasserstoffperoxyd. (Vorläufige Mitteilung.)* (Vgl. S. 1161.) Die Ammoniumsalze der gesättigten Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Stearinsäure sind verhältnismäßig leicht durch H_2O_2 zu oxydieren. Bei einzelnen Vertretern vollzieht sich diese Rk. schon bei Zimmertemperatur. In allen Fällen tritt CO_2 -Bildung auf. Aus der Menge der aufgefundenen CO_2 ergibt sich, daß Ameisensäure am leichtesten oxydiert wird, dann folgen Propionsäure, Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure und Isovaleriansäure. Die übrigen SS. liefern ungefähr $\frac{1}{10}$ g-Molekül CO_2 für jedes g-Molekül Fettsäure. Propionsäure liefert bei der Oxydation Acetaldehyd, Essigsäure und wenig Ameisensäure, Isobuttersäure u. Isovaleriansäure liefern beide Aceton. Die höheren Fettsäuren von der Caprinsäure bis zur Stearinsäure liefern unter anderen Prodd. Ketone, die sich von β -Ketonsäuren ableiten im Sinne der Gleichung:



Als Nebenprodd. bilden sich niedere Fettsäuren und Aldehyde. (Journ. of Biol. Chem. 4. 227—33. Febr. [9/1.] New-York. Lab. Dr. C. A. HERTER.) BRAHM.

H. D. Dakin, *Mitteilung über die Verwendung von p-Nitrophenylhydrazin zur Erkennung einiger aliphatischer Aldehyde und Ketone.* Bei der Erkennung u. dem Nachweis der Oxydationsprodd. der Fettsäuren benutzte Vf. mit Vorteil das p-Nitrophenylhydrazin. Die Aldehyde oder Ketone wurden in wenig W. oder A. gel. u. eine k., filtrierte Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin in 30 Teilen 40%ig. Essigsäure hinzugefügt. Die erhaltenen Hydrazone wurden meistens aus A. umkrystallisiert. *Propionaldehyd-p-nitrophenylhydrason*, $C_9H_{11}N_3O_2$. Nadeln, ll. in A. F. 123—124°. *n-Butylaldehyd-p-nitrophenylhydrason*, $C_{10}H_{13}N_3O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 91—92°. *Isobutylaldehyd-p-nitrophenylhydrason*, $C_{10}H_{13}N_3O_2$. Orangegelbe Nadeln aus A. F. 131,5—132°. *Isovalerialdehyd-p-nitrophenylhydrason*, $C_{11}H_{15}N_3O_2$. Aus A. Nadeln. F. 109—110°. *Glyoxylsäure-p-nitrophenylhydrason*, $C_8H_7N_3O_4$. Blättchenförmige Aggregate aus A. F. ca. 200°. *Aceton-p-nitrophenylhydrason*, $C_9H_{11}N_3O_2$. Lange, gelbe Nadeln aus A. Sehr scharfe Rk. auf Aceton. F. 149°. *Methyläthyl-*

keton-p-nitrophenylhydrazon, $C_{10}H_9N_3O_2$. Lange, gelbe Nadeln, ll. in h. A. F. 128—129°. *Methylisopropylketon-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}N_3O_2$. Lange, glänzende, orangegelbe Nadeln, ll. in A. F. 108—109°. *Methyl-nonylketon-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{27}N_3O_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 90—91°. (Journ. of Biol. Chem. 4. 235—38. Febr. [10/1.] New-York. Lab. Dr. C. A. HERTER.) BRAHM.

H. Staudinger und H. W. Klever, *Über Ketene*. 6. Mitteilung. *Keten*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1149; C. 1907. I. 1260.) Während die Verss. zur Darst. des *Ketens*, $CH_2 : C : O$ (vgl. WILSMORE, S. 348), aus dem Chloressigsäurechlorid (STAUDINGER, LIEBIGS Ann. 356. 53; C. 1907. II. 1700) nicht den gewünschten Erfolg hatten, konnte diese Verb. aus dem Bromessigsäurebromid gewonnen werden. Läßt man auf das Säurebromid in Ä. oder Essigester Zn einwirken u. entfernt das Keten möglichst schnell durch Abdestillieren und Durchleiten eines indifferenten Gases, so erhält man ein Destillat, das bei Anwendung von Ä. 12 bis 13%, bei Anwendung von Essigester 8—10% Keten (bestimmt als Acetanilid) enthält. Die Hauptmenge der Reaktionsprodd. aus dem Bromid u. Zn bleibt im Rückstand und ist bisher nicht näher untersucht. — Aus dem essigesterhaltigen Dest. wurde das Keten durch Erwärmen u. Durchleiten eines H-Stromes ausgetrieben u. in einer mit fl. Luft gekühlten Vorlage verdichtet. Von dem mitgerissenen Essigester wurde es durch mehrmalige Fraktionierung unter Benutzung von Kühleraufsätzen, die ein Gemisch von fester CO_2 + Ä. als Kühlmittel enthielten, getrennt. 400 g Bromacetylbromid lieferten ca. 5 ccm Keten.

Das Keten ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das sich durch fl. Luft zu einem schneeähnlichen, weißen Krystallpulver verdichtet, ist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ketenen farblos, sd. bei -56° , schm. bei -151° , besitzt einen unerträglichen Geruch u. ist giftig. In $\frac{1}{2}$ —1%ig. äther. Lsg. ist es einige Tage haltbar. In hochprozentiger Lsg., sowie in Ggw. von Metallchloriden, wie $ZnCl_2$, $FeCl_3$, erfolgt Polymerisation. In der gleichen Weise wirken tertiäre Basen, wie Triäthylamin u. Pyridin; hier konnte Dehydracetsäure (vgl. WEDEKIND, LIEBIGS Ann. 323. 246; C. 1902. II. 786) in reichlicher Menge als Polymerisationsprodukt nachgewiesen werden. — Das Keten gibt mit W. Essigsäure, in äth. Lösung mit Amylalkohol Amylacetat, mit Anilin Acetanilid, mit Phenylhydrazin Acetphenylhydrazid. — Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ketenen lagert sich das Keten nicht an Verbb. mit Doppelbindungen, wie Chinon oder Benzanilin, an; auch gibt es mit Pyridin etc. keine Ketenbasen oder deren SS. — Mit einer äth. Bromlsg. entsteht Bromacetylbromid. — Mit trockenem O oder Luft reagiert eine äth. Ketenslg. nicht; ebensowenig findet beim Mischen von Ketengas mit O eine Rk. statt. — Für die Verb. C_2H_2O kommt neben der Ketenformel auch die des *Oxyacetyls*, $CH : C : OH$, in Betracht, für die WILSMORE eine Bestätigung erhalten haben will, indem W. sich nicht nur unter B. von Essigsäure, sondern auch von einem Aldehyd anlagern soll. Da die Vf. bei einer Nachprüfung dieser Angabe neben der Essigsäure einen Aldehyd nicht nachweisen konnten, so ist die Beobachtung WILSMORES auf eine ursprüngliche Verunreinigung seines Ketens durch einen Aldehyd zurückzuführen. Die Abwesenheit einer alkoh. Hydroxylgruppe in dem Keten zeigt sich auch dadurch, daß es in äth. Lsg. weder mit Na oder K, noch mit Phenylisocyanat in Rk. tritt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Verb. C_2H_2O das Keten $CH_2 : C : O$ ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 594—600. 7/3. [8/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.

John Joseph Sudborough und James Mylam Gittins, *Esterifizierungskonstanten normaler Fettsäuren*. (Vgl. SUDBOROUGH, THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 91. 1033; C. 1907. II. 536.) In früher beschriebener Weise wurden die

Veresterungskonstanten mit Methylalkohol bei 15° von folgenden Fettsäuren bestimmt: Ameisensäure 1124, Essigsäure 104, Propionsäure 91,9, n-Buttersäure 50, n-Valeriansäure 53,5, Capronsäure 51,5, n-Heptylsäure 52,5, Caprylsäure 54,6, n-Nonylsäure 53,6, Caprinsäure 51,8, Laurinsäure 52,9, Myristinsäure 52,5, Palmitinsäure 49,7, Stearinsäure 53,7. Aus diesen Zahlen folgt der stark hemmende Einfluß von Alkylen, welche den Wasserstoff der Ameisensäure ersetzen, auf die Esterbildung. Die Länge der Kohlenstoffketten der n. Alkyle ist von der Buttersäure ab anwärts fast ohne Bedeutung. (Proceedings Chem. Soc. 24. 14. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London 93. 210—17. Febr. Aberystwyth. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.) FRANZ.

I. K. u. M. A. Phelps, *Die Darstellung von Acetamid durch Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Essigsäureäthylester*. (Vgl. PHELPS, DEMING, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 173; C. 1907. II. 1604.) Acetamid läßt sich fast rein und in nahezu theoretischer Ausbeute (bez. auf den Ester) darstellen, wenn man eine in der Kälte hergestellte Mischung von Äthylacetat mit wss. NH₃ längere Zeit stehen läßt. Größerer Überschuß an NH₃ oder Erhöhung der Konzentration desselben durch Einleiten von NH₃-Gas in die gekühlte Mischung verringert die Dauer der Rk. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 429—32. Nov. 1907. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) HÖHN.

E. Molinari, *Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen (Erwiderung an C. Harries)*. Die Widersprüche, welche sich aus den Unterss. des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4154; C. 1907. II. 1905) und den von HARRIES (S. 449) ergeben, haben den Vf. zu einer Wiederholung seiner früheren Verss. veranlaßt. Der Vf. kann seine früheren Beobachtungen bestätigen, nach welchen Ölsäure in Petroleumhexanlsg. Ozon quantitativ absorbiert, Stearolsäure und Phenylpropionsäure in Hexan aber von ozonisierter Luft gar nicht oder nur spurenweise verändert werden. Während der Vf. seine Verss. stets mit ozonisierter Luft ausführte, hat HARRIES mit ozonisiertem Sauerstoff gearbeitet. Es ist möglich, daß auf diese abweichende Versuchsanordnung die verschiedenen Resultate zurückzuführen sind. — Der Vf. begründet schließlich seine Prioritätsansprüche für die Unterss. über die Einw. von Ozon auf Öle und ihre Bestandteile, insbesondere auf Ölsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 585—89. 7/3. [11/1.] Mailand.) SCHMIDT.

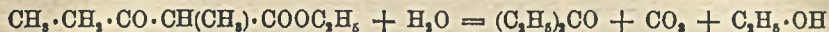
L. Rosenthaler u. A. Siebeck, *Über einige organische Eisensalze*. Vgl. ROSENTHALER, Arch. der Pharm. 241. 479; C. 1903. II. 1025.) *Basisches Ferritartrat*, $2\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8)_3 + 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. B. In eine sd. Lsg. von 20 g neutralem Kaliumtartrat in 180 g W. trägt man allmählich 5%ig. Ferrinitratlg. im Überschuß ein, wäscht den Nd. aus u. trocknet ihn im Vakuum über H₂SO₄. Bräunlichgelbes, amorphes, hygroskopisches Pulver, zers. sich allmählich am Licht und beim Erhitzen auf dem Wasserbade, l. in 1640 Tln. W., l. in Alkalitartratlgg., unl. in A., l. zunächst in Alkalilauge, NH₃ und Sodalsg., doch scheiden diese Lsgg. nach einiger Zeit sämtliches Fe als Hydroxyd wieder ab, ll. in Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. — *Basisches Ferricitrat*, $6\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7 + 7\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, aus 550 g sd. 10%ig. Natriumcitratlg. und einer sd. Lsg. von 78 g Ferrinitrat in 700 g W., Abfiltrieren des Nd. vor dem Erkalten u. Auswaschen mit h. W. Hellgelbes, gegen Licht und Wärme (100°) beständiges Pulver, l. in 45459 Tln. W., l. in Alkalicitratlgg., verhält sich gegen Alkalien u. SS. wie das Tartrat. — *Basisches Ferrioxalat*, $\text{Fe}_2(\text{COO})_6 + 7\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, durch Fälln einer sd. 1%ig. Lsg. von neutralem Kaliumoxalat mit 5%ig. Ferrinitratlg. Gelbrotes, amorphes, licht- und wärmebeständiges Pulver, in W. kolloidal l., unl. in Alkalioxalatlg., in Mineralsäuren

und Essigsäure schwerer l., als das Tartrat und Citrat. — *Basisches Ferrimalat*, $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus sd. 10%ig. Lsg. von neutralem Natriummalat und 5%ig. sd. Ferrinitratlsg., Abfiltrieren des Nd. vor dem Erkalten u. Auswaschen desselben mit h. W. Gelbes, amorphes, wärmebeständiges Pulver, l. in 975 Tln. W., l. in Alkalimalatlagg., verhält sich gegen Alkalien und SS. wie das Citrat. — *Ferromalat*, $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, durch Auflösen von 7 g Eisenpulver in einer Lsg. von 13,4 g Äpfelsäure in 50 g W. u. Fällen der Lsg. durch A. bei peinlichem Luftabschluß, grünes, amorphes, in W. ll. Pulver, welches trotz aller Vorsichtsmaßregeln etwas Ferrisalz enthielt. — *Neutrales Ferrimalat*, $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$, durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in wss. Äpfelsäurelsg. und Eindunsten der dunkelbraunroten Lsg. im Vakuum oder Fällen derselben mit A. Braune, stark hygroskopische Lamellen, bezw. ein ebensolches gelbes Pulver, ll. in W., swl. in A., welche beide Oxallessigsäure und Ferrosalz enthielten. (Arch. der Pharm. 246. 51—57. 18/2. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

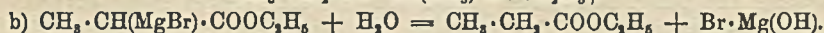
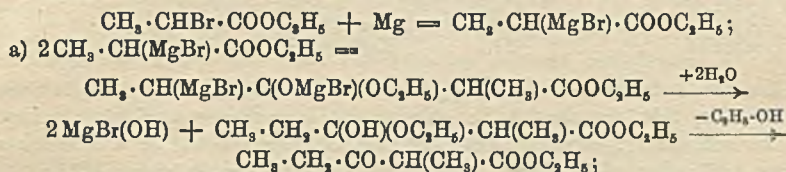
Carl Bülow, *Über das Bisacetessigestermalonyldihydraxon, eine Substanz mit drei reaktionsfähigen Methylengruppen*. Während CURTIUS, SCHÖFER und SCHWAN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 51. 180; C. 95. I. 642) aus Malonyldihydraxid u. Acetessigester kein einheitliches Prod. erhalten konnten, hat der Vf. aus den beiden Verb. das *Bisacetessigestermalonyldihydraxon*, $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{CH}_2$, erhalten. Dieser Körper läßt, da er drei reaktionsfähige Methylengruppen aufweist und die Wasserstoffe der Imide sauren Charakter haben, eine Reihe von theoretisch wichtigen Derivaten voraussehen. Untersucht ist bisher die Einw. von Diazoverbb. — Das obige Dihydraxon wird erhalten, wenn man ein Gemisch von Acetessigester und Malonyldihydraxid bei 30° stehen läßt. Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 96—96,5°; zers. sich bei 147—150° unter B. eines gelben Öles; ll. in A., Aceton, Bzl., Eg., weniger l. in CCl_4 und CS_2 . Bei mehrmonatlichem Stehen in wss. Lsg. zers. sich das Hydraxon unter B. eines weißen, kristallinischen Körpers, der bei 147° unter Zers. schm. und dabei in eine neue Verb. vom F. 243—244° übergeht. — Läßt man auf das Dihydraxon (1 Mol.) diazotiertes Anilin (2 Mol.) in Ggw. von A. und von Na-Acetat in wss. Lsg. einwirken, so nimmt die Rk. keinen einheitlichen Verlauf. Das bei der obigen Umsetzung ausgeschiedene, in A. wl. Reaktionsprod. wird durch längeres Kochen mit Eg. und sehr allmähliches Abkühlen der filtrierten Lsg. in zwei Verb. zerlegt, von denen die eine in A. wl., die andere hierin ll. ist. Der in A. wl. Anteil erweist sich als das *Bisanilinazoacetessigester mesoxalylphenylhydraxondihydraxon* vom F. 222,5°, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 641—46. 7/3. [17/2.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

J. Zeltner, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester. Eine neue Synthese der β -Ketosäureester*. Vf. hat versucht, das von REFORMATZKY zur Darst. der Oxysäuren aus Bromfettsäureestern und Carbonylverb. benutzte Zink durch Magnesium zu ersetzen, fand aber, daß die Rk. dann in anderer Richtung verläuft. Bringt man die Bromverb. mit dem Metall in Ä. zur Einw. (bei Anwendung größerer Quantitäten — etwa 75—100 g Bromester — ist Kühlung erforderlich, während in nicht absolut trockenem Ä. überhaupt keine Rk. eintritt; in Bzl. als Lösungsmittel muß Dimethylanilin als Katalysator hinzugefügt werden) u. zers. mit Eiswasser + verd. H_2SO_4 , so erhält man in ziemlich befriedigender Ausbeute β -Ketosäureester, die sich durch Dest. über Magnesiumpulver völlig halogenfrei machen lassen; als Nebenprodd. treten die der benutzten Bromverb. entsprechenden halogenfreien Ester, sowie hochsiedende, noch nicht näher untersuchte, teilweise kristallisierende Substanzen auf. — Aus Bromessigester und Magnesium wurden

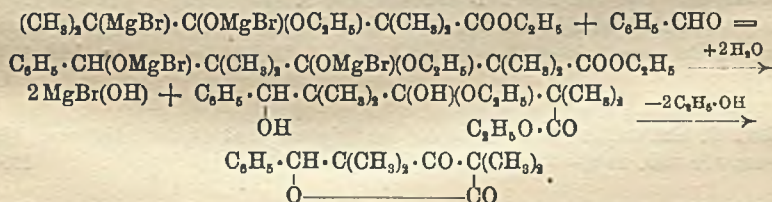
nur harzige Stoffe erzielt; aus α -Brompropionsäureester ergaben sich dagegen, neben Propionsäureester, 35,53% α -Propionylpropionsäureäthylester vom $K_{p75.6}$ 196,5 bis 197,5°, dessen Konstitution durch die B. von Diäthylketon:



bei 4-stdg. Kochen mit 10%ig. KOH sichergestellt wurde. — Die Rk. zwischen α -Brompropionsäureester und Magnesium ist demnach wie folgt zu formulieren:



Nach dem gleichen Schema wurden aus α -Brombuttersäureester neben Buttersäureäthylester 40,5% α -Butyrylbuttersäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erhalten; $K_{p75.5}$ 222,8—223,4°; lieferte bei der Verseifung *Di-n-propylketon*. — Aus α -Bromisobuttersäureester und Magnesium wurden, neben Isobuttersäureäthylester, sogar 67,3% α -Isobutyrylisobuttersäureester ($\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethylacetessigester), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erzielt; $K_{p74.5.5}$ 202,5 bis 203°; bei der Verseifung entstand *Diisopropylketon*. — Bei der Einw. von Benzaldehyd auf die äth. Lsg. der Magnesiumverb. aus α -Bromisobuttersäureäthylester bildete sich eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$; Krystalle aus Benzaldehyd; F. 134—135°; enthält weder Carbonyl-, noch Hydroxylgruppen; Chromsäure oxydiert zu Benzoesäure und Diisopropylketon; beim Kochen mit KOH entatehen Benzaldehyd und Diisopropylketon. Die Verb. ist demnach $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethyl- δ -phenyl- δ -oxypropionyllessigsäurelacton und entsteht nach dem Schema:



Aus α -Bromisovaleriansäureäthylester und Magnesium entstanden, neben Isovaleriansäureäthylester, 60,3% der Theorie α -Isovalerylisovaleriansäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $K_{p75.5}$ 237,2—237,4°; gibt beim Kochen mit KOH *Isovaleron*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 589—94. 7/3. [7/1.] Kiew. Organchem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

H. Kiliani, *Über Digitoxonsäure*. Zur Identifizierung der *Digitoxonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4040; C. 1906. I. 338), die ebenso wie ihr Lacton und ihre Salze nicht in krystallinischem Zustande erhalten worden sind, eignet sich das *Phenylhydrazid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Zu seiner Darst. oxydiert man *Digitoxose* mit Br, dampft die vom HBr befreite Lsg. ein, löst den erhaltenen Sirup in absol. A. und fügt Phenylhydrazin hinzu. Auf Zugabe von Ä. scheidet sich das Phenylhydrazid in Nadeln vom F. 123° aus; sll. in W. und verd. A., zl. in absol. A., fast unl. in Ä.; $[\alpha]_D = -17,1^\circ$ (1,0222 g in 15,2 ccm W.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 656. 7/3. [24/2.] Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

E. Fouard, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Stärke und über die Existenz einer vollständigen Lösung dieser Substanz.* Wenn man eine Pseudolösung von Stärke bei 80° herstellt und durch eine Kollodiummembran filtriert, so erhält man eine klare Lsg. mit 2,74% Stärke (ausgehend von einer 5%ig. Pseudolsg.). Diese filtrierte Lsg. verhält sich gegenüber dem Lichtstrahl, bei der Kataphorese, bezüglich der Viscosität als wahre, nicht als kolloidale Lsg. Die Vergleichszahlen für die Viscosität sind:

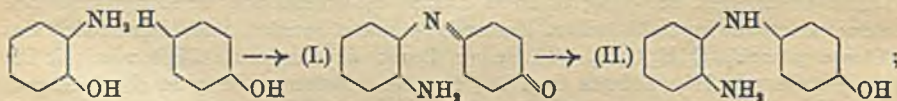
Destilliertes W.	106 Sek.	1% wahre Stärkelsg.	119 Sek.
1%ig. Zuckerlsg.	113 „	Kolloidale Stärkelsg.	1320 „

Während die Hydrolyse mit 10%ig. HCl bei der natürlichen Stärke in 6 Stdn. unvollendet ist, vollzieht sie sich bei einer gleich konzentrierten, filtrierten Lsg. in 5 Minuten vollständig. Beim Stehen der Lsg. fallen Stärkekörner allmählich aus, die beim Aufkochen sich wieder lösen. Die Labilität der Stärkemoleküle in der Lsg. zeigt sich auch in der Zunahme der optischen Drehung nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen, wenn man die Konzentration durch Zusatz von W. verringert. Vf. nimmt an, daß in der gewöhnlichen Stärkelsg. die verschiedenen Molekülaggregate miteinander im Gleichgewicht stehen, und daß durch die Filtration gegen eine Kollodiummembran dieses Gleichgewicht gestört wird, indem die wirklich löslichen Moleküle aus dem System entfernt werden. (Cf. nachfolgendes Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 285—87. [10/2.*]) LÖB.

L. Maquenne, *Über die Eigenschaften der reinen Stärke.* Die von FOUARD (cf. vorsteh. Ref.) dargestellte wirklich l. Stärke hat Vf. bereits vor 10 Jahren (Ann. Chim. et Phys. [8] 9. 1906) unter dem Namen *Amylose* beschrieben. Er faßt aber die B. der l. Stärke nicht als Folge eines heterogenen Gleichgewichtes auf, sondern schließt aus dem Eintreten der Blaufärbung mit J in der festen Stärke, einer Erscheinung, die aber nur der Amylose zukommt, daß letztere in der Stärke vorhanden ist. Die von FOUARD beobachteten Ausscheidungen aus den Lsgg. der Stärke werden als Pseudokrystallisationen oder Polymerisationen aufgefaßt und, wie früher, als Retrogradationen bezeichnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 317—18. [17/2.*]) LÖB.

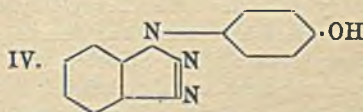
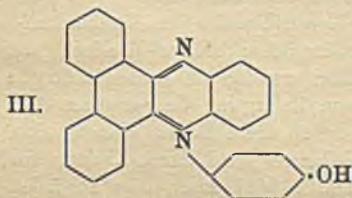
Carl G. Schwalbe, *Zur Kenntnis der Hydro- und Hydratcellulosen.* (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 2166—72. — C. 1908. I. 239.) HÖHN.

Fritz Ullmann und Matsuo Fukui, *Über o-Amino-p-oxydiphenylamin.* Bei der Oxydation für sich liefert *o-Phenylendiamin* in saurer Lsg. Diamino- u. Amino-oxypbenazin (ULLMANN, MAUTHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4302; 36. 4026; C. 1903. I. 344; 1904. I. 293), in neutraler Fl. mit AgO oder PbO, dagegen das unbeständige, sich leicht zu *o-Azoanilin* polymerisierende *o-Benzochinon*diimin; Vf. haben nunmehr das Verhalten bei der Oxydation mit Braunstein in *Gegenwart von Phenol* untersucht. Hierbei entstand eine indophenolartige Substanz (I.), die sich leicht zum 2-Amino-4'-oxydiphenylamin (II.) reduzieren ließ:



das *o-Phenylendiamin* zeigt mithin ein ganz analoges Verhalten wie nach WITT und KOEHLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 355) die entsprechende *p-Verb.* — Zu einer aus 16 g KMnO₄ hergestellten Braunsteinpaste wurde unter stetem Umrühren

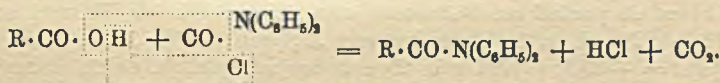
bei 5—10° eine Lsg. von 5,4 g *o*-Phenylendiamin und 5 g Phenol in 250—300 cem W. langsam zufießen gelassen; die Fl. färbte sich violett u. schied das entstehende *p*-Benzochinon-*o*-aminophenylimid (I.?) in kupferglänzenden Krystallen aus; nach Ablauf einer Stunde wurde dann mit Schwefelnatrium reduziert, die alkal., sich an der Luft rasch wieder blau färbende Lsg. filtriert, der Rückstand mit verd. N₂S-Lsg. + etwas Hydrosulfit nachgewaschen u. das Filtrat mit NaHCO₃ ausgefällt. Das 2-Amino-4'-oxydiphenylamin (II.) krystallisiert aus verd. A. in flachen Nadeln, die sich an der Luft etwas bräunen; F. 149,5°; ll. in Eg., A., sd. Bzl.; swl. in W., kaum l. in Lg.; die Lsg. in verd. HCl färbt sich mit FeCl₃ rot, dann violett, die alkal. Lsgg. scheiden infolge von Luftoxydation zunächst Indophenol ab, letzteres verschwindet aber bald wieder, und die blaue Fl. wird mißfarbig. — Mit Phenanthrenchinon in etwas HCl enthaltender Eg.-Lsg. kondensiert sich das Aminoxydiphenylamin zu einem Flavindulinderivat, dem *N*-*p*-Oxyphenylphenanthrazoniumchlorid (III.); dunkelbraune Nadeln aus h., sehr verd. Essigsäure; die gelbe Lsg. in mit Essigsäure angesäuertem W. färbt sich mit verd. Laugen dunkel und setzt dann einen grünen Nd. ab, der von mehr Alkali wieder gel. wird; Lsg. in A. gelb, in konz. H₂SO₄ weinrot, beim Verdünnen mit Wasser gelb. — Nitrat, C₂₈H₁₇O₄N₈. Rötliche Kryställchen; in W. viel schwerer l. als das Chlorid. — Beim Zufügen von Nitrit zu einer eisgekühlten, HCl-haltigen Lsg. der Base II. fällt das *N*-*p*-Oxyphenylaziminobenzol (IV.) in grauen Flocken aus; Krystalle aus



Bzl.; F. 170°; gut l. in A., Aceton, unl. in W., Lg.; Lsg. in verd. NaOH farblos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 624—26. 7/3. [19/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

J. Herzog und V. Hâncu, Darstellung diphenylierter Säureamide durch Einwirkung von Diphenylharnstoff auf Säuren. Aus Diphenylharnstoffchlorid und SS. erhält man aromatische Säureamide nach:



Taucht man ein mit Steigrohr versehenes Kölbchen mit Benzoesäure und dem dreifachen Gewicht Pyridin und Diphenylharnstoffchlorid (mol. Mengen) in sd. W. bis die CO₂-Entw. beendet ist, so erhält man Benzoesäurediphenylamid, C₆H₅·CO·N(C₆H₅)₂; rein weiße Krystalle aus A., F. 179—180°. — Das analog dargestellte Zimtsäurediphenylamid, C₆H₅·CH : CH·CO·N(C₆H₅)₂, bildet rein weiße Krystalle aus A.; F. 156—157°. Wird durch 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. KOH in der Druckflasche auf 100° verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 636—37. 7/3. [18/2.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

JOST.

J. Herzog u. V. Hâncu, Quantitative Bestimmung der Phenolhydroxylgruppen. Die Darst. der Urethane aus Diphenylharnstoffchlorid und Phenolen (vgl. HERZOG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1831; C. 1907. II. 46) sowie deren Verseifung kann zur

quantitativen Best. der Phenolhydroxylgruppen dienen. Die Gewichtsmenge des wegen seiner Unlöslichkeit in W. restlos gewinnbaren Diphenylamins gestattet einen sicheren Rückschluß auf die vorhandenen OH-Gruppen. Die Fehlergrenze schwankt zwischen $\pm 1\%$. Die Analyse allein gibt, zumal bei hochmolekularen Phenolen, keinen sicheren Anhalt; sie muß vielmehr durch die quantitative Ermittlung des bei der Verseifung abgespaltenen Diphenylamins ergänzt werden. Man erhitzt etwa 1 g des Phenolurethans mit überschüssigem alkoh. KOH in der Druckflasche 1 Stdo. auf 100° und destilliert mit Wasserdampf. Nach 1–2 Tagen hat sich das Diphenylamin klar abgeschieden; es wird auf einen bei 30° getrockneten Filter zur Wägung gebracht. Trotzdem dasselbe nicht rein ist (F. 35–37°), erzielt man einwandfreie Resultate, wie eine tabellarische Zusammenstellung mehrerer Analysen zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 638–39. 7/3. [18/2.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) Jost.

Herbert Marsden und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. IV. Teil. *Sulfonierung von Benzyläthylpropylsilicyloxyd und Benzyläthylpropylsilicium*. (Forts. von Journ. Chem. Soc. London 91. 717; C. 1907. II. 43.) *Benzyläthylpropylsilicyloxyd*, $C_{24}H_{38}OSi_2 = [(C_7H_7)(C_2H_5)(C_3H_7)Si]_2O$, entsteht neben dem Silicol bei der Einw. von W. auf Benzyläthylpropylsilicylchlorid, farbloses Öl, Kp_{75} . ca. 256° , Kp_{65} . $271-272^\circ$, unl. in W., mit organischen Mitteln mischbar. Bei seiner Sulfonierung mit H_2SO_4 oder Chlorsulfosäure erhält man Gemische von SS., aus denen durch fraktionierte Krystallisation der Ammonium- und l-Menthylaminsalze die *Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäure* isoliert werden konnte, die früher auch aus dem Silicol erhalten wurde; da nun die Oxyde beständiger sind als die Silicole, und daher eine Zerlegung des ersteren bei der Sulfonierung sehr unwahrscheinlich ist, so ist durch diese B. die Konstitution der Disulfosäure bewiesen. *Phenylbenzyläthylpropylsilicium* wird durch Chlorsulfosäure in derselben Weise verändert wie durch H_2SO_4 , so daß auch hier zunächst die Phenylgruppe abgespalten wird, ehe die Sulfonierung eintritt.

Benzyläthylpropylsilicium, $C_{15}H_{28}Si$, aus dem Vorlauf der Isolierung des Benzyläthylpropylsilicylchlorids u. Magnesiumpropylbromid im Überschuß bei 130° in 2 Stdn., farbloses Öl, Kp . 280° , Kp_{50} . 178° . Bei der Einw. von Chlorsulfosäure in Chlf. entsteht *Benzyläthylpropylsiliciumsulfosäure*; l-Menthylaminsalz, $C_{22}H_{41}O_2$, $NSSi + 2H_2O$, Tafeln aus PAe., F. $62,5-63^\circ$, 135° (wasserfrei), unl. in W., sl. in organischen Mitteln, $[\alpha]_D = -14,9^\circ$ (0,589 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); es ist dem Salz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure so ähnlich, daß letzteres kaum ein partiell rac. Salz sein dürfte. *Cinchonidinsalz*, Prismen aus verd. A., F. $191-192^\circ$, wl. in k. Essigester und Ä., unl. in PAe., W., l. in anderen Mitteln, $[\alpha]_D = -69,3^\circ$ (0,4797 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); *saures Cinchonidinsalz*, aus dem neutralen durch methylalkoh. HCl, Nadeln aus wss. Aceton, F. $222-224^\circ$. *Chininsalz*, farblose Nadeln aus Essigester + PAe., F. 175° , ll. in Essigester, A., Aceton, Ä., Bzl., unl. in PAe., W., $[\alpha]_D = -112,3^\circ$ (0,216 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); *saures Chininsalz*, farblose Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. $223-224^\circ$, l. in Chlf., unl. in Essigester, Aceton, Ä.

Durch fraktionierte Dest. der Nebenprodd. von der Darst. des Phenyläthylsiliciumchlorids wurden Diphenyläthylsilicylchlorid, Triphenylsilicylchlorid und Triphenylsilicol erhalten. *Diphenyläthylsilicylchlorid*, $C_{14}H_{16}ClSi = (C_6H_5)_2(C_2H_5)SiCl$, rauchende Fl., Kp_{115} . 240° , Kp_{55} . $206-208^\circ$. — *Diphenyläthylsilicyloxyd*, $C_{22}H_{30}OSi_2 = [(C_6H_5)_2(C_2H_5)Si]_2O$, aus dem durch Zers. von Diphenyläthylsilicylchlorid durch W. entstehenden Silicol beim Stehen über H_2SO_4 , farblose, rhombische Tafeln aus wss. Methylalkohol, F. $65-66^\circ$, ll. in A., wl. in k. Chlf., Ä., PAe., Bzl. — *Triphenylsilicylchlorid*, $C_{18}H_{18}ClSi = (C_6H_5)_3SiCl$, farblose Prismen aus PAe., F. $110-111^\circ$;

wird durch W. sehr leicht zers. — *Triphenylsilicol*, $C_{18}H_{16}OSi$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 150,5—151,5° (unkorr.). — *Triphenyläthylsilicium*, $C_{10}H_{10}Si$, aus Triphenylsilicylchlorid und Äthylmagnesiumbromid bei 130° in 3 Stdn., rhombische Prismen aus PAe., F. 76°, ll. in PAe., Ä., Chlf., Bzl., wl. in A., unl. in W. — *Triphenylmethyilsilicium*, $C_{10}H_{12}Si = (C_6H_5)_3(CH_3)Si$, analog dargestellt, Krystalle aus PAe., F. 67—67,5°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 12. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London 93. 198—210. Februar. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

O. Hinsberg, *Über Isomeriefälle bei Disulfiden*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2427; C. 1906. II. 1004.) Vom *p,p*-Dithioacetanilid, $(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot COCH_3 \\ S \end{array} \right\rangle)_2$, läßt sich noch eine dritte, sehr stabile Form erhalten, wenn man die bei 215° schmelzende (β -) Modifikation in Lsg. (Eg.) dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Das hierbei neben anderen Verb. als Hauptprod. entstehende γ -Dithioacetanilid — die β -Verb. wird im Sonnenlicht vollständig aufgezehrt — zeichnet sich durch Löslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln vor den beiden Isomeren aus. Es geht bei der Reduktion mit derselben Leichtigkeit wie die β -Verb. in 2 Mol.-Gewichte p-Acetaminothiophenol, $C_6H_4(SH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, über, ist also ein echtes Disulfid und von der gleichen Strukturformel wie die β -Verb. Daß β - u. γ -Verb. nicht etwa tautomer sind nach $NH \cdot CO \cdot NH_2$ und $N : C(OH) \cdot CH_3$, erhellt daraus, daß sie bei der Verseifung zwei verschiedene Dithioaniline liefern. — *Benzyldisulfid* geht bei der Belichtung in eine ihm recht ähnliche, aber doch deutlich verschiedene Verb. über, welche der Vf. β -Benzylsulfid nennt; es liefert bei den Reduktionen mit der gleichen Leichtigkeit wie das Ausgangsmaterial Benzylmercaptan; beide Verb. sind daher strukturidentisch. Diese Verschiedenheit strukturidentischer Formen läßt sich wohl nur durch Annahme von *Raumisomerie* erklären. Die Fähigkeit, bei Belichtung in raumisomere Formen überzugehen, scheint eine allgemeine Eigenschaft der organischen Disulfide zu sein.

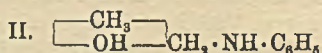
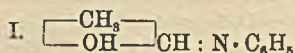
Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil und das Original. — γ -Dithioacetanilid, $C_{18}H_{16}O_2N_2S_2 + H_2O$; entsteht auch aus p-Acetaminothiophenol und FeCl₂ bei 30°, ferner neben anderen Prodd., wenn man Diacetylaminophenylmercaptan, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$, in Eg.-Lsg. bei Ggw. von wenig Jod dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Krusten oder krystallinisches Pulver, verliert das Krystallwasser bei 130°, wobei es gelb gefärbt zurückbleibt; die wasserhaltige Verb. schm. bei 120—122° zu einer dicken, gelben Fl., aus welcher bei ca. 130° Gasbläschen entweichen; reichlich l. in k. Methylalkohol, A. und Eg., kaum l. in Bzl., Chlf. etc.; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. $H_2SO_4 + 7$ Vol. H_2O) ein neues Dithioanilin, gelbliches Pulver. — *Pseudodithioacetanilid*, $C_{11}H_{10}N_2S_2(COCH_3)_2$; ist in dem in Methylalkohol unl. Teil des belichteten β -Dithioacetanilids enthalten. Nadelchen (aus A.), F. 160°, Nadeln (aus Eg.), F. 162°; beide Präparate enthalten Krystallalkohol, bzw. Krystalleisessig, welche entweichen, wenn man auf 130° erhitzt. Die hierbei erhaltene Substanz ist gelb gefärbt, wl. in Methylalkohol u. Eg., l. in A., spurenweise l. in W., Ä. u. Bzl., geht mit Essigsäure, Al-Pulver u. wenig HCl nicht in p-Acetaminothiophenol über, sondern in ein auch in h. W. wl. Mercaptan, das sich in NaOH auflöst u. in verd. alkoh. Lsg. mit Bleiacetat eine gelbe Fällung gibt; die Reduktion erfolgt, im Gegensatz zu β -Dithioacetanilid, schwierig und langsam; wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. $H_2SO_4 + 3$ Vol. H_2O) zu einer stark gelben Base verseift, die ein krystallisierendes farbloses Sulfat gibt.

β -Benzylsulfid, $C_{14}H_{14}S_2$, entsteht bei Belichtung von Benzylsulfid in Eg. mit oder ohne Jod; kleine, farblose Blättchen (aus Methylalkohol oder A.), Nadeln oder zugespitzte Prismen (aus Essigsäure); F. 69—70°; etwas leichter l. in A. u. Eg. als das bisher bekannte (α -) Benzylsulfid; wird bei kurzem Erwärmen mit A. und

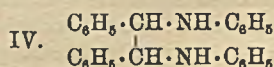
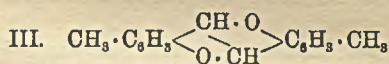
NaOH in die α -Verb. umgewandelt. — Krystallisiert man den in A. II. Anteil des belichteten α -Benzylsulfids einmal aus absol. Methylalkohol um, so enthält das Prod. annähernd 1 Mol. Krystallmethylalkohol; offenbar ist das Gemenge von α - u. β -Benzylsulfid der Träger dieses Krystallalkohols, denn bei weiterem, drei- bis viermaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist die Erscheinung gleichzeitig mit den niedrig schmelzenden Verunreinigungen verschwunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 626—34. 7/3. [20/2.] Freiburg i/Br.)

BLOCH.

O. Anselmino, *Reduktionsprodukte Schiffscher Basen*. Durch Reduktion von *o*-Oxy-*m*-methylbenzalanilin (I.) mit Zinkstaub u. Eg. bei mittlerer Temperatur oder mit Na und sd. A., sowie durch Kochen des entsprechenden Benzylalkohols mit Anilin erhält man *o*-Oxy-*as*-*m*-xylylanilin, $C_{14}H_{15}ON$ (II.); Nadelchen aus Lg.;



F. 101°; II. in A., Bzl. — Durch Digestion mit Acetanhydrid entsteht das *N*-Acetyl-derivat; Nadeln aus Lg.; F. 102°. — *Di*-*o*-oxy-*m*-methylhydrobenzoindiosoanhydrid, $C_{16}H_{14}O_4$ (III.), aus dem durch Spaltung von I. regenerierten Oxyaldehyd bei tagelanger Einw. von Eg. und Zinkstaub auf dem Wasserbade; Nadelchen aus A.; F. 172°. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Eg. oder bei längerem Aufbewahren erhält man eine Modifikation vom F. 194°; dieselbe ist beständig gegen sd., alkoh. NaOH und löst sich mit blutroter Farbe in H_2SO_4 . — Beim Behandeln von I. in Ä. mit Aluminiumamalgam bildet sich *Di*-*o*-oxydi-*m*-methyl-dianilinodibenzyl, $C_{28}H_{28}O_2N_2$; derbe, harte Krystalle; F. 169°; wl. in k. Ä. — Durch Acetylierung der beiden Phenolhydroxyle und der beiden basischen Reste entsteht das *Tetraacetyl*derivat, $C_{28}H_{28}O_6N_2$; F. 262°; swl. in Bzl. — *Dianilinodibenzyl*, $C_{22}H_{24}N_2$ (IV.),

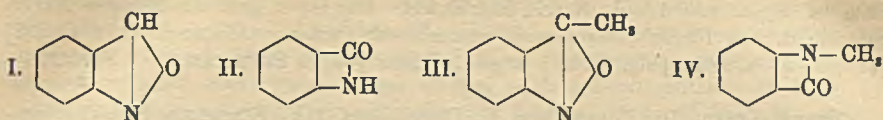


durch Reduktion von *Benzalanilin* in Ä. mit Aluminiumamalgam; Blättchen aus Methylalkohol; F. 139°; sll. in Bzl.; swl. in Lg.; geht bei häufiger fraktionierter Krystallisation aus A. in eine zweite Modifikation über; Nadelchen; F. 164°; wl. in A. — *Diacetanilinodibenzyl*, $C_{30}H_{30}O_2N_2$, gewinnt man durch Einw. von Acetylchlorid; nicht krystallisierbar; zers. sich oberhalb 300°; ll. in Chlf., Eg., A.; unl. in Bzl. — *Dibenzalanilinodibenzyl*, $C_{40}H_{40}O_2N_2$, durch Einw. von Benzoylchlorid, Nadelchen aus Chlf. und Bzl.; sublimiert weit über 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 621—23. 7/3. [18/2.] Greifswald. Chem. Inst.)

JOST.

Gustav Heller, *Über die Konstitution des Anthranils*. Zusammenfassende Darstellung. (Fünfte experimentelle Abhandlung.) (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 516; C. 1905. I. 243.) Vf. gibt zunächst eine ausführliche Übersicht über die früheren Arbeiten zur Aufklärung der Konstitution des *Anthranils*, die einer der beiden Formeln I. oder II. entsprechen muß. Die Formel II. ergibt sich aus seiner Beziehung zur Anthranilsäure, während Formel I. dem Zusammenhang mit *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd besser gerecht wird. Vf. wendet sich schließlich gegen die Argumentation von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 819; 37. 966; C. 1903. II. 35; 1904. I. 1078) zugunsten der Formel I. Hierüber muß auf das Original verwiesen werden. Die vorliegende Arbeit beweist experimentell, daß die von BAMBERGER durch Reduktion von *o*-Nitroacetophenon erhaltene Verb., die die Formel III. haben muß, kein Analogon des *Anthranils* ist. Die BAMBERGERsche Verb. ist daher nicht als *Methylanthranil*, sondern als *Methylanthroxan* zu bezeichnen.

Das eigentliche Methylantranil (IV.) ist noch nicht bekannt. Vf. hält demnach für das Anthranil die Formel II. für richtig.



Mit Otto Nötzel wurde die vergleichende Oxydation des *Anthranils* und des *Methylanthrooxans* studiert. Setzt man zu einer Lsg. von 30 g Kaliumbichromat in 400 g W., 265 g HNO_3 (19,5%) und bei 75° tropfenweise 5 g Anthranil, so entsteht *o-Azocybenzoesäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$. Fast farblose, flache Prismen aus W. F. 246° unter Zers. — *Dimethylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$. Mit Dimethylsulfat in sodaalkal. Lsg. Farblose (nicht goldgelbe, wie angegeben) Nadeln aus Methylalkohol. F. 116—117°; ll. in den meisten Lösungsmitteln außer Lg. Oxydiert man Methylanthrooxan unter gleichen Bedingungen, so entstehen nur harzige Prodd. Wenn man dagegen 6 g Kaliumdichromat in 80 g W. mit 25 g H_2SO_4 (16,3%) und 25 g HNO_3 (19,5%) u. dann bei 40—50° mit 1 g Methylanthrooxan versetzt, so entsteht *o-Nitrosoacetophenon*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$. Gelbe Prismen aus Bzl.; wl. in A., Ä., Chlf., zll. in Eg. Bei 128° Dunkelfärbung. F. 129° unter Zers.; l. in h. Alkali unter Grünfärbung und B. von Azoyacetophenon. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. entsteht Methylanthrooxan zurück.

Benzoyliert man 2 g Anthranil in 40 g Pyridin bei -10° mit 12 g Benzoylchlorid, so entstehen ca. 10% *Benzoylanthranil*. Das Hauptprod. der Rk. ist ein chlorhaltiger, harziger Körper. Unter den gleichen Bedingungen wird Methylanthrooxan von Benzoylchlorid angegriffen. Aus *Anthroxansäure* konnte durch Erhitzen keine einheitliche Substanz, besonders aber kein Anthranil und keine Isatosäure erhalten werden. — *Anthranilnitrosamin*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3$, 1,2 g Anthranil in 15 g 23%iger Salzsäure werden bei -15° mit 0,7 g Natriumnitrit behandelt. Nadeln aus Chlf. + PAe. Unbeständig. Es enthält anscheinend 1 Mol. H_2O . — *Methylanthrooxan* reagiert nicht mit Phenylhydrazin und wird in Pyridinlsg. von Benzoylchlorid nicht angegriffen. Auch mit Chlorkohlensäureäther reagiert Methylanthrooxan im Gegensatz zu Anthranil nicht. Was. Natronlauge wirkt nicht auf Methylanthrooxan ein, Jodmethyl nur in der Hitze und unter Verharzung. Im Gegensatz zu Anthranil reagiert Isatin mit Blausäure unter B. von *Hydrocyanisatin*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$. Farblose Krystalle aus Aceton + Lg.; wl. in Bzl., ll. in A. und Ä. Wird durch sd. W. unter Rückbildung von Isatin gespalten. Verliert auch beim Erhitzen HCN und zeigt den F. des Isatins. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 145—71. 6/2. Leipzig. Lab. f. angewandte Chem. von E. BECKMANN.) POSNER.

Gustav Heller, *Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung*. Vf. hat früher (J. f. prakt. Ch. [2] 76. 58; C. 1907. II. 1406) gefunden, daß Benzoldiazoniumlsg. mit Anthranil *Phenoltrisazobenzol* liefert. Es zeigte sich nun, daß dieselbe Verb. entsteht, wenn man an Stelle von Anthranil andere Basen, wie Chinolin, Methylanthrooxan u. a. nimmt. Das bei der Zers. von Benzoldiazoniumlsg. entstehende Phenol wird durch diese Basen ebenso wie durch freies Alkali zur Aufnahme von drei Azogruppen veranlaßt. Hydroxylionen scheinen also die Azokuppelung in einzelnen Fällen zu befördern, bezw. den weiteren Eintritt einer Azogruppe zu veranlassen.

Phenoltrisazobenzol. 12 g Anthranil werden mit 600 g W. verrührt, mit einer Lsg. von 30 g Soda in 200 g und unter Eiskühlung mit Diazoniumlsg. aus 9,3 g Anilin versetzt und 24 Stdn. unter Kühlung gerührt. Ebenso wie Anthranil wirken

Methylanthroxan und Chinolin. Am besten entsteht Phenoltrisazobenzol, wenn man 3 Mol. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol. Phenol (9,3 g Anilin, 3,1 g Phenol, 550 ccm Fl.) bei Ggw. von 4 Mol. NaOH kombiniert. Bei Ggw. größerer Mengen NaOH tritt die B. von Phenoltrisazobenzol immer mehr zurück. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 189—92. 6/2. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von E. BECKMANN.) POSNER.

Frank Tutin, *Die Konstitution des Umbellulons*. III. SEMMLERS Konstitutionsbeweis für das *Umbellulon* (S. 462) stützt sich im wesentlichen auf Umsetzungen des β -Dihydroumbellulons. Das von SEMMLER für dessen Darst. verwendete, durch Fraktionierung des äth. Öles von *Umbellularia californica* gewonnene Umbellulon war nun sicher nicht einheitlich. Denn einmal hat das über das Semicarbazidosemicarbazon gereinigte Umbellulon $\alpha_D = -37^\circ$, SEMMLER dagegen $\alpha_D = -31^\circ 30'$ (im 1 dem-Rohr), und ferner liefert das nur durch Fraktionierung gereinigte Keton bei der Reduktion mit Natrium und A. ein Gemisch von Alkoholen $C_{10}H_{16}O$ u. $C_{10}H_{18}O$. Oxydiert man nun dieses Gemisch mit Chromsäure zum sog. β -Dihydroumbellulon, so erhält man ein Keton $C_{10}H_{16}O$, wobei aber der A. $C_{10}H_{18}O$ offenbar völlig zerstört wird. Das *Semicarbazon dieses β -Dihydroumbellulons* bildet Krystalle aus A., F. 150° , den auch SEMMLER angibt; fraktioniert man aber dieses Material aus Essigäther, so erhält man schließlich ca. 30% desselben in Nadeln, F. 204° , swl. in Essigester. Das hieraus regenerierte Keton ist nun gegen Brom gesättigt und offenbar die Stammverb. von SEMMLERS Benzalverb. Die leichter l. Anteile des Semicarbazons liefern ein Keton, das Br in Chlf. entfärbt. *β -Dihydroumbellulon* ist also ein Gemisch, so daß der Name besser zu streichen wäre. Und SEMMLER hat höchst wahrscheinlich die Homotanacetondicarbonensäure aus einem Bestandteil dieses Gemisches erhalten, der gar nicht mit Umbellulon verwandt ist. Auf jeden Fall ist es falsch, β -Dihydroumbellulon als ein an der Doppelbindung reduziertes Umbellulon aufzufassen, da für das α -Dihydroumbellulon diese Beziehung zum Umbellulon sicher nachgewiesen ist. Schließlich müßte das *Tetrahydroumbellulon* mit dem Menthon identisch sein, wenn SEMMLERS Formel richtig wäre, was ebenfalls nicht zutrifft. SEMMLERS Unterss. können also nur für ein Keton in Betracht kommen, das neben Umbellulon im *Umbellulariaöl* vorkommt. (Proceedings Chem. Soc. 24. 23—24. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London 93. 252—60. Februar. London. E. C. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

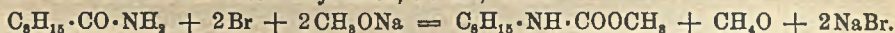
Martin Onslow Forster und Henry Holmes, *Studien in der Camphanreihe*. Teil 25. *Einwirkung von Diazomethan auf die beiden Modifikationen des Isonitrosocamphers*. (Vgl. FORSTER, Journ. Chem. Soc. London 87. 232; C. 1905. I. 1322.) Bei der Einw. von Diazomethan auf den stabilen *Isonitrosocampher* in Ä., entsteht der N-Methyläther desselben, während der labile durch weniger als 1 Mol. Diazomethan nur in die stabile Form umgelagert wird. Völlig abweichend hiervon verhalten sich die beiden *Benzaldoxime*; Vorverss. haben ergeben, daß die Antiform durch Diazomethan in den O-Methyläther übergeführt wird, die Synform aber unverändert bleibt.

Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Isonitrosocampher in Gegenwart von Natriumäthylat. Man übergießt 50 g Isonitrosocampher mit einer Lsg. von 6,5 g Natrium in 400 ccm A. und fügt zur entstehenden dunkelroten Lsg. 47 g p-Nitrobenzylchlorid, in 100 ccm A. suspendiert, wobei die Farbe über grün in dunkelblau übergeht; beim Kochen wird die Flüssigkeit braun u. scheidet in 2—3 Stdn. einen Nd. ab: *Verb.* $C_{17}H_{20}O_4N_2$, bräunliche Prismen aus A., F. 175° ; $[\alpha]_D = 123^\circ$ (0,2694 g in 25 ccm Chlf.); bei kurzem Erhitzen auf F. entsteht p-Dinitrostilben, F. $280-285^\circ$. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch eine geringe Menge der *Verb.*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$, kanariengelbe Tafeln aus A., F. 214° ,

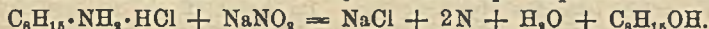
$[\alpha]_D = -65,3^\circ$ (0,5737 g in 25 ccm Chlf.); die Drehung vermindert sich beim Stehen der Lsg am Licht. Beim Eindampfen der eingeeigneten Lsg. bleibt ein rotes, zähes Öl zurück, das, in Methyl-, Äthyl- oder Isobutylalkohol gel., durch Basen blau gefärbt wird; in Ä., Bzl., Chlf., PAe., Phenol tritt diese Farbenänderung nicht ein; durch SS. wird die Farbe wieder aufgehoben. — Arbeitet man mit p-Nitrobenzylbromid, so erhält man neben diesem Öl nur noch p-Dinitrostilben; in Ggw. von trockenem Silberoxyd erzeugt das Bromid eine isomere *Verb.*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$, farblose Prismen, F. 114° , $[\alpha]_D = 138^\circ$ (0,3502 g in 25 ccm Chlf.); das farbgebende Öl ist das einzige Prod., wenn in dieser Rk. das Bromid wieder durch das Chlorid ersetzt wird.

Formaldehyd reagiert mit Iminocampher in Ä. in Ggw. einer geringen Menge S. unter B. einer Substanz, die in alkoh. Lsg. durch Alkali fuchsinrot wird; durch Ä. wird aus dieser Lsg. ein fester unbeständiger Körper gefällt, der durch verd. H_2SO_4 in Campherchinon, Formaldehyd und Ammoniak zerlegt wird. — 100 g Isonitrosocampher, 13 g Natrium, in 500 ccm A. gel., und 95 g Äthyljodid werden 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; nach dem Abreiben des O-Äthyläthers mit Wasserdampf fällt Na_2CO_3 den *N-Äthyläther des Isonitrosocamphers*, $C_{12}H_{19}O_3N$, gelbliche Krystalle, F. 57° , ll. in k. W., weniger l. in h. W., ll. in organischen Mitteln; $[\alpha]_D = 248,1^\circ$ (0,3116 g in 25 ccm Chlf.). Die N-Alkyläther des Isonitrosocamphers und Campherchinon werden durch Wasserstoffsperoxyd zu Camphersäure oxydiert. Keiner der beschriebenen Verss. hat Resultate ergeben, die die Aufklärung des Unterschiedes zwischen den beiden Isonitrosocamphern fördern könnten. (Proceedings Chem. Soc. 24. 8—9. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London 93. 242—52. Februar. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

L. Bouveault und G. Blanc, *Neue Derivate des Camphenilons; seine Konstitution*. Das durch Zers. des Reaktionsprod. aus Camphenilon und Na-Amid (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2577; C. 1906. II. 878) mit W. erhältliche *Dihydrocampholenamid* geht beim Behandeln mit Brom in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Methylat in das *Urethan*, $C_8H_{15}\cdot NH\cdot COOCH_3$, Kp₁₇. 148° , erstarrt mit der Zeit zu farblosen Krystallen, F. 26° , über:

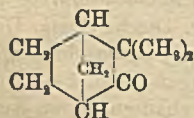


Durch Einw. von überschüssiger alkoh. Kalilauge bei 120° wird das Urethan in Carbonat und *Apocamphenylamin* (*Aminoapocamphenylan*), $C_8H_{15}\cdot NH_2$, verseift. Farblose Fl. von eigenartigem Geruch, Kp. 149° , absorbiert energisch CO_2 unter B. eines krystallinischen Carbonats; *Harnstoff*, F. 163° . Das Chlorhydrat diesesamins zers. sich unter dem Einfluß von $NaNO_2$ in N und Apocamphenilol:



Dieses *Apocamphenilol*, $C_8H_{15}OH$, Fl., Kp₁₇. $81-82^\circ$, wird durch CrO_3 zu *Apocamphenilon*, Fl. von sehr charakteristischem Geruch, Kp₁₇. $78-79^\circ$, D₄⁰. 0,921, oxydiert.

Dieses Apocamphenilon (*Semicarbazon*, F. 198° , *Dibenzalderivat*, gelbe Krystalle, F. 143°) ist identisch mit β -*Isopropylcyclopentanon*, $\overline{CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2}$.



Hieraus folgt, daß das Apocamphenilol nichts anderes als β -*Isopropylcyclopentanol*, das Apocamphenylamin nichts anderes als β -*Isopropylcyclopentylanin* und das Dihydrocampholenamid nichts anderes als das *Amid der β -Isopropylcyclopentanoncarbonsäure* ist. Die B. dieses Amids aus Camphenilon und Na-Amid läßt sich ohne weiteres erklären, wenn dieses Keton die von WAGNER vorgeschlagene nebenstehende Konstitution besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 233—36. [3/2.*]) DÜSTERB.

Max Kuntze, *Das ätherische Öl von Cardamine amara L.* (Vgl. K. FEIST, Apoth.-Ztg. 20. 832; C. 1905. II. 1430.) Vf. erhielt bei der Behandlung des Öles mit alkoh. Ammoniak in der Hauptsache *d*-Butylthioharnstoff neben einer geringeren Menge eines in rosettenförmigen Drusen vom F. 159° kristallisierenden Körpers. Letzterer Körper besteht möglicherweise aus Benzylthioharnstoff, was auf eine Beimengung des Krautes von *Lepidium sativum* zum Ausgangsmaterial hindeuten würde. Vf. wird seine Unterss. an völlig reinem Material von *Cardamine amara* wiederholen. (Arch. der Pharm. 245. 657—59. 18/1. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Max Kuntze, *Das ätherische Öl von Brassica rapa var. rapifera Metzger.* Das in den äußeren Partien der weißen Rübe, auch Wasserrübe genannt, enthaltene äth. Öl lieferte bei der Behandlung mit alkoh. NH₃ Phenyläthylenthioharnstoff. Das Öl entsteht in der Rübe erst aus einem Glucosid unter dem Einfluß von W. (Arch. der Pharm. 245. 660—61. 18/1. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. Leuchtenberger, *Über das Harz von Pinus Jeffreyi Murr.* Das von seinem aus Heptan bestehenden KW-stoff zum größten Teil befreite Harz bildet braune, glasige Stücke von stark orangeähnlichem Geruch, l. in A., Ä., Bzl., Eg., CCl₄, Pyridin und PAe. Die äth. Harzlg. wurde nacheinander mit 1%ig. Ammoniumcarbonat- und Sodalsg. erschöpft und der Rückstand sodann durch Wasserdampf vom äth. Öl befreit. — Die durch Ausschütteln der äth. Harzlg. mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlg. erhaltliche S. ließ sich durch alkoh. Bleiacetatlg. in die ein in A. unl. Bleisalz bildende α -Jeffropininsäure, C₁₀H₁₄O₃, weißes, amorphes Pulver, F. 160—161°, Ausbeute 4%, und die ein in A. l. Bleisalz bildende β -Jeffropininsäure, C₁₂H₁₈O₃, weißes, amorphes Pulver, F. 81—82°, Ausbeute 9%, zerlegen. Das Gleiche war der Fall bei der durch Ausschütteln mit 1%ig. Sodalsg. erhaltlichen α -Jeffropinolsäure, C₁₄H₂₀O₃ oder C₁₄H₂₂O₃, weißes, amorphes Pulver, F. 117—118°, Ausbeute 35%, u. der β -Jeffropinolsäure, C₁₄H₂₀O₃ oder C₁₄H₂₂O₃, weißes, amorphes Pulver, F. 77—78°, l. in Toluol nur zu 38%, in PAe. nur zu 65%, Ausbeute 38,2%. Sämtliche 4 SS. sind einbasisch. Die Jeffropinolsäuren schließen sich am nächsten an die Silveolsäure u. die Japopinitolsäure an, die Jeffropininsäuren sind Homologe der Palabieninsäure. Das äth. Öl, Ausbeute 0,6%, Kp. 203°, besaß einen kräftigen Orangengeruch, verharzte aber an der Luft. Das Resen, Ausbeute 10,4%, ließ sich nicht in analysenreiner Form erhalten. (Arch. der Pharm. 245. 701—7. 18/1. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

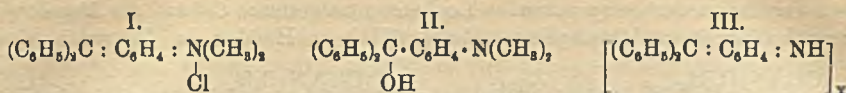
DÜSTERBEHN.

B. Tollens, *Über das Gummi der Myrrhe. Bemerkung zu der Abhandlung von O. von Friedrichs über das Myrrhengummi.* Im Anschluß an die erwähnte Arbeit von FRIEDRICHs (Arch. der Pharm. 245. 427; C. 1907. II. 1912) weist Vf. darauf hin, daß er vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit HAUERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3312; C. 1903. II. 1167) aus den Prodd. der Hydrolyse des Myrrhengummis nicht nur mit Wahrscheinlichkeit, sondern mit Gewißheit Galaktose, Arabinose u. Xylose erhalten habe. (Arch. der Pharm. 246. 70. 18/2.)

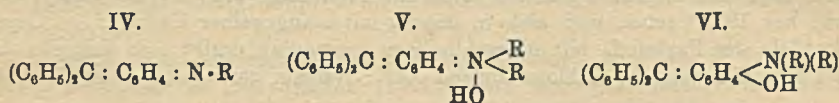
DÜSTERBEHN.

E. Noeltling und K. Philipp, *Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbbasen.* Wie besonders aus Arbeiten von BAeyer und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2848; C. 1904. II. 774) bekannt ist, können die den Triphenylmethanfarbstoffen (z. B. I.) entsprechenden Basen in 2 Formen auftreten: einer ungefärbten, zweifellos als Carbinol (II.) aufzufassenden, und einer farbigen, chinoid gebauten, deren Konstitution jedoch noch nicht in allen Fällen aufgeklärt ist. Enthalten die betreffenden Farbstoffe unsubstituierte Aminogruppen, so scheinen die in Ä. mit gelbbrauner Farbe l., sich leicht polymerisierenden Farbbasen unter Abspaltung von 1 Mol.

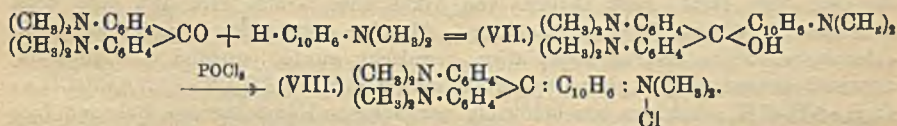
H₂O entstehende Iminoverbb. (III.) zu sein; ist die NH₂-Gruppe monoalkyliert, so



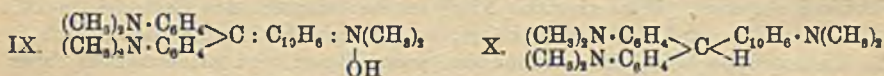
kann man neben den farblosen Carbinolbasen wiederum um 1 H₂O ärmere Iminobasen (IV.) isolieren, die in diesem Fall jedoch monomolekular und in reiner Form darstellbar sind; bei den Triphenylmethanfarbstoffen mit Dialkylaminogruppen sind bisher nur die farblosen Carbinolbasen (Typus II.) sicher bekannt, doch ist hier die Existenz isomerer gefärbter Chinonimoniumbasen (V.; event. auch VI.:



vgl. GOMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1878; C. 1907. II. 57) von HANTZSCH und OSSWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 280; C. 1900. I. 595) bereits wahrscheinlich gemacht worden. — Zur weiteren Klärung dieser Fragen haben Vf. nach den Angaben des DRP. 27 789 das *Michlersche Keton* mit *Dimethyl- α -naphthylamin* bei Ggw. von POCl₃ kondensiert, wobei das von ihnen kurz als „*Naphthoblau*“ bezeichnete *Chlorid des Hexamethyltriaminodiphenylnaphthylcarbinols* entsteht:



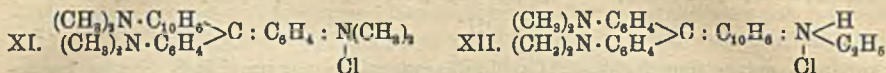
Durch Behandeln der tiefblauen Schmelze mit Alkali bildet sich die zugehörige *Farbbase* C₂₀H₁₂N₂(OH) (IX.); dunkelgrün schimmernde Krystalle aus Xylol; F. 260 bis 261°; Lsgg. in Ä. u. Xylol dunkelrotbraun, in A. rotviolett; schüttelt man die Ä.- oder Bzl.-Lsg. mit eiskalter, verd. HCl, so färbt sich dieselbe sofort blau. — Als die Farbbase nicht aus Xylol, sondern aus Ä. umkrystallisiert wurde, resultierten farblose Nadelchen, die schon bei 153° schm., ebenfalls die Formel C₂₀H₁₂N₂(OH) hatten u. sich in Ä. farblos lösten; diese Substanz dürfte mithin das *Carbinol* VII. sein. — Die aus beiden Basen sich unter der Einw. von SS. zurückbildenden Salze sind wie das Chlorid VIII. in W. sl. und unterscheiden sich hierdurch scharf von den entsprechenden Derivaten des Farbstoffs aus MICHLETSchem Keton u. *Monomethyl- α -naphthylamin*; dagegen sind die Nuancen, mit welchen die beiden Farbstoffe Seide, Wolle und tannierte Baumwolle anfärben, einander sehr ähnlich: sie liegen zwischen denen des *Viktoriablaus R* u. B. — Durch Reduktion des „*Naphthoblaus*“ erhält man die *Leukoverb.* C₁₉H₁₀N₂ (X.), die auch durch Kondensation von



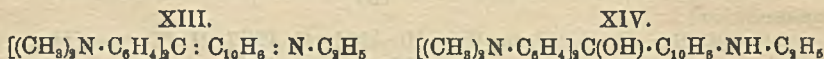
MICHLETSchem *Hydrol* mit *Dimethyl- α -naphthylamin* darstellbar ist; weiße, bei 172° schm. Nadeln; durch Oxydation mit Chloranil liefern sie den Farbstoff VIII. zurück. — Daß letzterer die chinoide Bindung nicht etwa in einem der Benzolkerne (Formel XI.) enthält, folgt daraus, daß bei 3 tägigen Erhitzen mit verd. H₂SO₄ aus ihm glatt die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen werden (Eintritt der Spaltung am chinoiden Kern!).

Unter dem Namen „*Neuviktoriablau*“ oder „*Viktoriablau R*“ findet sich das aus

MICHLERSchem Keton durch Kondensation mit *Monoäthyl- α -naphthylamin* oder durch Oxydation der entsprechenden Leukobase hergestellte *Chlorid des Monoäthyl-tetramethyltriaminonaphthylidiphenylcarbinols* (XII.) im Handel; in W. zwl., grüne



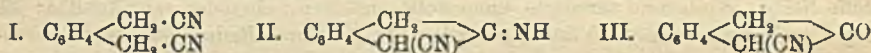
Nadeln, die beim längeren Erwärmen mit H_2SO_4 ebenfalls glatt in das zur Darst. verwendete Keton und die Base $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ zerfallen. — Läßt man die Lsg. des Farbstoffs in verd. Essigsäure in KOH einfließen oder tropft KOH in die h., alkoh. Lsg. ein, so erhält man das rotbraune *Imid* XIII. das, aus Ä. unkristallisiert, bei $192,5^\circ$ schm. und sich in diesem mit orangegelber Farbe l. — Durch Behandeln des Farbstoffs mit überschüssigem Ammoniak ergibt sich dagegen das um 1 Mol. H_2O reichere farblose *Carbinol* XIV.; Nadeln, deren Lsgg. in Ä., Bzl. etc.



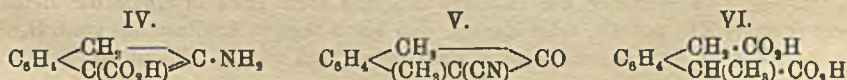
ebenfalls ungefärbt sind. Beim Erhitzen färbt sich die Carbinolbase von etwa 150° ab rot und wird bei $159-162^\circ$ fl.; bei Anwendung eines auf 160° vorgewärmten Bades wird der F. bei $167-170^\circ$ gefunden. — Eine weit glattere Rückbildung des Imids findet beim kurzen Erhitzen mit Glycerin bis zum Sieden statt, wobei sich die Lsg. blau färbt, beim Zufügen von Alkali aber farblos wird und dann beim Eingießen in W. das Imid ausscheidet. — Als eine eisgekühlte Lsg. des Farbstoffchlorids mit 5%ig. Natriummethylatlg. vermischt wurde, entstand der *Monoäthyl-tetramethyltriaminonaphthylidiphenylcarbinolmethyläther*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; farblose, büschelförmig verwachsene Nadelchen aus Bzl. und Lg.; F. 178° ; wird von verd. SS. unter Rückbildung des Farbstoffs verseift. — Der entsprechende *Äthyläther*, $\text{C}_{31}\text{H}_{57}\text{ON}_6$, wurde durch 1-stdg. Kochen des Farbstoffchlorids mit Natriumäthylatlg. gewonnen; etwas gelbliche, kugelige Krystallgebilde aus Ä.; F. 153° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 579—85. 7/3. [7/2.] Mülhausen. Chemieschule.)

STELZNER.

Charles Watson Moore u. Jocelyn Field Thorpe, *Bildung und Reaktionen von Iminverbindungen*. VI. Teil. *Bildung von Derivaten des Hydrindens aus o-Phenylendiacetonitril*. o-Phenylendiacetonitril (I.) geht beim Erwärmen seiner alkoh. Lsg. in Ggw. von etwas Natriumäthylat vollständig in α -Cyan- β -iminohydrinden (II.) über. Letzteres erweist sich als eine echte Iminverb., da es durch Hydrolyse in α -Cyan- β -hydrindon (III.) verwandelt wird und mit HNO_3 keinen



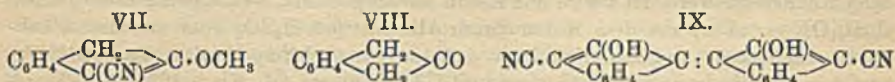
Stickstoff abspaltet. Wird aber das Nitril in die entsprechende Carbonsäure (IV.) oder deren Ester und Amid übergeführt, so geht gleichzeitig die Iminogruppe in die Aminogruppe über; diese Amine sind wahre Basen, und nichts spricht dafür, daß sie etwa auch noch als Imine reagieren könnten (vgl. ATKINSON, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 89. 1906; C. 1907. I. 728). α -Cyan- β -hydrindon (III.) ist ein Keton u. gibt bei der alkal. Methylierung α -Cyan- α -methyl- β -hydrindon (V.),



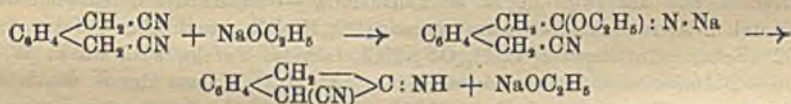
das bei der Hydrolyse zu o-Phenylenessigpropionsäure (VI.) aufgespalten wird; bei

der Einw. von Methylsulfat entsteht aber 3-Cyan-2-methoxyinden (VII.) und entsprechende O-Derivate werden, unabhängig von der Alkylierungsmethode, bei der Äthylierung ausschließlicly erhalten. Es scheinen hier besondere sterische Verhältnisse vorzuliegen, welche bedingt sind durch den Raum, der den am α -Kohlenstoff stehenden Substituenten zur Verfügung steht. So können H und CN oder auch CH_3 und CN zusammen am α -Kohlenstoff stehen, soll aber ein größeres Radikal an die Stelle von H treten, so tritt die Verschiebung zum benachbarten Kohlenstoff ein. Dieselbe Anschauung kann auch zur Erklärung der Umwandlung des Imins in Amin bei der Umformung der CN-Gruppe in die größeren Gruppen $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, $\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und $\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ dienen, da doch bei den großen Unterschieden in den Eigenschaften dieser Gruppen deren chemische Natur keine ausreichende Erklärung zuläßt.

2-Aminoinden-3-carbonsäure (IV.) geht bei der Dest. ihrer Lsg. in verd. H_2SO_4 mit Wasserdampf in β -Hydrindon (VIII.) über, wobei wahrscheinlich β -Imino-hydrinden als Zwischenprod. auftritt. In alkal. Lsg. wird α -Cyan- β -iminohydrinden durch den Luftsauerstoff zu Bis-1-cyan-2-oxyinden (IX.) oxydiert, was der B. des



Indigos aus Indoxyl entspricht. Alle Derivate des β -Hydrindons lösen sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Zum Unterschied von allen bisher dargestellten Iminonitrilen (ATKINSON, THORPE, l. c.) bildet β -Imino- α -cyanhydrinden kein Na-Derivat, so daß bei seiner B. die katalytische Wrkg. des Natriumäthylats deutlicher zutage tritt als bei den früheren Fällen, in denen das entstehende Iminonitril eine entsprechende Menge des Katalysators vernichtete. Es wird daher wohl richtig sein, alle analogen Rkk. nach dem Schema:



zu formulieren.

Experimentelles. *o*-Phenylendiäcetonitril (I.) entsteht beim Eintragen von fein verteiltem ω,ω' -Dibrom-*o*-xylol (Darst. nach ATKINSON, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 91. 1687; C. 1907. II. 2053) in eine sd. alkoh. Lsg. von KCN, das in 10% Überschuß angewendet wird; nach Zusatz von W. zieht man mit Ä. aus; Prismen aus A., F. 60°; unter 18° bildet es eine labile Form in Nadeln, welche leicht in die stabile übergeht. — *o*-Phenylendiäcetonamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2)_2$, aus dem Nitril beim Stehen seiner Lsg. in der 5fachen Menge konz. H_2SO_4 , Nadeln aus W., F. 198°, swl. in A.; gibt beim Kochen mit KOH *o*-Phenylendiessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, Krystalle aus W., F. 150°. — β -Imino- α -cyanhydrinden, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (II.), aus 10 g *o*-Phenylendiäcetonitril in 40 ccm A. beim 1-stünd. Kochen mit 1 ccm einer Lsg. von 1 g Na in 10 ccm A. in einer H-Atmosphäre, fast farblose Prismen aus h. A., F. 193°, sublimiert beim Erhitzen, ll. in h. A., wl. in k. A., Bzl., unl. in W.; gibt mit konz. H_2SO_4 in Ggw. einer Spur eines Oxydationsmittels (Selenensäure) eine blaue Lsg.; Phenylhydrazin erzeugt das Phenylhydrazon des α -Cyan- β -hydrindons (s. unten). — 3-Cyan-2-äthoxyinden, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$, aus dem Imin beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit $\frac{1}{8}$ Vol. konz. H_2SO_4 , farblose Nadeln aus A., F. 84°, Kp₁₅. 212°. — Bis-1-cyan-2-oxyinden, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (IX.), roter, amorpher Nd. aus der Lsg. des K-Salzes durch HCl, sublimiert zum Teil beim Erhitzen, zers. sich aber weitgehend, ohne zu schm.; unl. in allen Mitteln; l. in kaustischen und

kohlensauren Alkalien. K-Salz, $K_2 \cdot C_{30}H_8O_2N_2$, entsteht beim Durchleiten von Luft durch eine alkoh. Lsg. von β -Imino- α -cyanhydrinden, die ein Äquivalent KOH enthält, bei 50°, tiefblaue Nadeln, unl. in k. W., ll. in sd.; die NH_4 - und Na-Verb. sind leichter löslich.

α -Cyan- β -hydrindon, $C_{10}H_7ON$ (III.), aus 10 g des Imins beim Kochen mit 200 ccm W. und 50 ccm konz. HCl in 10–15 Min. farblose Tafeln aus verd. A. oder Eg., F. 172° (Zers.); ll. in Alkalicarbonaten; gibt mit H_2SO_4 eine blaue, mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung. — *Phenylhydrason*, $C_{10}H_{13}N_3$, aus dem Keton beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eg., Nadeln aus Alkohol, F. 187° (Zers.). K-Salz, $K \cdot C_{10}H_8ON$, krystallinischer Nd. aus der alkoh. Lsg. des Ketons durch alkoh. KOH, farblose Tafeln aus A., ll. in A.; das Na-Salz ist viel weniger löslich; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{10}H_8ON$, weißer Nd. aus der Lsg. des K-Salzes durch $AgNO_3$. — *O-Benzoylderivat*, $C_{17}H_{11}O_2N$, farblose Nadeln aus A., F. 123°. — Bei 12-stünd. Kochen mit überschüssigem, wss. KOH geht α -Cyan- β -hydrindon in o-Phenylendiessigsäure über. — *3-Cyan-2-methoxyinden*, $C_{11}H_9ON$ (VII.), aus dem Keton und Methylsulfat oder Methylalkohol u. H_2SO_4 , farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 88°, Kp_{75} . 195°; beim Kochen mit verd. HCl wird das Keton zurückgebildet. — *3-Cyan-2-äthoxyinden*, $C_{13}H_{11}ON$ (s. oben) aus dem Keton durch Alkohol und H_2SO_4 oder aus den Alkalisalzen des Ketons und Äthyljodid. — α -Cyan- α -methyl- β -hydrindon, $C_{11}H_9ON$ (V.), aus den Alkalisalzen des Ketons und CH_3J , farbloses Öl, Kp_{75} . 187°. — *Phenylhydrason*, $C_{17}H_{15}N_3$, gelbe Prismen aus A., F. 169°. — *o-Phenylenessigpropionsäure*, $C_{11}H_{13}O_4$ (VI.) aus dem Keton bei der Hydrolyse mit ca. 3 Mol. KOH in Methylalkohol, farblose Nadeln aus W., F. 152°.

2-Aminoinden-3-carbonsäure, $C_{10}H_9O_2N$ (IV.), aus 20 g Iminonitril beim Eintragen in 200 ccm konz. H_2SO_4 , gelbliche Nadeln aus A., F. 171° (Zers.), l. in h. W.; wird beim Kochen mit W. langsam unter CO_2 -Entw. zersetzt; ihre Salze mit Basen und SS. werden sehr leicht hydrolysiert. Chlorhydrat, $C_{10}H_9O_2N \cdot HCl$, farblose Nadeln aus der Lsg. der S. in konz. HCl. — Neben der S. entsteht das in Alkali unl. *2-Aminoinden-3-carbonsäureamid*, $C_{10}H_{10}ON_2$, gelbliche Tafeln aus A., F. 202° (Zers.). Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}ON_2 \cdot HCl$, farblose Tafeln, wird durch W. zersetzt. — *2-Aminoinden-3-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus der S. durch A. u. H_2SO_4 oder aus 20 g Iminonitril, in 200 ccm H_2SO_4 gel., beim Erwärmen mit dem dreifachen Vol. A., gelbliche Nadeln aus A., F. 206°. Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}O_2N \cdot HCl$, farblose Nadeln; durch W. zers. Die Säure und ihr Ester liefern mit salpetriger Säure die berechnete Menge N; andere Prodd. der Rk. konnten nicht isoliert werden. — β -Hydrindon (VIII.) entsteht aus 30 g Aminoindencarbonsäure, in 80 g konz. H_2SO_4 und 240 g W. gel., beim Durchleiten eines kräftigen Dampfstromes durch die sd. Lsg.; farblose Nadeln, F. 58°, die sich im Gegensatz zu den Literaturangaben als ganz beständig erweisen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 12–14. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London 93. 165–87. Febr. Manchester. Univ.) FRANZ.

L. Rosenthaler, Notiz über Amygdalin. Nach Ansicht E. FISCHERS ist das Amygdalin ein Derivat der Maltose oder einer ganz ähnlich konstruierten Diglucose. — Wären die beiden Zuckerreste des Amygdalins wirklich maltoseartig gebunden, so müßte auch Maltose durch Emulsin spaltbar sein, was aber, wie Vf. experimentell nachweisen konnte, nicht der Fall ist. Ebenso entsteht bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin keine Maltose. (Arch. der Pharm. 245. 684–85. 18/1. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

M. Tswett, Über das Pigment des herbstlich vergilbten Laubes. Die Resultate der Unters. des Vf. lassen sich in folgendem zusammenfassen: Die vergilbten Blätter enthalten nur Spuren von den normalen Farbstoffen des grünen Blattes.

Ihre Färbung ist durch einen neuen Farbstoff (oder Farbstoffgruppe) bedingt, der vorläufig als *Herbstxanthophyll* bezeichnet wird. Derselbe verhält sich in der KRAUSSEschen Entmischung wie das Carotin, ist aber gleich den Xanthophyllen des grünen Blattes aus einer PÄE.-Lsg. vollständig durch CaCO_3 adsorbierbar u. wahrscheinlich ein Zersetzungsprod. der normalen Xanthophylle (event. auch des Carotins). Die H_2O -löslichen, gelb gefärbten Stoffe, die man mittels Abkochung vergilbter Blätter in H_2O erhält, sind Kunstprodd., die an der Blattfärbung nicht beteiligt sind. Dieselben spielen aber eine Rolle bei der postmortalen Verfärbung des vergilbten Laubes. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26. 94—101. 27/2. [26/1.] Warschau. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll*. VI. *Über kristallisiertes Chlorophyll*; von Richard Willstätter und Max Benz. (V. siehe S. 957.) Der Entdecker der Chlorophyllkrystalle war J. BORODIN (Sitzungsber. der bot. Sektion der St. Petersburger Naturforscherges. 1881; Botan. Ztg. 40. 608). Er erhielt beim Betupfen von mkr. Schnitten grüner Blätter von verschiedenen Pflanzen mit A. und langsamem Austrocknen des Präparates unter dem Deckglas oft eigentümliche, grüne Krystalle, welche er einer bestimmten chemischen Verb. des Chlorophylls mit einem noch unbekanntem Stoffe zuschrieb. N. A. MONTEVERDE (Acta Horti Petropolitani 13. Nr. 9. 123 [1893]) spricht die Krystalle auf Grund ihrer Löslichkeitsverhältnisse und ihres Absorptionsspektrums als wirkliches Chlorophyll an. Er entledigte frische Blätter ihrer stärkeren Nerven, schnitt sie mit einer Achatscheere klein, wusch sie mit A., behandelte sie mit k. 95%ig. A., filtrierte die Alkohollsg. nach 1 Stde., verdunstete an freier Luft und befreite die sich ausscheidenden Krystalle von allen fremden Beimischungen und Farbstoffen durch destilliertes W. u. Bzn. Dieselben Chlorophyllkrystalle erhielt er beim Verdunsten der alkoh. Lsg. in einer H-Atmosphäre.

Die Vff. haben diese grundlegenden Arbeiten von BORODIN u. MONTEVERDE nachgearbeitet und ihre Angaben vollkommen bestätigt gefunden, und sie haben das Verf. der Isolierung der BORODINschen Krystalle verbessert, so daß diese nun in beliebiger Menge zu gewinnen sind. Die sehr schönen Krystalle zeigen in der Farbe der Lsgg., im Spektrum, in der Indifferenz gegen verd. SS und Alkalien, daß unverändertes Chlorophyll vorliegt. Es gelingt nun zum ersten Male, ein Chlorophyll zur Analyse zu bringen; es ist eine *Magnesiumverbindung*; die Asche beträgt 5,64% u. ist reines MgO ; daraus berechnet sich unter Annahme von 1 Atom Mg im Molekül das Mol.-Gew. 716. Den Analysen entspricht am besten die Formel $\text{C}_{88}\text{H}_{110}\text{O}_7\text{N}_4\text{Mg}$, etwas abgeänderte Formeln, wie $\text{C}_{88}\text{H}_{114}\text{O}_7\text{N}_4\text{Mg}$, können jedoch nicht als ausgeschlossen gelten. Die Substanz erleidet durch die Wrkg. von Pflanzensäuren keine Veränderung; dagegen erfolgt Rk. mit anderen SS., selbst mit schwachen, unter Austritt von Mg, z. B. entsteht mit Oxalsäure Magnesiumoxalat und ein gut kristallisierendes, mit olivbrauner Farbe l. Derivat, das keine Asche mehr gibt und von den Vff. *Phäophorbin* genannt wird. Im Phäophorbin ist kein Phytol (vgl. WILLSTÄTTER, HOCHEDER, LIEBIGS Ann. 354. 205; C. 1907. II. 910) enthalten, es gibt bei der Verseifung überhaupt keinen wasserunl. Alkohol, auch nicht Glycerin. Da es keine sauren Eigenschaften hat, ist es entweder ein Anhydrid oder der Ester eines noch nicht ermittelten niedrigeren Alkohols. Das gilt auch für das kristallisierte Chlorophyll. Beide, dieses Chlorophyll und sein Mg-freies Derivat, werden, wie Phäophytin und amorphes Chlorophyll, durch Alkalien zu Verb. mit Säurecharakter verseift.

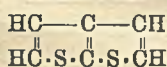
Die alkoh. Auszüge der Blätter enthalten also zwei Chlorophylle, ein kristallisiertes und ein amorphes. Die Angabe (WILLSTÄTTER, HOCHEDER, l. c.), daß das Chlorophyll aller Pflanzenklassen zwei charakteristische Merkmale aufweist: Magne-

sium und den Alkohol Phytol, ist nun dahin zu ergänzen, daß krystallisierendes Chlorophyll keine Phytolverb., das Phytolesterchlorophyll das in größerer Menge verbreitete amorphe Chlorophyll ist. Phäophytin muß immer, wenn es aus Pflanzen mit einem Gehalt von krystallisierbarem Chlorophyll gewonnen wird, Phäophorbin enthalten; dadurch werden die Schwankungen in den Phytolausbeuten bei der Verseifung erklärt. — Daß die BORODINSchen Krystalle nicht erst, wie TSWETT meint, durch Einw. von A. auf natürliches Chlorophyll entstanden sind, ergibt sich daraus, daß verschiedene Pflanzen sich bei dem Krystallisationsvers. von BORODIN ungleichartig verhalten, und daß diese Krystalle auch ohne A., nur bei der Extraktion mit Ä., erhalten werden. MONTEVERDE nimmt umgekehrt an, daß bei der Behandlung der Pflanzen mit A. ein Teil des krystallisierbaren Chlorophylls Umwandlung in amorphes erleidet; in der Tat kann krystallisierbares Chlorophyll unter verschiedenen Einflüssen verderben und seine Krystallisationsfähigkeit einbüßen. Daß aber beide *Chlorophylle*, *amorphes* und *krystallisiertes*, schon in der *lebenden Pflanze* existieren, ist nun chemisch dadurch nachgewiesen, daß nur das amorphe Chlorophyll bei der Verseifung Phytol liefert.

Experimenteller Teil. Ausführlicheres siehe Original. — Die wesentlichen Änderungen der Vff. in der Darst. von krystallisiertem Chlorophyll bestehen in der Anwendung getrockneten Krautes, am besten von *Galeopsis tetrahit* L., an Stelle frischer Blätter, in der Überführung des Chlorophylls aus dem alkoh. Extrakt in Ätherlsg. und in der Beseitigung von Beimischungen. Die Ausbeute an reinen Krystallen beträgt 2–2,4 g pro kg trockener Blätter. Einfacher, aber unrein, erhält man das Chlorophyll, wenn man den alkoh. Auszug mit PAe. vermischt und dann mit W. versetzt. Bei der Trennung der Schichten nimmt der PAe. das amorphe Pigment auf, das krystallisierbare scheidet sich in festem Zustand mit gelben und farblosen Beimischungen aus. — Krystallisiertes Chlorophyll bildet metallisch glänzende, scharf begrenzte, sechseckige u. gleichzeitig dreieckige (hexagonale, trigonal hemiedrische?) Täfelchen, bisweilen Rhomboeder, ist blauschwarz, die Pulverfarbe dunkelgrün; im durchfallenden Licht zeigen nur sehr dünne Blättchen grüne Farbe. Kleine Proben sind gut aus Methylal umzukrystallisieren; am bequemsten krystallisiert man durch Auflösen in A., Vermischen mit Ä. u. Herauswaschen des A. mit W., wobei aus der übersättigten äth. Lsg. dreieckige Täfelchen auskrystallisieren. Die Krystalle sind weich und haften stark an Glas, Papier etc.; sie zers. sich beim Erhitzen ohne F. unter Aufblähen u. Entw. von Dämpfen, die den mit HCl getränkten Fichtenspan ein wenig röten; sie sind ll. in absol. A., Holzgeist und in Aceton, zwl. in Ä., l. in h. Chlf. (1 g in ca. 16 ccm) unter Veränderung, zll. in h. Bzl. u. h. Dimethylacetal, ll. in h. Methylal (1 g in 40–45 ccm), fast unl. in PAe. vom Kp. 30–50°, zll. in h., hochsd. Lg. (Kp. 120–160°). Die Lsgg. sind rein grün, weniger bläulich als die Lsgg. des amorphen Chlorophylls und fluorescieren stark. Die Lsg. in absol. A. wird durch wenig W. nicht gefällt. Versetzt man die alkoh. Lsg. auf einmal mit viel W., so entsteht eine bläulich opalisierende, mattgrüne, kolloidale Lsg., die an Ä. fast nichts abgibt; fügt man aber etwas NaCl hinzu, so geht das Chlorophyll in den Ä. Vermischt man die alkoh. Lsg. der Krystalle mit PAe. u. bewirkt durch allmählichen Zusatz von W. die Eutmischung, so bleibt das Chlorophyll anfangs in A. gelöst, dann wird es fest abgeschieden, und der PAe. färbt sich beinahe nicht. Krystallisiertes Chlorophyll ist unl. in 20%ig. HCl, reichlich l. in 30%ig. HCl, momentan und sl. in konz. HCl u. H₂SO₄ mit blaugrüner Farbe; beim Verdünnen fallen braune Flocken aus, die mit olivbrauner Farbe in Ä. l. sind; es ist auch l. in Eg. mit olivbrauner Farbe unter Austritt des Mg, l. in konz., reiner HNO₃ mit dunkelbrauner Farbe; beim Erhitzen damit entsteht eine hellgelbe Lsg., in der kein Öl ausgeschieden ist (Unterschied vom phytolhaltigen Chlorophyll und vom Phäophytin).

Mit Alkalien schlägt die Farbe der Lsg. zuerst in Gelbbraun um u. verwandelt sich dann wieder in reines Grün; mit KOH entsteht ein in A. swl. *Chlorophyllin-K-Salz*, dem ein in A.-Ä. l. *Na-Salz* entspricht, u. das beim Waschen mit W. in die wss. Schicht geht; die alkoh. Mutterlauge des auskristallisierten K-Salzes enthält noch das Salz eines anderen Chlorophyllins, welches ein ätherlösliches Na-Salz gibt, dessen äth. Lsg. Waschen mit W. verträgt. Mit konz. methylalkoh. KOH bei 140–200° entsteht Rhodophyllin und eine mit roter Farbe l., komplexe Mg-Verb., die aus äth. Lsg. nicht in sehr verd. NH₃ geht. Die alkoh. Lsg. gibt mit 5%ig. wss. oder alkoh. Oxalsäurelsg. *Phäophorbin*, Krystalle (aus Chlf. + A.); die Lsgg. sind olivbraun. Phäophorbin liefert komplexe Metallderivate, z. B. eine Zinkverb. (Unterschied von Phylloxanthin); in Eg. mit Zinkacetat entsteht eine blaugrüne, rot fluoreszierende Lsg.; beim Erhitzen wird die Farbe tiefgrün; es wird mit methylalkoh. KOH leicht verseift zu einem Gemisch eines Phytochlorins, das reichlich in 2 $\frac{1}{2}$ %ig. HCl geht, und eines Phytorhodins, das von 9%ig. HCl gut aufgenommen wird; in basischen Eigenschaften u. Farbe stimmen diese beiden Verb. mit Phytochlorin *e* und Phytorhodin *g* aus Gras überein. — Die Vf. geben auch das Absorptionsspektrum von kristallisiertem Chlorophyll an. (LIEBIGS Ann. 358. 267–87. 29/1. 1908. [2/10. 1907.] Chem. Lab. des schweiz. Polyt. Zürich.) BLOCH.

Georges Capelle, *Beitrag zum Studium der Wirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe. Wirkung von Schwefel auf Acetylen; neue Synthese des Thiophthens*. Freier S bindet, wenn er auf organische Verb. wirkt, fast immer Moleküle zusammen; es bilden sich fast immer Substitutionsprodd. und er funktioniert zweitwertig. Auch mit gut gereinigtem Acetylen gibt S bei nicht zu großer Hitze ein Substitutionsprod. und veranlaßt die Kondensation von 3 Molekülen dieses Gases unter B. von *Thiophthen*. Vermutlich bilden sich aus Acetylen zuerst hochmolekulare Körper, welche sich in bei der angewandten Temperatur stabilere Moleküle zers., mit denen S als Endprod. Thiophthen, H₂S u. CS₂ gibt. Als ein Zwischenprod. zwischen den hochmolekularen Verb. u. dem Thiophthen sieht Vf. ein gegen 260° destilliertes Öl an von höherer D. als W., welches 49,98% S enthält. Neben diesen Verb. entstehen noch schwerere und sogar feste Prodd., von denen eines bei 31° schm. (Thionaphthen, Benzothiophen?). Von Thiophen hat der Vf. nicht die geringste Spur auffinden können entgegen V. MEYER und SANDMEYER (Ber.



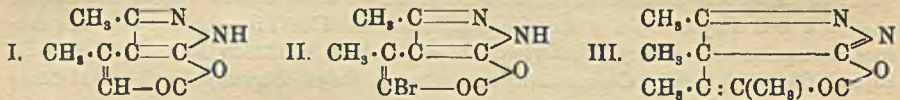
Dtsch. Chem. Ges. 16. 2176). — *Thiophthen*, C₄H₂S₂ (Formel nebstehend), Kp. 225°; gibt mit Isatin u. H₂SO₄ prächtige Blaufärbung; krystallisiert mit CO₂-Äthermischung in glänzenden Nadeln unter Unterkühlungserscheinungen. — Pikrat, Nadeln, F. 134°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 150–54. 5/2. Inst. de Chimie générale Univ. Liège.) BLOCH.

Georges Capelle, *Dibromthiophthen*, C₄H₂Br₂S₂. Ein Dibromthiophthen entsteht, wenn man 2 g Thiophthen in CS₂-Lsg. mit 9 g Br in CS₂-Lsg. 24 Stunden stehen läßt und dann 20 Minuten zum Sieden erhitzt, in langen, zu Büscheln vereinigten, perlmutterglänzenden Nadeln (aus sd. A.) vom F. 122,5°; es läßt sich ohne Zers. destillieren und ist ll. in h. A. und Ä.; bei mehrwöchigem Stehen nimmt es dunkelgrüne Farbe an; mit Br gibt es bei längerer Einw. *Tetrabromthiophthen* (F. 172°) und daneben ein anderes Bromid vom F. 223°, welches wohl ein Polymeres des Tetrabromthiophthens ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 154–55. 5/2. Inst. de Chimie générale Univ. Liège.) BLOCH.

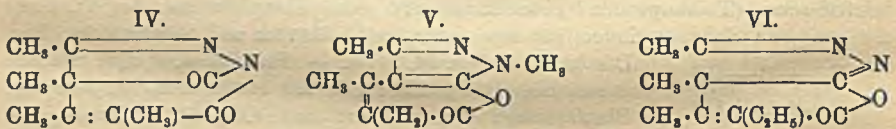
Ludwig Wolff u. Wilh. Schreiner, *Lactone der Pyrazolreihe*. (Vgl. WOLFF u. KOPITZSCH und STOLLÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3036 u. 3023; C. 1905. II.

1327 u. 1324). Vff. haben die Konstitution der früher dargestellten, bei 286° schm. Verb. $C_8H_8O_2N_2$ (I.) als Lacton bewiesen, das gebromte Lacton (II.) u. das methylierte (analog II., an Stelle des Br ist CH_3 zu setzen) dargestellt und weitgehende Übereinstimmungen im Verhalten dieser Verb. festgestellt. Durch k. NaOH werden sie zu den um 1 Mol. W. reicheren SS. aufgespalten, die beim Erwärmen mit HCl die Lactone regenerieren; besonders leicht bei den zu II. gehörigen SS., während bei der sich von I. ableitenden, früher beschriebenen S. (F. 145°) die Spaltung in CO_2 und Isopropylen-3-methylpyrazolon überwiegt; die drei SS. sind im Gegensatz zu den Lactonen II. in verd. HCl.

Analog dem Azin des Acetessigesters wird durch 1—2-stdg. Erhitzen des Azins des Methylacetessigesters auf 200—230° unter Abspaltung von A. oder durch 8- bis 10-stdg. Erhitzen von 3,4-Dimethylpyrazolon mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Methylacetessigester im Rohr auf 220° ein Körper mit dem ausgesprochenen Verhalten eines Lactons erhalten, für den die Formel III. oder IV. wahrscheinlich ist; ob



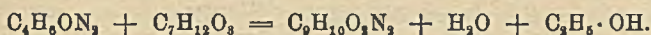
hier ein, sich von der Methylenformel des Pyrazols (vergl. KNORR und ÖTTINGER, LIEBIGS ANN. 279. 247; C. 94. II. 432) ableitendes Lacton oder ein Lactim vorliegt, kann noch nicht endgültig entschieden werden; die Lactonformel halten Vff. für wahrscheinlicher, da sich der Lactonring schon durch k. Barytwasser aufspalten läßt. Die Formel V. bleibt außer Betracht, denn es erwies sich dies zum Vergleich dargestellte Lacton isomer mit dem obigen. Das Lacton III. wurde auch beim Erhitzen von Dimethylpyrazolon mit reinem Acetessigester, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, erhalten, nicht das dabei erwartete niedrigere Homologe; diese Bildungsweise ist bisher nicht aufgeklärt; die stattfindende Umlagerung dürfte in einer Wanderung der Methylgruppe bestehen. Der Methylacetessigester ist aber jedenfalls an der Rk. beteiligt, denn bei Verwendung von Äthylacetessigester entsteht das höhere Homologe (VI.).



Früher (l. c.) wurden 2 Carbonsäuren des 4-Isopropylen-3-methylpyrazolons mit den FF. 131 und 145° beschrieben. Da die eine (F. 145°) aus dem Lacton der Isopropylen-3-methyl-5-oxypyrazolcarbonsäure (F. 246°) mit k. NaOH entsteht, dieses sich aber leicht aus dem Ester (F. 186°) bildet, wurde erwartet, daß sich bei der Verseifung dieses Esters dieselbe S. (F. 145°) bilden würde. Es bildet sich aber eine andere isomere, die wegen ihrer Bildungsweise und der Spaltung in CO_2 und 4-Isopropylen-3-methylpyrazolon eine dritte Carbonsäure dieses Pyrazolonderivates darstellt. Als Ursache der Isomerie sehen Vff. die verschiedene Lage der Doppelbindung und räumliche Anordnung an.

Lacton der Isopropylenmethyloxypyrazolcarbonsäure, $C_8H_8O_2N_2$ (I.), F. 246°, Acetyl-derivat $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus w. Bzl. farblose Nadeln, F. 184°, unl. in verd. HCl oder NaOH; durch h. konz. HCl wird die Verb. aufgenommen; W. scheidet dann das zurückgebildete Lacton aus. — Monobromderivat des Lactons $C_8H_7O_2N_2Br$ (II.). Bei der Einw. von Br auf das Lacton, gelöst in wasserfreier Essigsäure oder Chlf., entsteht zuerst wahrscheinlich das Dibromadditionsprod., gelbe Krystalle, das beim Be-

tupfen mit W. oder Sodalsg. erst tiefrot, dann weiß wird u. unter Abspaltung von HBr in das Monosubstitutionsprod. übergeht; aus h. A. Nadeln, die bei ca. 218° unter Bräunung hochgehen; wl. in den gebräuchlichen Solvenzien und Soda, ll. in konz. HCl, daraus durch W. fällbar. NaOH nimmt das Lacton leicht auf unter B. des Na-Salzes, Nadeln; dieses geht mit HCl wieder in das Lacton über. Bei längerer Einw. von überschüssiger 5%ig. NaOH auf das Lacton oder kurzem Erwärmen geht das Salz in Lsg., aus der HCl die um 1 Mol. W. reichere Säure $C_8H_8O_3N_2Br$ als feinkörnige M. fällt. F. 145° unter Bräunung u. Gasentw., wl. in W., Ä. und Chlf., ll. in verd. HCl, gibt rote $FeCl_3$ -Rk., ihre Lsg. in 5%ig. HCl scheidet beim Erwärmen das Lacton aus. — *Methyliertes Lacton*, $C_9H_{10}O_3N_2$ (analog II.). B. durch Erhitzen von 1 Teil 3-Methylpyrazolon mit 2 Tln. *Methylacetessigester*, bis schließlich auf 180° nach der Gleichung:

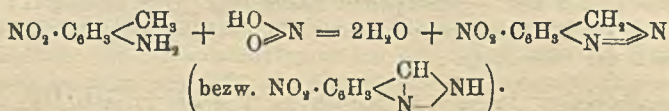


(Dimethylacetessigester wirkt auf Methylpyrazolon bei 190° nicht ein.) Aus A. farblose, lange Nadeln, F. 253°, wl. in Ä. oder Sodalsg., zeigen keine $FeCl_3$ -Rk., ll. in konz. HCl, daraus mit W. unverändert fällbar. Durch k. NaOH wird es in das zwl. Salz übergeführt, das sich in Berührung mit überschüssiger Lauge in 1–2 Tagen löst und in das Salz der *Isobutylmethylpyrazoloncarbonsäure*, $C_9H_{12}O_3N_2 + H_2O$, übergeht; die S. fällt beim Ansäuern mit Essigsäure als kristallinische M., F. 162° unter Gasentw.; das 1 Mol. Krystallwasser, das sie enthält, entweicht bei 70–80°, wobei sie sich etwas zers.; ll. in Soda und verd. HCl, wl. in Ä. u. Bzl., gibt rote $FeCl_3$ -Färbung; beim Erwärmen mit 5% HCl wird sie in ihr Lacton zurückverwandelt, auch durch sd. W., doch dabei unter Abspaltung von viel CO_2 . — *Dimethyliertes Lacton*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (V.). B. durch Erhitzen von Dimethylpyrazolon mit Methylacetessigester auf 150–180°, aus h. A. lange Nadeln, F. 181°; swl. in k. NaOH; beim Erwärmen damit wird es zers. Das 1,3-Dimethylpyrazolon wurde nach den Angaben von KNOER (vgl. MEDER, Dissertation, Jena 1901) durch Kochen von Methylhydrazinsulfat und Acetessigester in einer Lsg. von Na in Methylalkohol dargestellt; ll. in W.; aus Chlf. umkrystallisiert, F. 100–105°. — Das Lacton ist isomer mit dem *Lacton der Isobutylendimethyloxyppyrazolcarbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (IV.). B. vgl. die Einleitung. Aus viel sd. W. lange, weiße Nadeln, F. 178°, ll. in konz. HCl, swl. in Ä. und Sodalsg.; NaOH löst es nur langsam auf, sofort beim gelinden Erwärmen unter B. des Salzes der Säure $C_{10}H_{14}O_3N_2$; da dieselbe sehr leicht in das Lacton übergeht, konnte sie nicht isoliert werden; ihr Ba-Salz ($C_{10}H_{12}O_3N_2$)Ba bildet Prismen, ll. in W.; es zeigt rote $FeCl_3$ -Färbung. Seine wss. Lsg. scheidet beim Ansäuern mit HCl oder Einleiten von CO_2 , rasch beim Erwärmen, das Lacton ab. — *Lacton der Isoamylendimethyloxyppyrazolcarbonsäure*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (VI.). B. durch 8-stündiges Erhitzen von 1 Teil 3,4-Dimethylpyrazolon mit 3 Tln. *Äthylacetessigester* im Rohr auf 200–210°. Aus sd. W. lange, farblose Nadeln, F. 132°; zll. in Methylalkohol und h. W.; es wird von k. Natronlauge nur langsam, rasch in der Wärme aufgenommen; die Lsg. scheidet nach dem Aufkochen mit HCl das Lacton wieder aus.

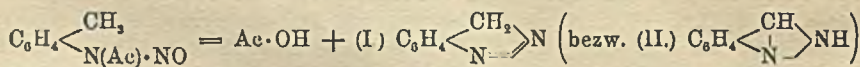
Der *Isopropylmethylpyrazoloncarbonsäureester*, dargestellt nach dem etwas abgeänderten früheren (l. c.) Verf., der unter dem Einfluß von k. Sodalsg. unter Abspaltung von A. direkt in das Lacton (F. 246°) übergeht, wird durch kochende Natronlauge in 3-Methylpyrazolon, Aceton, A. und CO_2 gespalten, durch kalte Natronlauge dagegen verseift unter B. von *Isopropylmethylpyrazoloncarbonsäure*, $C_8H_{10}O_3N_2 + 2H_2O$; sie wird mit verd. HCl in kleinem Überschub bei 0° gefällt, ist ziemlich beständig bei 8–10°; bei 20° nimmt sie langsam an Gewicht ab, im Vakuum verliert sie rasch ihr Krystallwasser und färbt sich gelblich. Die wasserfreie S. schm. bei ca. 90° unter Gasentw.; die wasserhaltige sintert von 100°

ab, schm. bei 135—140° ziemlich klar durch u. scheidet Krystalle von *Isopropylenmethylpyrazolon* (F. 224°) aus. W. von 50—60° zers. die S. ebenfalls in diese Verb. und CO₂. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 550—58. 22/2. [5/2.] Jena.) BUSCH.

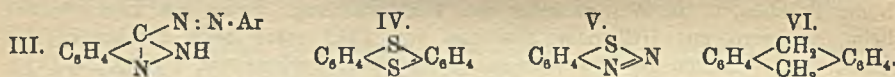
P. Jacobson u. L. Huber, *Über Bildung von Indazolkörpern aus o-methylierten Anilinbasen*. Die B. von Indazolen beim Verkochen der Diazoverbb. aus o-methylierten Anilinen verläuft in saurer Lsg. nach NOELTING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2556; C. 1904. II. 656) nur dann einigermaßen glatt, wenn das betreffende Amin als Kernsubstituenten Nitrogruppen oder Bromatome enthält:



Aber auch beim Fehlen von Substituenten dieser Art ist Indazolbildung beobachtet worden, wenn man die Zers. der Diazoverbb. in neutraler oder alkal. Fl. vornahm; in letzterem Falle treten nach BAMBERGER neben den Indazolen auch Arylazindazole vom Typus III. auf. — Während aber hierbei die Ausbeuten stets so gering sind, daß diese Verf. für präparative Zwecke nicht in Betracht kommen, läßt sich ein recht glatter Übergang der o-methylierten, auch von negativen Substituenten freien Anilinbasen in Indazole dadurch erreichen, daß man die *N-Nitrosoverb. der acylierten Amine* in wasserfreien, indifferenten Solvenzien (am besten Bzl.) zers.; hierbei wird der Acylrest als S. abgespalten:



Das neue Verf. ist besonders für die *Darst. des Indazols* (I, bezw. II.) selbst, sowie seiner *Bz-Methylhomologen* geeignet. — Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß ein analoger Rk.-Verlauf auch bei der B. von Indazol durch Kochen von o-Diazoaminotoluol mit Essigsäureanhydrid in Bzl. (HEUSLER), sowie bei der nach NOELTING in Eg.-Lsg. besonders glatt verlaufenden Umwandlung der nitrierten o-methylierten Diazoniumsalze in die gleichen Basen anzunehmen ist, zumal nach v. PECHMANN u. FROBENIUS, bezw. WOHL bei der Acylierung von Diazokörpern — freilich in alkal. Lsg. — Acylnitrosamine entstehen.

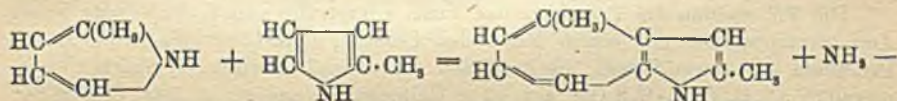


Während die Nitrosierung des Acet-o-toluids nicht gut ausführbar ist, läßt sich das *Benz-o-toluid* (F. 145—146°) durch 5-stünd. Kochen von o-Toluidin mit Benzoylchlorid leicht darstellen u. bei feiner Verteilung in gekühltem Eg. durch Einleiten von salpetriger S. auch glatt nitrosieren. Das *Benzoyl-o-tolylnitrosamin*, C₆H₅CO·N(NO)·C₆H₄·CH₃, scheidet sich beim Ausspritzen seiner Lsg. in eiskaltem Aceton mit W. als gelbliche, krystallinische M. von safranähnlichem Geruch ab, die bei 62—63° unter Zers. schm. und beim Erwärmen auf dem Platinspatel verpufft; beim Aufbewahren färbt sich die Substanz bereits nach einigen Stunden dunkel, während farblose Nadelchen (wohl Benz-o-toluid) heraussublimieren; feuchtet man sie mit A. an und gibt alkal. α-Naphthollsg. hinzu, oder übergießt man sie mit alkal. α-Naphthylaminlsg., so tritt sofort starke Farbstoffbildung ein. Beim Stehenlassen mit k. A. oder Kochen mit A. wird unter Abspaltung des Nitrosoestes Benzotoluid zurückgebildet; in trockenem Bzl. oder Chlf. erfolgt dagegen rasche Spaltung in

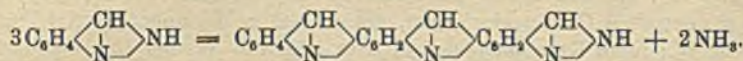
Benzoessäure und *Indazol*, von welchem man durch Ausziehen des Prod. mit verd. HCl, Ausfällen mit verd. NaOH und Umlösen aus W. 20—25% der angewendeten Nitroverb. in reiner Form gewinnen kann. — *Dibromindazol*, F. bei 245—246°. — Aus einer alkoh. Indazolsg. fällt AgNO₃ die Verb. C₇H₅N₂Ag als weißen, erst gelatinösen, dann pulverig-amorphen, recht lichtbeständigen Nd. — Das Hg-Salz, C₄H₁₀N₄Hg, fiel als Krystallpulver (u. Mk. durchsichtige, meist zu Kugeln zusammengelagerte Nadeln) aus, als mit A. angeriebenes HgO zur sd. alkoh. Indazolsg. hinzugegeben wurde.

Für die Isolierung des *v-m-Xylidins* aus dem technischen Prod. haben Vff. die FRIEDLAENDERSche Vorschrift in einigen Punkten modifiziert. — *Acetyl-v-m-xylidinitrosamin*, (CH₃CO)N(NO)·C₈H₉(CH₃)₂^{1,3}. Gelbe, vier- u. sechsseitige Platten aus PAe.; F. 62—63°; riecht safranähnlich; kuppelt (wohl infolge sterischer Hinderung durch die beiden zum N-Atom orthoständigen Methylene) weit schwerer als andere Acylnitrosamine; wird von k. Bzl. nicht verändert, spaltet aber bei 2-stünd. Kochen mit Bzl. Essigsäure ab und liefert hierbei 20% des zur Nitrosierung benutzten Acetylderivates an *7-Methylindazol*, C₈H₇N₂. Pyramiden aus PAe.; F. 138°; riecht schwach jodoformähnlich; sublimiert sehr leicht in Gestalt einer watteähnlichen M.; krystallisiert aus W. in Nadeln u. ist mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines phenolähnlichen Geruches flüchtig; gibt in salzsaurer Lsg. mit NaNO₂ ein gelbes, krystallisiertes *Nitrosamin*. — Beim Nitrosieren des *Acet-α-m-xylids* in Eg. bildete sich eine ölige, nach einiger Zeit teilweise erstarrende *Nitroverb.*, die ohne weitere Reinigung mit Bzl. ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der Lsg. mit Na₂SO₄ durch halbstünd. Kochen zers. wurde. Das hierbei zu 20% der angewendeten Acetylverb. erhaltene *5-Methylindazol* schm. bei 116—117° (cf. GABRIEL, STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 308).

Falls das Indazol in der Indiazienform I. reagierte, erschien es nicht unmöglich, analog der von JACOBSON und JANSSEN festgestellten B. von Diphenylendisulfid (IV.) beim Erhitzen von Phenylendiazosulfid (V.) durch Abspaltung des Stickstoffs *ms*-Dihydroanthracen (VI.) zu erhalten; die Verss. schlugen jedoch fehl, da die Base bei 280° partiell verkohlte, aber beim Erhitzen mit ZnCl₂ oder H₂SO₄ unverändert blieb; als dann versucht wurde, die N-Entw. katalytisch durch Zugeben von Kupferpulver zu erleichtern, spaltete sich nach 6-stünd. Erhitzen auf 270—290° *Ammoniak* ab, und es resultierte eine *Base* C₁₁H₁₁N₄, der man vielleicht — analog der Entstehung von Indolen aus Pyrrolen:



folgende Formel geben darf:



Goldgelbe, zu Büscheln zusammengelagerte Stäbchen aus Anilin; F. 318—319° (korr.); unl. in k. A., Ä.; zwl. in h. Bzl., Chlf.; ll. in sd. Pyridin und Anilin; l. in konz. HCl, doch unl. in verd. SS., sowie in Alkalien; scheidet sich aus der gelben Lsg. in konz. H₂SO₄ durch Wasseranziehung langsam in Nadelchen aus; wird beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, konz. H₂SO₄, Methyljodid oder Dimethylsulfat nicht angegriffen und verflüchtigt sich beim Schmelzen mit KOH größtenteils in Form eines gelben Dampfes. — Mit HNO₃ der D. 1,48 reagiert die Base C₁₁H₁₁N₄ dagegen leicht unter B. eines *Trinitroderivates* (?), C₁₁H₅N₃(NO₂)₃; mkr. ziegelrote Stäbchen aus Nitrobenzol, die bei 320° sintern, bei 325° aber noch nicht geschm.

sind. — Aus dem 7-Methylindazol wurde durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 280° ebenfalls ein gelbes Kondensationsprod. erhalten, das jedoch leicht verschmierte; das 5-Methylindazol lieferte hierbei überhaupt kein irgendwie in definierte Form zu bringendes Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 660—71. 7/3. [Februar.] Berlin. Lab. im Hofmannhause.)

STELZNER.

R. Wolfenstein u. A. Wolff, Über Pseudomorphosen organischer Persulfate.

Die Vff. beschreiben einen bei Pseudomorphosen organischer Verbb. noch nicht beobachteten Fall, nämlich eine intermolekulare Umlagerung ohne Änderung der atomaren Zus., so daß die durch Pseudomorphie entstandenen Verbb. dieselbe analytische Zus. zeigen wie die Ausgangsmaterialien. Erhitzt man nämlich saures Chininpersulfat, indem man die Temperatur langsam von 80—120° innerhalb von 8 Tagen ansteigen läßt, so färben sich die Krystalle gelb, dann rotgelb u. schließlich rubinrot unter Beibehaltung ihres durchsichtigen, klaren Aussehens, ihrer ursprünglichen Krystallform und ihres Gewichtes; bei geringerer Überhitzung aber verpufft es unter Verkohlung und Entw. von H₂S-Dämpfen. Die ursprünglich swl. Persulfatkrystalle sind in W. sl. geworden, u. die oxydierende Wirkung der Persulfatsalze ist verschwunden; auch ist das erhitzte Salz, in Lsg. gebracht, nicht wieder zum Krystallisieren zu bringen. Auch die optische Unters. durch W. MÜLLER ergab Pseudomorphie: Die Krystalle des Chininpersulfats sind doppelbrechend, anisotrop, die des Erhitzungsproduktes einfach brechend, isotrop. Ähnlich wie die Hitze wirkt das Licht, es färbt die rein weißen Krystalle gelb bis gelbrot, und die Wasserlöslichkeit nimmt stark zu. — Aus dem Erhitzungsprod. des sauren Chininpersulfats spaltete sich beim Erhitzen in wss. Lsg. auf 120° S ab, und es ließ sich eine um 1 Atom O reichere Base als Chinin isolieren, Verb. C₂₀H₂₄O₈N₂, swl. in Ä., F. 113—115°. — Ähnlich war beim sauren Cinchoninpersulfat die Pseudomorphose schon bei 60—80° nach 3—4 Tagen beendet und ergab mit W. bei 180° eine Verb. C₇H₁₁O₄N von annähernd gleicher Zus. wie Loiponsäure. — Pikrat der Verb.; hellgelb, amorph, F. 210°. — Der Reaktionsverlauf ist so: ein gewisser Teil des Chinins, bezw. des Cinchonins bleibt unverändert, ein anderer wird mehr oder weniger oxydiert, ein dritter sulfuriert, und schließlich ist der ganze peroxydische O verschwunden.

Das hervorragende Krystallisationsvermögen der Persulfate läßt sich bei den verschiedensten Alkaloiden zur Isolierung und zur Reinigung benutzen.

Die Vff. stellten die Persulfate dar durch Umsetzung von Kalium- oder besser Ammoniumpersulfat mit einem Salze des Chinins, resp. Cinchonins, die sauren Persulfate aus sauren Salzen, die neutralen aus neutralen Salzen. — *Saures Chininpersulfat*, C₂₀H₂₄O₈N₂·H₂S₂O₈; aus 10 g Chininsulfat, gelöst in 1000 ccm H₂SO₄ von 0,15%, und 10 g K₂S₂O₈, gelöst in 1 l W.; weißgelbe, prismatische Krystalle; l. in 1270 Tln. W. von 15°. — *Neutrales Chininpersulfat*, (C₂₀H₂₄O₈N₂)₂·H₂S₂O₈; aus 10 g neutralem Chininchlorhydrat, gel. in 500 g W., und 5 g (NH₄)₂S₂O₈, gel. in 50 ccm W.; feine Krystallnadelchen, l. in 1200 Tln. W. bei 15°. — *Saures Cinchoninpersulfat*, C₁₉H₂₂ON₂·H₂S₂O₈ + 1/2 H₂O; aus 10 g Cinchonin, suspendiert in 100 ccm W., 100 g verd. H₂SO₄, u. 10 g (NH₄)₂S₂O₈ in 100 ccm W.; seideglänzende Nadelchen, l. in 120 Tln. W. von 15°. — *Neutrales Cinchoninpersulfat*, (C₁₉H₂₂ON₂)₂·H₂S₂O₈; aus 10 g neutralem Cinchoninsulfat in 1000 ccm W. und 10 g (NH₄)₂S₂O₈ in 100 ccm W.; prismatische, fast farblose Krystalle, l. in 930 Tln. W. von 15°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 717—23. 7/3. [30/1.] Charlottenburg. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.)

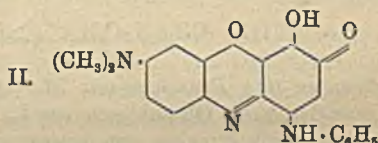
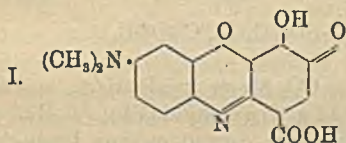
BLOCH.

Hermann Emde, Ephedrin und Pseudoephedrin, ein Fall ungleichhäftiger Asymmetrie. (Vgl. Arch. der Pharm. 244. 241. 269; C. 1906. II. 1342. 1420.) Vf.

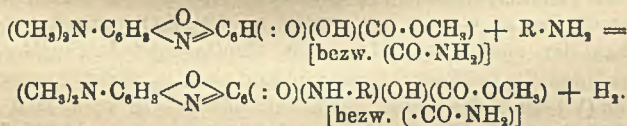
versucht, die wahrscheinliche Konstitution der beiden Alkaloide u. ihre Beziehung zueinander abzuleiten, und zwar auf Grund des von FOURNEAU (Journ. Pharm. et Chim. [6] 25. 593; C. 1907. II. 1086) erbrachten Nachweises, daß weder im Ephedrin, noch im Pseudoephedrin die Methylimidgruppe endständig sein kann, sowie der Ergebnisse anderer Forscher, insbesondere von E. SCHMIDT u. seinen Schülern. Vf. stützt sich dabei zum Teil auf allgemein bekannte Theorien und Erfahrungen, zum Teil auf die Beeinflussung der Haftfestigkeit einer N·C-Bindung durch eine in der Nähe befindliche olefinische oder cyclische Doppelbindung. Die theoretischen Erwägungen des Vfs. führen diesen dazu, für die beiden Alkaloide die Formel $C_6H_5CH(NH·CH_3)·CHOH·CH_3$ als die höchst wahrscheinlich richtige anzunehmen und die Isomerie des Ephedrins und Pseudoephedrins als eine Stereoisomerie zu betrachten. — Das Au-Salz des von SCHMIDT und FLÄECHER (Arch. der Pharm. 243. 73; C. 1905. I. 931) aus Styryltrimethylammoniumchlorid über das Dibromadditionsprod. erhaltenen Chlorids $C_6H_5·CHOH·CH_2·CH_2·N(CH_3)_3Cl$ schm. nicht bei 170°, sondern bei 150—151°, es ist also identisch mit dem vom Vf. und von FOURNEAU erhaltenen Salz vom gleichen F. — Bezüglich der Einzelheiten der zumeist theoretisierenden Ausführungen muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. 245. 662—79. 18/1. Braunschweig. Lab. f. pharm. Chem. d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

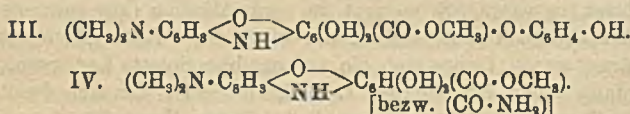
Eug. Grandmougin und Ernst Bodmer, *Zur Kenntnis des Pruneanilids*. (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 199; C. 1907. I. 1502.) Während bei der *Einw. des Anilins auf Gallocyanin* (I.) unter Verdrängung der Carboxylgruppe



des *Gallocyananilids* der wahrscheinlichen Formel II. entsteht, verläuft die Umsetzung von *Gallocyaninmethylester* („Prune“) u. *Gallocyaninamid* („Cölestinblau B“, „Correin RR“) mit Arylaminen nach der Gleichung:

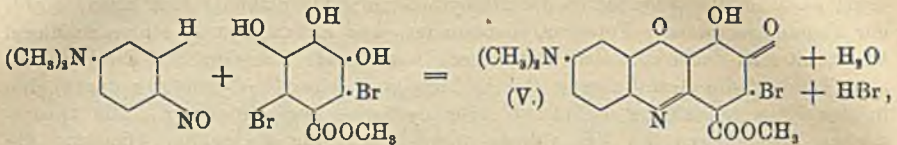


Der frei werdende Wasserstoff entweicht hier jedoch ebensowenig wie bei der Kondensation von Prune mit Phenolen (MÖHLAU, KLIMMER, Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie I. 65; C. 1902. I. 939); während er aber bei letzterer Rk. gleichzeitig mit dem substituierenden Phenolrest addiert wird, so daß z. B. bei Anwendung von Resorcin die Leukoverb. III. resultiert, reduziert er bei der Kondensation des Prunes oder Cölestinblaus mit Aminen einen Teil des Oxazinfarbstoffs zum Leukoderivat IV.,

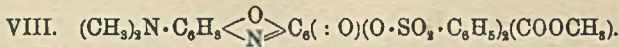
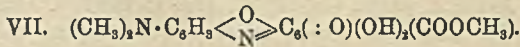
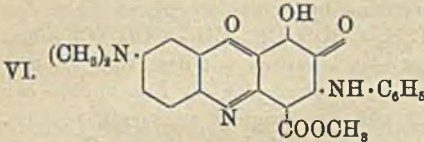


das als solches nicht mit Aminen reagiert, sich aber durch Einblasen von Luft oder Anwendung anderer Oxydationsmittel leicht zum reaktionsfähigen Chinon reoxydieren läßt, so daß unter diesen Bedingungen die gesamte Menge des Oxazinfarbstoff-

stoffs in Prune-, bezw. Cölestinblauanilid umgewandelt werden kann. — Die Konstitution dieser Derivate wurde durch die Beobachtung aufgeklärt, daß aus *Dibromgallussäuremethylester* und *Nitrosodimethylanilin* ein *Bromprune* (V.) erhältlich ist:



das bei der Einw. von Anilin die mit dem direkt dargestellten Pruneanilid identische Verb. VI. ergibt. — Die Rkk. des Gallocyaninmethylesters und -amids mit Anilin unterscheiden sich von ähnlichen, bereits bekannten Kondensationen der chinoid gebauten Oxazinfarbstoffe dadurch, daß hier der Aminrest in meta-Stellung zum Ringstickstoff tritt; auf diesen Umstand ist es wohl auch zurückzuführen, daß der Aminrest im Prune- und Cölestinblauanilid unter der Einw. von SS. relativ leicht wieder abgespalten wird, während z. B. das „Gallocyaninanilid“ in dieser Hinsicht viel widerstandsfähiger ist.



Werden 10 g *Prunebase* mit 70 g *Anilin* im CO_2 -Strom kondensiert, so erhält man nur 6 g, beim Durchblasen von Luft aber 12 g *Pruneanilid* (VI.); die Rk. wird erleichtert durch Zugabe von salzsaurem Anilin oder Anwenden von Prunechlorhydrat. Grünglänzende, violett durchscheinende Prismen; in A. mit violetter, in viel Ä. mit roter u. in Eg. mit blauvioletter, beim Verdünnen ebenfalls roter Farbe l.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett, beim Verdünnen blau, dann rot; in verd. Alkalien wl. mit violetter, in verd. SS. mit roter Farbe l. — Der *Dibromgallussäuremethylester* hat die Formel $\text{C}_6(\text{OH})_2\text{Br}_2(\text{COOCH}_3) + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und schm. bei 166° ; bei 17-stdg. Kochen der methylalkoh. Lsg. mit *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat* geht die gelbe Farbe der Fl. in Violett, später in Rot über, u. Natriumacetat fällt dann das *Bromprune* (V.) aus, das durch Behandeln mit wenig verd. HCl von grauen Nebenprodd. befreit werden kann. Grüne, violett durchscheinende Tafeln aus Eg.; Lsgg. in A. u. Eg. (in letzterem auch beim Verdünnen) blau, in konz. H_2SO_4 blau, in verd. SS. rot, in verd. Alkalien rotviolett; geht durch mehrstdg. Kochen mit Anilin + etwas HCl in Pruneanilid über. — Zur Umwandlung in das *Anilid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$, mußte beim „Cölestinblau B“ („*Correin RR*“) mit der 7-fachen Menge Anilin unter Luftdurchleiten 6 Stdn. erwärmt werden. Grüne Krystalle aus Eg.; Lsg. in A. blauviolett, in Eg. blaugrün, in sehr viel Ä. rötlichviolett, in konz. H_2SO_4 fuchsinrot, in verd. SS. weinrot, in verd. Alkalien (nur spurenweise l.) blauviolett. — Als Pruneanilid in viel A. mit etwa der 4-fachen Menge konz. H_2SO_4 24 Stdn. erwärmt wurde, färbte sich die anfangs blauviolette Lsg. grün, u. Natriumacetat fällt dann einen braungelben Leukokörper aus, der sich durch Oxydation mit Luft zum *Oxyprune* (VII.) oxydieren ließ. Grüne Krystalle; Lsg. in Eg. blauviolett, in A. rotviolett, in viel Xylol fuchsinrot, in konz. H_2SO_4 grün, beim Verdünnen gelbbraun, in Alkalien rot, beim Neutralisieren blau. — Die Verb. ist ein ausgesprochener Beizenfarbstoff, der auf Chrombeize ein schönes, grünstichiges Blau

erzeugt. — Durch Verestern mit Benzolsulfochlorid gewinnt man das *Oxyprunedibenzolsulfonat* (VIII.), das durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit u. starke rote Fluorescenz seiner Lsgg. ausgezeichnet ist. Tafeln aus Xylol, grüne Nadeln aus Essigester; in verd. SS. swl., in Alkalien unl.; die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen rot und zeigt nach längerem Stehen wieder die grüne Farbe des Oxyprunes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 604—11. 7/3. [13/2.] Zürich. Chem.-techn. Lab. des Polytechnikums.)
STELZNER.

M. Siegfried und C. Neumann, *Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Aminokörper. 3. Mitteilung.* In früheren Mitteilungen (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 85; 46. 402; C. 1905. I. 1140; 1906. I. 451) ist der Beweis erbracht worden, daß Aminosäuren und andere amphotere Aminokörper Kohlensäure bei Ggw. von Erdalkalien oder Alkalien unter B. von Salzen der Carbaminosäuren entionisieren. In weiteren Unterss. über die Carbaminork. wurde das Verhältnis der aufgenommenen Moleküle CO_2 zu den Atomen N der Verb., der Quotient $\frac{CO_2}{N}$

für eine Reihe Verbb. festgestellt. Setzt man $\frac{CO_2}{N} = \frac{1}{x}$, so gibt x an, wieviel Atome N auf 1 Molekül aufgenommenes und abspaltbares CO_2 kommen. Dies ist bei $x = 1$ gleich 1, wie z. B. beim Glykokoll, das quantitativ in das Salz der Glykokollcarbonsäure übergeführt wird; beim Arginin hingegen, bei welchem nur die Aminogruppe der Seitenkette (und diese quantitativ) reagiert, ist $x = 4$, der Quotient $\frac{1}{4}$. — Die Best. des Quotienten ist nicht nur für Konstitutionsbestat., sondern auch zur Feststellung wertvoll, ob ein Gemenge von Eiweißspaltprodd. oder eine Verb. derselben vorliegt, da durch die Spaltung einer Peptidbindung der Quotient vergrößert wird. Auch der Verlauf von proteolytischen Spaltungen kann mit Hilfe der Best. des Quotienten, der mit fortschreitender Verdauung wächst, kontrolliert werden.

Zur Bestimmung des Quotienten werden 0,1—0,5 g der zu prüfenden Substanz in ca. 50 ccm W. gel., zu der mit Eiswasser gekühlten Lsg. einige Tropfen einer frisch bereiteten Lsg. von Phenolphthalein in Kalkwasser und ca. 10 ccm ebenfalls abgekühlte Kalkmilch (200 g Ätzkalk aus Marmor in 1 l W.). Man leitet unter stetigem Umschwenken CO_2 ein, bis der Indicator fast entfärbt ist, gibt ca. 10 ccm Kalkmilch hinzu, leitet wieder CO_2 wie vorher ein, gibt wieder ca. 10 ccm Kalkmilch hinzu und leitet wieder CO_2 ein und schüttelt nach weiterem Zusatz von ca. 20 ccm Kalkmilch kräftig durch. Während des Vers. wird gut gekühlt. Es wird abgesaugt, das klare Filtrat mit ca. 150 ccm ausgekochtem W. vermischt, zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf gewogenem Goochtiiegel abgesaugt, bei 120° getrocknet. Die Gewichtszunahme gibt das gesuchte Gewicht Calciumcarbonat an. Im Filtrat wird der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Wichtig bei der Ausführung der Best. ist die Vermeidung von A., da, wie Vff. fanden, A. in großen Verdünnungen nach Einleiten von CO_2 bei Ggw. von Kalkhydrat u. nachherigem Aufkochen Calciumcarbonat liefert, infolge B. von Verbb., bei denen die CO_2 organisch gebunden ist. — Bei Ggw. von 0,05 g Methylalkohol in 100 ccm wss. Lsg. wird fast quantitativ $\frac{1}{2}$ Molekül Kohlensäure von 1 Molekül Methylalkohol aufgenommen u. beim nachherigen Kochen abgespalten. Dieser Parallelismus hört bei der Konzentration 0,3% Methylalkohol auf, so daß bei allmählich weiteren Konzentrationen weniger als $\frac{1}{2}$ Molekül CO_2 auf 1 Molekül Methylalkohol erhalten werden. Ebenso wie einwertige Alkohole verhalten sich auch mehrwertige, verschiedene Zucker und Oxyssäuren. Milchsäure nimmt bei Ggw. von Kalkhydrat relativ viel CO_2 auf.

Die an verschiedenen Aminosäuren angestellten Unterss. zeigen, daß die Aminogruppe der *aliphatischen Aminosäuren* wie auch die methylierte Aminogruppe des Sarkosins quantitativ in die Carbaminogruppe übergeführt wird. Im Histidin reagiert nur die N-Gruppe des Histidins; Phenylaminoessigsäure und das Phenylalanin verhalten sich auch wie aliphatische Aminosäuren. Hingegen reagieren aromatische Aminosäuren, die den N mit dem Kern-C verbunden enthalten, wie die Aminobenzoesäuren, Phenylglykokoll nur unvollkommen. Hippursäure, Guanidin, Kreatin, Kreatinin, ferner die Säureaminogruppe in Asparagin, Harnstoff, Biuret reagieren nicht, das Arginin nur mit der Aminogruppe der Seitenkette. Primäre und sekundäre Amino reagieren quantitativ, tertiäre und quaternäre gar nicht; Glykoalbumose gibt keine Carbaminork. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 423—36. 17/2. [10/1.] Leipzig. Chemische Abt. des physiolog. Inst.) RONA.

M. Slegfried u. H. Liebermann, *Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Aminokörper. 4. Mitteilung.* Im weiteren Verfolg der Carbaminoreaktion (vgl. vorsteh. Ref.) legten sich Vf. die Frage vor, ob die N-Atome der Peptidbindung befähigt sind, CO₂ zu addieren. Ist dies nicht der Fall, so müßte sich pro Peptidbindung um 1 größere Zahl für α des Quotienten $\frac{CO_2}{N}$ ergeben, u. bei reinen *Peptiden* aus der Zahl α die Anzahl der Peptidbindungen erkennbar sein. Wie die Unterss. zeigen, ergeben sich aus den bei verschiedenen Dipeptiden gewonnenen Werten für α die Zahlen 1,63—1,79, die beweisen, daß die Peptidbindung bis zu einem gewissen Grade reagiert. Bei den Tripeptiden ist α im Mittel 2,57, beim Tetrapeptid Triglycylglycin 3,29; auch hier reagieren also die NH-Gruppen bis zu einem gewissen Grade. — Ferner wurden Trypsinfibrinpepton α und β mit Hilfe der Carbaminork. fraktioniert; die aus den einzelnen Fraktionen gewonnenen Peptone gaben dieselben Barytsalze u. hatten dasselbe optische Drehungsvermögen. Die Werte für α liegen bei diesen Körpern zwischen den für Di- und den für Tripeptide erhaltenen Werten. Die Annahme liegt nahe, daß in diesen Peptonen noch andere als Peptidbindungen vorhanden sind, die bei der Hydrolyse gesprengt werden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß in ihnen Hydroxylgruppen vorhanden sind, die den Wert für α unverhältnismäßig herabdrücken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 437—47. 17/2. [10/1.] Leipzig. Chem. Abt. des physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Franz Tangl, *Die elementare Zusammensetzung der verschiedenen Caseine. Nach Untersuchungen von J. Csókás.* Als Mittelwerte erhielt Vf. bei den untersuchten 6 Caseinarten die folgenden Zahlen in %:

	C	H	S	P	N	O
Kuhcasein	52,69	6,81	0,832	0,877	15,65	23,141
Büffelcasein	52,88	7,81	0,833	0,773	15,78	21,925
Schafcasein	52,92	7,05	0,717	0,809	15,71	22,794
Ziegencasein	52,90	6,86	0,700	0,760	15,48	23,300
Pferdecasein	52,36	7,09	0,528	0,877	16,44	22,705
Eselcasein	52,57	7,01	0,588	1,057	16,28	22,495

Aus den Unterss. geht hervor, daß das Casein der Einhufer (Pferd und Esel) in seiner elementaren Zus. von dem Casein der Wiederkäuer verschieden ist, ferner, daß die Caseine von phylogenetisch einander nächstehenden, zu einer Familie gehörenden Tiere auch in ihrer elementaren Zus. einander nächstehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 534—49. 3/3. Budapest. Kgl. Ung. tierphysiol. Versuchsstation.)

J. Larguier des Bancel, *Untersuchungen über die physikalischen Modifikationen der Gelatine in Gegenwart von Elektrolyten und Nichtelektrolyten*. In Ggw. verschiedener Salze löst sich Gelatine leicht in W. von 16°. Die Salze zweiwertiger Metalle wirken lösender als die einwertiger. Bei gleichen Metallen wirken Nitrate energischer als Chloride. Bei Ggw. solcher Salze vermögen auch Mischungen einiger Nichtelektrolyte, wie Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, mit W. Gelatine zu lösen. W. ist dabei notwendig; die Auflösungsgeschwindigkeit wächst aber mit der Menge an Nichtelektrolyten. Entfernt man die Salze durch Dialyse, durch Fällungsreaktionen oder mittels eines Überschusses von A. oder Aceton, so erhält man die Gelatine mit ihren typischen Eigenschaften wieder in gewöhnlicher Form. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 290—91. [10/2.*]) LÖB.

Physiologische Chemie.

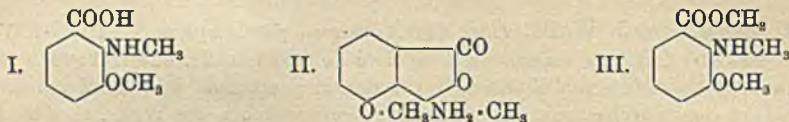
C. Gessard u. J. Wolff, *Über das Antiserum für Amylase*. Nach den Verss. von GESSARD (Comptes rendus de la Societé de Biologie 61. 425) läßt sich durch geeignete Behandlung von Kaninchen ein Serum gewinnen, das die Verzuckerung der Stärke durch Malzextrakt verhindert. Vff. untersuchen die Wrkg. verschiedener Sera von normalen und behandelten Kaninchen quantitativ durch Best. der entstandenen Maltose. Auch gegen Gerstensaft wirken die Antisera. Es besteht Proportionalität zwischen der Ausbeute an Maltose und der zugesetzten Menge des Antiserums. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 414—16. [24/2.*]) LÖB.

Oscar Keller, *Studien über die Alkaloide der Nigellaarten*. (Vgl. Arch. der Pharm. 242. 299; C. 1904. II. 456.) Anschließend an seine früheren Unterss. über das Damascenin aus den Samen von *Nigella damascena* hat Vf. versucht, die übrigen Nigellaarten, soweit sie erreichbar waren, daraufhin zu prüfen, ob und welche Alkaloide darin vorhanden sind, und in welcher Beziehung sie zum Damascenin stehen. — Unters. der Samen: In den Samen von *Nigella damascena* sind außer Damascenin keine anderen Basen enthalten. Die Samen von *Nigella sativa* gaben an schwach salzsaures W., noch mehr an schwach salzsauren oder neutralen A. *Melanthin*, $C_{20}H_{34}O_7$, in relativ beträchtlicher Menge ab. Weißes, amorphes Pulver, l. in A. und alkal. Fl., reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach vorausgegangenem Kochen mit 1%ig. HCl; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht verändert, durch Bleiacetat getrübt. Durch konz. H_2SO_4 wird das Melanthin gelb, beim Erwärmen gelbbrot, weiterhin dunkelkirschrot mit einem Stich ins Violette, durch HNO_3 -haltige H_2SO_4 auch beim Erwärmen nur gelb gefärbt. Von den Samen der übrigen Nigellaarten — *Nigella arvensis*, *hispanica*, *orientalis*, *Caridella*, *integrifolia*, *diversifolia* und *aristata* — enthalten nur noch die letzteren nennenswerte Mengen von Alkaloid.

Basen aus *Nigella aristata*: Der salzsaure Auszug der Samen gab nach dem Absättigen bis zur schwach sauren Rk. an PAe. ein Gemisch von Damascenin, $C_9H_{11}O_3N$, und Methylamascenin, $C_{10}H_{13}O_3N$, ab, das sich durch fraktionierte Krystallisation der Chlorhydrate mühsam trennen ließ. $C_{10}H_{13}O_3N \cdot HCl + H_2O$, farblose, harte Prismen oder Nadeln, F. 121°, ll. in W. und verd. A., unl. in Ä.; die alkoh. Lsg. fluoresciert nicht. Die wss. Lsg. wird durch Alkali milchig getrübt. Bei 100° tritt unter Graufärbung Abspaltung von HCl ein. $(C_{10}H_{13}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$, derbkörnige, orangegelbe Krystalle aus W., F. 190—191°. Ein Au-Salz ließ sich nicht darstellen. Die freie Base, deren äth. Lsg. nicht fluoresciert, läßt sich aus dem Chlorhydrat durch Alkali abscheiden; sie ist wie das Damascenin eine sekundäre Base. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{13}O_3N \cdot CH_3J$, farblose, durchsichtige, breite

Nadeln oder Tafeln aus W., F. 140°, ll. in W., in wss. Lsg. beständiger als das Damasceninjodmethylat. — Nitrosoverb., $C_{10}H_{12}O_3N \cdot NO$, strahlig-krySTALLINISCHE M. aus verd. A., F. 72° unter vorherigem (60°) Erweichen. — Neben Damascenin und Methyladamascenin enthalten die Samen von *Nigella aristata* noch eine dritte Base(?), die durch Soda freigemacht wird. Ihr Pt-Salz, gelbbraune, aus federbartartig aneinander gereihten Nadeln bestehende Blättchen, schm. bei 189°.

Über die Konstitution des Damascenin-S, des Damascenins u. des Methyladamascenins: Beim Erhitzen von Damascenin oder Damascenin-S mit HJ, D. 1,27, im Rohr auf 100° wird zuerst eine Phenolsäure mit noch unveränderter $NHCH_3$ -Gruppe, $C_8H_9O_3N$, und sodann *Aminoxybenzoesäure*, $COOH:NH_2:OH = 1:2:3$, neben o-Aminophenol und o-Methylanisidin gebildet. Da ferner bei der Reduktion der Phenolsäure, $C_8H_9O_3N$, Methylamin abgespalten und m-Oxybenzoesäure gebildet wird, so muß dem *Damascenin-S* die Konstitution I. zukommen. Dem isomeren *Damascenin* teilt Vf. die Betainformel II. zu. Eine Stütze für diese



Betainformel erblickt Vf. in folgendem Umstand. Stellt man den Methyl ester des Damascenin-S dar u. verseift ihn wieder durch Erhitzen mit W. oder verd. Alkali, so erhält man nicht direkt Damascenin-S, sondern ein Gemisch von diesem mit Damascenin, bei vorsichtigem Arbeiten mit kleinen Mengen sogar die Base allein zurück. Bei dem Austritt der Methylgruppe aus dem Estermolekül tritt also zunächst Ringschluß ein. Erst durch längeres Erwärmen mit überschüssigem Alkali erfolgt Sprengung des Ringes und Rückbildung der S., wobei aber ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden isomeren Formen entsteht. Der Methyl ester des Damascenin-S ist das in den Samen von *Nigella aristata* neben dem Damascenin enthaltene *Methyladamascenin*.

Experimentelle Daten: Wird salzsaures Damascenin mit der 5–10-fachen Menge rauchender HJ und dem fünften Teile roten Phosphors 16 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, so entstehen eine Phenolsäure, $C_8H_9O_3N$, eine Aminoxybenzoesäure u. o-Methylanisidin. *Phenolsäure*, $C_8H_9O_3N = C_6H_5(COOH)(NHCH_3)^2 \cdot (OH)^2$, hellrötliches Krystallpulver aus 70%ig. A., F. ca. 260°, swl. in h. W., leichter in A., ll. in Alkalien und SS. mit rötlicher bis tieferer Farbe, reduziert in salzsaurer Lsg. $PtCl_4$ und $AuCl_3$. $C_8H_9O_3N \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, all. Nadeln, F. 214–215°. Bei der Reduktion mittels Na-Amalgam liefert die Phenolsäure Methylamin und m-Oxybenzoesäure. — *Aminoxybenzoesäure*, $C_8H_9(COOH)(NH_2)^2(OH)^2$, etwas bräunlich gefärbte Blättchen aus W., F. 164°, swl. in k. W., l. in sd. W., zll. in A., Ä., Chlf. $C_7H_7O_3N \cdot HCl$, stark glänzende, harte, körnige Krystalle aus konz. HCl, F. 198–200°, werden durch W. in ihre Komponenten zersetzt. — Der *Methyl ester des Damascenin-S*, das Methyladamascenin, läßt sich aus dem Ag-Salz der S. und Jodmethyl leicht darstellen. Beim Erhitzen des Methyladamasceninchlorhydrats mit W. entsteht in der Hauptsache Damasceninchlorhydrat (s. o.).

Die Synthese des Damascenin-S wurde von der Methylanthranilsäure aus versucht u. diese zunächst durch $NaNO_2$ und konz. H_2SO_4 nach DENINGER nitriert, wobei ein Gemisch von 5- und 3-Nitrosäure entstand. *5-Nitromethylanthranilsäure*, $C_8H_9O_3N \cdot NO_2$, gelbe, verfilzte Nadeln oder gelbe, derbe Blättchen aus verd. A., F. 258°, fast unl. in W., zwl. in A., leichter in Aceton; Ausbeute 40–45 g aus 100 g Methylanthranilsäure. — *3-Nitromethylanthranilsäure*, rotbraune Nadeln aus verd. A., F. 146°, ll. in A. u. Ä. mit tief rotbrauner Farbe, swl. in W.; Ausbeute

20—25 g. Durch Zinn und HCl ließen sich die beiden Nitrosäuren leicht zu den korrespondierenden Aminosäuren reduzieren, indessen wurde bei der Reduktion der 3-Nitrosäure ein Teil derselben wieder in Methylantranilsäure zurückverwandelt. — *5-Aminomethylantranilsäurechlorhydrat*, $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln oder gelbliche Tafeln, F. 214°, in trockenem Zustande luftbeständig. — *3-Aminomethylantranilsäurechlorhydrat*, rosarote Nadelchen oder schwach violett gefärbte, dicke Krystalle, F. 205° unter Aufschäumen. Der Austausch der Aminogruppen dieser SS. gegen Methoxyl durch Diazotierung in methylalkoh. Lsg. gelang nicht. Bei dem Vers., die Aminogruppen nach SANDMEYER gegen Chlor zu ersetzen, wurden, wenn die Rk. bei Wasserbadtemperatur ausgeführt wurde, neben Methylantranilsäure nur ganz geringe Mengen der Chlormethylantranilsäuren erhalten. — *5-Chlormethylantranilsäure*, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 173°, l. in w. W., ll. in A. und Ä. mit schwach bläulicher Fluorescenz. *3-Chlormethylantranilsäure*, F. 143°. Bei der Diazotierung nach GRIES und der SANDMEYERschen Rk. in der Kälte entstanden als Hauptprodd. 2,5-, bezw. 2,3-Methylaziminobenzoesäure, $C_8H_7O_2N_3$, rötliche Krystallpulver, F. 268°, bezw. 266°, l. in Kalilauge, NH_3 u. überschüssigen SS.

Über einige Derivate der 3-Nitrosalicylsäure: Um zu einem isomeren Damascenin-S, $C_8H_5(COOH)(OCH_3)(NHCH_3)^3$, zu gelangen, unterwarf Vf. das Dikalium-, bezw. das basische Ag-Salz der 3-Nitrosalicylsäure zunächst der Einw. von Jodmethyl, ohne aber auf diese Weise ein einheitliches Prod. zu erhalten. — *3-Nitrosalicylsäuremethylester*, $C_8H_7O_5N$, durch Sättigen der sd. methylalkoh. Lsg. der S. mit HCl-Gas, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 93°, wird bereits durch h. W. verseift. Bei der Methylierung des Dikaliumsalzes der Nitrosalicylsäure mit Hilfe von Methylsulfat wurden 3 SS. vom F. 110°, 125° und oberhalb 220° erhalten, von denen die letztere wegen zu geringer Ausbeute nicht weiter untersucht wurde. Die SS. vom F. 110° u. 125° waren beide *Methyläthersäuren*, $C_8H_5(COOH)(OCH_3) \cdot NO_2$, von denen die erstere aus verd. A. in weißen Nadeln krystallisierte, sich in Kalilauge und Pottaschelsg. mit gelber Farbe löste u. ein K-Salz von gleicher Farbe bildete, während die letztere, aus verd. A. ebenfalls in weißen Nadeln sich abscheidend, von Kalilauge und Pottaschelsg. mit gelbroter Farbe aufgenommen wurde und ein in gelben Nadeln von der Zus. $(C_8H_5O_2N)_2Ba \cdot H_2O$ krystallisierendes Ba-Salz bildete. Die Bindung der Methylgruppe in der letzteren S. scheint nur eine lockere zu sein. Bei Verwendung des basischen Ag-Salzes an Stelle des Dikaliumsalzes wurde nur die S. vom F. 125° erhalten. (Arch. der Pharm. 246. 1—50. 18/2. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ. DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power u. Frank Tutin, *Notiz über die Konstitution des Homoeriodictyols*. Die beiden von MOSSLER (Monatshefte f. Chemie 28. 1029; C. 1907. II. 2065) für das *Homoeriodictyol* (Eriodictyonon) aufgestellten Konstitutionsformeln sind falsch, da sie die B. von Phloroglucin bei der Kaliumschmelze, bei welcher MOSSLER allerdings nur Verbarzung beobachtete, nicht verständlich erscheinen lassen, während die Formel der Vff. die von MOSSLER erhaltenen Derivate leicht erklärt. Wenn die von MOSSLER studierte Einw. von Br auf Homoeriodictyol keine Addition, sondern eine Substitution ist, so kann diese Rk. zwar für den gesättigten Zustand der Verb. sprechen, aber nicht als Beweis gegen das Vorhandensein einer Äthylenbindung anerkannt werden. Schließlich enthalten die MOSSLERschen Formeln je ein a. Kohlenstoffatom; die Angabe MOSSLERS über die Aktivität des Homoeriodictyols steht aber in direktem Gegensatz zu den Feststellungen der Vff., welche bereits früher für die Tetraacetylverb. und nunmehr auch für die Stammverb. selbst nachgewiesen haben, daß sie inaktiv sind. (Proceedings Chem. Soc. 23. 243—45. 16/11. 1907.) FRANZ.

Frederick B. Power und Arthur H. Salway, *Chemische Untersuchungen von Micromeria Chamissonis (Yerba Buena)*. *Micromeria Chamissonis* Greene (M. Douglasii Benth) ist eine perennierende, in Nordamerika an der Küste des Stillen Ozeans heimische Labiate, die unter dem Namen „Yerba Buena“ bekannt ist und auch medizinische Anwendung findet.

Durch Dest. mit Wasserdampf wurden aus dem lufttrocknen Material (25,5 kg) 0,16% eines pfefferminzartig riechenden äth. Öles isoliert, D^{20} , 0,9244, optische Drehung $-22^{\circ}48'$ im dem-Rohr. Es ist im 10fachen Volumen 70%ig. A. nicht vollkommen l. u. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Gegen Ende der Wasserdampfdest. scheidet sich im Kühler eine weiße, krystallinische M. aus, die als *Palmitinsäure* (F. $61,5^{\circ}$) identifiziert werden konnte.

Durch Extraktion mit heißem Alkohol im Perkolator wurden aus 16,3 kg des lufttrocknen Materials 4170 g eines dunkelgrünen, dicken Extrakts gewonnen. Dieses alkoh. Extrakt wurde mit Wasserdampf destilliert und gab dabei ein deutlich saures Destillat und ca. 0,5% eines gelbbraunen, pfefferminzartig riechenden äth. Öles (D^{20} , 0,9450, optische Drehung $-26^{\circ}44'$ im dem-Rohr, Kp_{25} , der Hauptmenge 120–140°), das sich von dem direkt aus den lufttrocknen Pflanzenteilen dargestellten äth. Öl durch vollkommene Löslichkeit in 70%ig. A. unterschied. Im wss. Destillat wurde die Anwesenheit kleiner Mengen Ameisen-, Essig- u. Buttersäure nachgewiesen. Nach der Dest. mit Wasserdampf blieben im Kolben eine rotbraune, wss. Fl. (A) und eine große Menge eines dunkelgrünen, weichen Harzes (B) zurück. Die wässrige Flüssigkeit A wurde mit Ä. wiederholt extrahiert u. die äth. Lsg. mehrfach mit kleinen Mengen gesättigter Sodalsg. ausgeschüttelt. Die ersten Extrakte sind trübe u. enthalten Na-Verbb. harzartiger Körper. Die späteren sind orangegelb gefärbt. Aus diesen wird beim Ansäuern eine phenolartige Verb., $C_{15}H_{11}O_6 = C_{15}H_{10}O_4(OH)_2$ (ca. 0,02% der lufttrocknen Pflanze), ausgefällt, die *Xanthomicrol* genannt wurde. Citronengelbe, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 225° , ll. in A., Essigester, Aceton, l. in Ä., wl. in Chlf., Bzl. Die Anwesenheit zweier OH-Gruppen ergibt sich daraus, daß bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid *Diacetylxanthomicrol*, $C_{15}H_{10}O_6(COCH_3)_2$, entsteht. Hellgelbe Nadeln (aus Essigester), F. 116° , sl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Wird durch Alkali sofort unter Rückbildung von Xanthomicrol verseift. In der ursprünglichen wss. Fl. konnten nach der Extraktion mit Ä. beträchtliche Mengen Glucose nachgewiesen werden.

Die nach der Dest. des Alkoholextrakts mit Wasserdampf außer der wss. Fl. im Kolben zurückbleibende Harzmasse B (3,5% des lufttrocknen Ausgangsmaterials) wurde mit gereinigten Sägespänen vermischt und nacheinander mit PAe., Ä., Chlf., Essigester und A. extrahiert. Das halbweiche, dunkelgrüne Petrolätherextrakt (36,9% der Harzmasse) wurde 2 Stdn. lang mit alkoh. KOH gekocht, die nach dem Abdunsten des A. durch Verdünnen mit W. erhaltene alkal. Lsg. mit Ä. extrahiert und der Ä.-Rückstand unter vermindertem Druck destilliert (Kp_{25} , 240–350°). Das Destillat stellt eine im geschmolzenen Zustande und in Lsg. stark fluoreszierende, wachsartige M. dar, aus der durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester als Hauptbestandteil (ca. 0,05% der lufttrocknen Pflanze) *Hentriakontan*, $C_{81}H_{44}$, kleine, perlmutterglänzende Blättchen, F. $66-67^{\circ}$, isoliert werden konnte. Die Mutterlaugen vom Hentriakontan geben bei weiterer Krystallisation kleine Mengen eines bei $71-74^{\circ}$ schm. KW-stoffes, der wahrscheinlich *Pentatriakontan* darstellt. Als am leichtesten l. Fraktion wurden aus dem Essigester große dünne Platten (F. 135°) isoliert, die als *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$, identifiziert wurden. Die alkal. Fl., aus welcher die vorstehend angeführten Substanzen durch Extraktion mit Ä. gewonnen wurden, enthält als unl. Verb. das K-Salz der *Behensäure*, $C_{22}H_{44}O_2$ (F. $80-82^{\circ}$), suspendiert. Es kann durch Filtration gewonnen werden. Beim Ansäuern der

klaren alkal. Fl. fällt ein Gemisch von SS. aus, aus dem *Arachinsäure*, $C_{30}H_{48}O_2$ (F. 71—73°), und *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$ (F. 55—57°), isoliert werden konnten.

Das Ätherextrakt der Harzmasse (37,1%) stellt ein hellgrünes Pulver dar, das in einen in Ä. leicht l. u. einen in Ä. schwer l. Anteil zerlegt werden konnte. Aus dem in Ä. wl. Anteil wurde durch Krystallisation aus A. + Tierkohle eine Verb., $C_{33}H_{62}O_4 \cdot 2H_2O$ (0,25% der lufttrocknen Pflanze), erhalten, die eine OH-Gruppe enthält und *Micromerol* genannt wurde. Farblose Nadeln, F. 277° bei schnellem Erhitzen, ll. in h., wl. in k. A., l. in Essigester, Eg., wl. in Aceton, Chlf., Bzl., unl. in PAe., W. In wss. Alkalien ist es unl., dagegen fällt eine weiße, unl. Na-Verb. aus, wenn eine äth. Lsg. des Micromerols mit NaOH geschüttelt wird. Micromerol ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +57^\circ$ (0,1609 g der wasserfreien Substanz in 50 ccm absol. A. im 2 dem-Rohr). Es ist außerordentlich beständig. Beim Schmelzen mit KOH bleibt es bei 270—280° fast vollkommen unverändert. Durch CrO_3 in Eg. wird es in der Kälte überhaupt nicht, beim Erwärmen nur langsam angegriffen. Konz., alkal. Permanganatlsg. wirkt in der Kälte nur sehr langsam ein. Br in Chlf. führt auch bei mehrstdg. Kochen keine Veränderung herbei. Ungesättigte Bindungen sind demnach nicht vorhanden. Die Ggw. der OH-Gruppe konnte durch Darst. eines Monoacetyl- u. eines Monomethylderivats nachgewiesen werden. *Acetylmicromerol*, $C_{33}H_{61}O_3(OCOCH_3)$, entsteht bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Feine farblose Nadeln (aus Leichtpetroleum + etwas Essigester), F. 188°, all. in den meisten organischen Lösungsmitteln. A. verscift beim Kochen. $[\alpha]_D = +47,1^\circ$ (0,0878 g in 25 ccm Chlf. im 2 dem-Rohr). Zur Darst. von *Methylmicromerol*, $C_{33}H_{61}O_3(OCH_3) \cdot H_2O$, kocht man Micromerol in absol. A. mit CH_3J und überschüssigem $NaOC_2H_5$. Man erhält das Reaktionsprod. praktisch rein, wenn man nach mehrstdg. Kochen die Hauptmenge des A. verdampft, mit W. fällt, den Nd. in Ä. löst und durch Schütteln der äth. Lsg. mit NaOH unverändertes Micromerol in die unl., durch Filtration entfernbare Na-Verb. überführt. Krusten dünner Nadeln (aus A.), F. 116—117° (lufttrocken), F. 167° (wasserfrei). Nach PERKIN-ZEISEL konnte nur die Anwesenheit einer CH_3O -Gruppe nachgewiesen werden. Micromerol selbst enthält demnach keine CH_3O -Gruppe.

Aus der äth. Lsg. der in Ä. leichter l. Anteile des Ätherextrakts wurden zunächst durch Ausschütteln mit kleinen Mengen NaOH weitere Mengen von Xanthomericol (siehe oben) erhalten. Bei weiterer Behandlung mit NaOH entsteht dann eine unl., dunkelgrüne Na-Verb., die mit verd. H_2SO_4 zers. wurde. Aus dem so erhaltenen Prod. konnte dann durch fraktionierte Krystallisation aus A. (+ Tierkohle) neben weiteren Mengen von Micromerol eine (in A. leichter l.) Verb., $C_{30}H_{44}O_3(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (ca. 0,05% der lufttrocknen Pflanze), isoliert werden, die mit dem Namen *Micromeritol* belegt wurde. Krusten feiner, farbloser Nadeln, F. 294—296° bei schnellem Erhitzen, wl. in k., ll. in h. A., Chlf., Essigester, wl. in Bzl., unl. in W., PAe. Es ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +61,4^\circ$ (0,0543 g der wasserfreien Substanz in 25 ccm Chlf. im 2 dem-Rohr). Micromeritol gleicht in seinem allgemeinen Verhalten dem Micromerol. Es ist in wss. Alkalien unl., gibt aber, wie Micromerol, beim Schütteln der äth. Lsg. mit wss. NaOH eine unl. Na-Verb. Die Verb. enthält zwei OH-Gruppen, da bei kurzer Einw. von Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat entsteht. Beim Kochen mit verd. A. geht das Diacetylderivat in eine Monoacetylverb. über, die durch sd. A. nicht verändert wird. Die beiden OH-Gruppen verhalten sich demnach verschieden. *Diacetylmicromeritol*, $C_{30}H_{44}O_5(OCOCH_3)_2$, lange Nadeln (aus Essigsäureanhydrid), Platten (aus A.), F. 204°. *Monoacetylmicromeritol*, $C_{30}H_{45}O_4(OCOCH_3)$, dünne Nadeln (aus A.), F. 255° unter Zers., ll. in Chlf., l. in A., Essigester, Bzl. Es ist bemerkenswert, daß die Alkohole Micromerol und Micromeritol durch dieselbe allgemeine Formel, $C_nH_{2n-14}O_4$, wiedergegeben werden können. Da sie keine ungesättigten Bindungen besitzen, müssen sie cyclische Verb. sein, die

zweifelloso einen Benzolkern enthalten. Da Micromerol nur eine, Micromeritol zwei OH-Gruppen enthält, sind beide Verb. nicht einfach homolog. Zu derselben Körperklasse, $C_nH_{2n-14}O_4$, gehört der von POWER und TUTIN (Arch. der Pharm. 245. 344; C. 1907. II. 1430) aus *Lippia scaberrima* Sonder isolierte einwertige Alkohol *Lippianol*, $C_{35}H_{56}O_4$, und das aus *Morinda longiflora* isolierte *Morindanol*, $C_{38}H_{60}O_4$ (S. 398).

Aus den nach der Extraktion mit PAe. und Ä. durch Extraktion mit Chlf., Essigester und A. gewonnenen Anteilen der Harzmasse konnten keine Verb. von bestimmter Zus. isoliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 251—65. Febr. London. WELLCOME Chem. Research Lab.) ALEXANDER.

Warwara Polowzow, *Experimentelle Untersuchungen über die Reizerscheinungen der Pflanzen mit besonderer Berücksichtigung der Einwirkung von Gasen*. Vorläufige Mitteilung. Vf. empfiehlt, die Benennung des *Ärotropismus* vorläufig für die noch wenig untersuchte Tätigkeit der Pflanzen, auf einseitigen Luftangel oder einseitige Luftzufuhr in ihrer Umgebung durch Bewegungen zu antworten, beizubehalten, während er für die Fähigkeit der Pflanzen, auf ungleichmäßige Verteilung dieses oder jenes einzelnen Gases in deren Umgebung zu reagieren, die Bezeichnung *Äroidotropismus* vorschlägt. Er hat hauptsächlich die Einwirkungen von H, N, CO_2 u. O auf verschiedene Pflanzen geprüft, wobei H und N sich als unwirksam erwiesen, während *Sauerstoff* und *Kohlensäure* als Reizanlässe wirksam sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26. 50—69. 27/2. [24/1.]) VOLLAND.

G. Nicolas, *Über die intramolekulare Atmung von Pflanzenorganen mit lufthaltigen Gefäßen*. Die Intensität der intramolekularen Atmung zeigt meist für Rinde, Stengel und Blattstiel sehr ähnliche Werte. Dieselbe ist für die Rinde deutlich schwächer als die der normalen Atmung; für Stengel und Blattstiel ist sie oft gleich, manchmal größer als die der normalen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 309—11. [10/2.*]) LÖB.

Raphael Dubois, *Einfluß des Sonnenlichtes auf die Entwicklung und Anordnung gasförmiger, in Meerwasser gelöster Moleküle*. Taucht man Glasröhren, die mit Farbstofflsgg. gefüllt sind, in Meerwasser und setzt sie $\frac{3}{4}$ —1 Stunde der Belichtung durch Sonnenlicht aus, so entwickeln sich an der Glasröhre Gasblasen, die längere Zeit adhäreren. Vf. fand, daß bei Anwendung grüner Farbstofflsgg. diese Erscheinungen viel schneller und intensiver auftreten und mit einer der an grünen Algenoberflächen beobachteten Gasentw. ähnlichen Loslösung der Gasblasen endigten. Das Gas ist besonders reich an O. Vielleicht beruht die Wrkg. der grünen Lsgg. auf einer selektiven Absorption der Wärmestrahlen u. nicht auf einem Absorptionsphänomen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 392—94. [24/2.*]) LÖB.

F. Czubalski, *Über den Einfluß des Darmextraktes auf die Blutgerinnbarkeit*. Injektion von (Dick-)Darmextrakt (vom Rind), in die Vene des Hundes eingeführt, ruft bedeutende Veränderungen in der Gerinnungsfähigkeit des Blutes hervor; das Blut gerinnt nicht, wird „wässerig“, wobei in wenigen Minuten eine Trennung des Plasmas von den morphotischen Bestandteilen eintritt. Der Grad der Nichtgerinnbarkeit des Blutes, d. i. die Zeit, in deren Verlaufe das Blut nicht gerinnt, ist proportional zur Menge des eingeführten Darmextraktes; die Rk. des Darmextraktes ist nicht von Einfluß. — Gegen Wrkg. neuer Dosen von Darmextrakt ließ sich eine Immunisierung des Tieres herstellen: wiederholtes Injizieren setzte die Gerinnbarkeit nicht herab, sondern beschleunigte dieselbe im Gegenteil. — Die Ergebnisse der Verss. bestätigen die von POPIELSKI angenommene Voraussetzung, daß der Darm-

extrakt in qualitativer Hinsicht identisch sei mit dem Pepton Witte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 395—403. 18/2. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmak. der Univ.)
RONA.

Peter Rona und Leonor Michaelis, *Untersuchungen über den Blutzucker*. Die Enteiweißungsmethode mittels *Kaolin* (vgl. Biochem. Ztschr. 5. 365; C. 1907. II. 1174) eignet sich sehr gut zur Zuckerbest. im Blutsrum, da, wie die Verss. zeigen, Kaolin nicht nur aus eiweißfreien, sondern auch aus eiweißhaltigen Zuckerlsgg. von dem Zucker nichts adsorbiert. — 50 ccm Blutplasma oder Blutsrum werden mit der 15-fachen Menge W. versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert, dann wird zu je 100 ccm Fl. 20—25 g Kaolin in kleinen Portionen unter stetem Umrühren hinzugefügt. Das eiweißfreie Filtrat, dessen Volumen genau festgestellt wird, wird auf dem Wasserbad bis zur geeigneten Konzentration eingeeengt u. darin der Zucker bestimmt. — Auch das *kolloidale Eisenhydroxyd* ist ein vortreffliches *Enteiweißungsmittel*, das mit dem Kaolin die Eigenschaft, den Traubenzucker weder in eiweißfreier, noch in eiweißhaltiger Lsg. zu adsorbieren, teilt. 50 ccm Serum (oder Plasma), auf das 10—12-fache verdünnt, werden mit 40 ccm Ferr. oxyd. dialys. tropfenweise unter lebhaftem Umschütteln versetzt. Damit ist das Enteiweißen vollendet. Die wasserklare, eiweiß- und eisenfreie Fl. kann sofort abfiltriert und (bei schwach saurer Rk.) auf 15—20 ccm eingeeengt werden, ohne sich zu trüben oder sich dunkler zu färben, und ist demnach zu polarimetrischer Zuckerbest. vortrefflich geeignet. — Bei vergleichenden Zuckerbest. im Blutsrum nach dem Enteiweißen nach der Kaolinmethode, nach der Eisenmethode u. nach dem Verf. nach ABELES wurden mittels des ersteren Verf. stets etwas größere Mengen Zucker gefunden, als mit den beiden anderen. Unter Hinweis auf die Möglichkeit, daß diese Differenz auf dem verschiedenen Verhalten des eventuell in kolloidaler Form vorhandenen Blutzuckers (bezw. eines Teiles desselben) gegen das elektronegative Kaolin und das elektropositive Eisenhydroxyd beruhen könnte, wird die Frage zunächst offen gelassen. (Biochem. Ztschr. 7. 329—37. 14/1. 1908. [21/11. 1907.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)
RONA.

Leonor Michaelis und Peter Rona, *Untersuchungen über den Blutzucker II*. Weitere Unterss. der Vff. über den Blutzucker ergaben, daß der scheinbar höhere Zuckerwert nach der Kaolinmethode (vgl. vorstehendes Referat) darauf zurückzuführen ist, daß geringe, das Kaolin verunreinigende Mengen Magnesiumsalze (auf 300 g Kaolin etwa 0,020—0,025 g MgO) ins eiweißfreie Filtrat gelangten u. schließlich als MgO, von dem Cu vollkommen verdeckt, mit zur Wägung gelangten. Bei der Kaolinmethode ist also zur Best. des Zuckers nicht die gravimetrische, sondern die polarimetrische oder eine der titrimetrischen Methoden (nach KNAPP oder nach BANG) anzuwenden. Die Verss. ergeben demnach keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines kolloidal gebundenen Zuckers im Blutsrum. Der *Zucker des Blutes* verhält sich auch gegenüber Adsorbentien wie gewöhnlicher, freier Zucker. — Was die Eisenmethode anlangt, so ist diese nicht nur für Serum und Plasma, sondern auch für Blut anwendbar, wie auch für die Vorbereitung der polarimetrischen Zuckerbest. im Harn, namentlich im eiweißhaltigen. — Zum Schluß weisen Vff. einige Bemerkungen E. FREUNDS (vgl. d. folg. Ref.) gegen die von den Vff. angegebene Enteiweißungsmethode mittels Mastix als unbegründet zurück. (Biochem. Ztschr. 8. 356—59. 19/2. [17/1.] Berlin. Biochem. Labor. des städt. Krankenhauses am Urban.)
RONA.

Ernst Freund, *Zur Frage des Albumosengehalts des Blutes*. Die Angabe von ABDERHALDEN, das Blut enthielte keine Albumosen, besteht nicht zu recht, da die zur Prüfung der Albumosen von ihm angewandte Mastixmethode (vgl. MICHAELIS

und RONA, Biochem. Ztschr. 2. 219; C. 1907. I. 356) zur Lsg. dieser Frage ungeeignet ist; außerdem steht ARDERHALDEN mit seinem negativen Befunde allein, gegen die positiven Befunde aller anderer Autoren. (Biochem. Ztschr. 7. 361—68. 14/1. 1908. [11/11. 1907.] Wien. Chem.-patb. Lab. d. K. Krankenanstalt „RUDOLF-STIFTUNG“.)

Emil Abderhalden, *Zur Frage des Albumosengehalts des Blutes und speziell des Plasmas*. Die Behauptung FREUNDS, der Vf. allein hätte im Blute keine Albumosen finden können (vgl. vorstehendes Referat), entspricht nicht den Tatsachen; auch die Befunde von MORAWITZ u. DIETSCHY (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 97; C. 1906. I. 261) decken sich, entgegen der Behauptung FREUNDS, vollkommen mit den Angaben des Vfs. Ferner ist die Behauptung FREUNDS, Vf. hätte mit einer schlechten Methode auf Albumosen geprüft, haltlos. Im Anschluß daran zeigt Vf., daß FREUNDS Arbeit: „Über den Ort des beginnenden Eiweißabbaues im gefütterten und hungernden Organismus“ (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 1; C. 1907. I. 1591), mit Methoden durchgeführt ist, die eine exakte Arbeit unmöglich machen. (Biochem. Ztschr. 8. 360—75. 19/2. [21/1.]

RONA.

V. Scaffidi, *Über die Verteilung des Eisens in der Leber*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. wie folgt zusammen. Beim n. Kaninchen finden sich in der Leber im Durchschnitt 9,01 mg Fe pro 100 g Leber. Die Gesamtmenge des Eisens in der Leber erreicht bei den mit paranucleinsaurem Eisen behandelten Tieren pro 100 g Leber im Mittel 19 mg. Im Nucleoprotein der Leber findet sich konstant Eisen; beim n. Tier 0,18—0,44%, bei den mit paranucleinsaurem Eisen behandelten Tieren im Maximum 1,1%. Die Menge des im Nucleoprotein enthaltenen Eisens ist nicht genau der Gesamtmenge des in der Leber enthaltenen Fe proportional. Auch bei Zunahme des Eisens im Nucleoprotein der Lebern von Kaninchen, die mit paranucleinsaurem Eisen behandelt wurden, ist nicht genau proportional der Zunahme des gesamten Eisengehalts der Leber. Während P immer konstanten Wert als Komponente des Nucleoproteids aufweist, ist der Wert des Fe als Komponente dieses Körpers inkonstant. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 448—60. 17/2. [18/1.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.)

RONA.

Alfred J. Wakeman, *Die Bestimmung von Arginin, Lysin und Hystidin in den hydrolytischen Spaltungsprodukten verschiedener tierischer Gewebe*. Durch frühere Verss. an Lebern von Hunden, die durch P vergiftet waren, konnte Vf. feststellen, daß im Vergleich zu normalen Geweben chemische Änderungen in dem Sinne eingetreten waren, daß eine Verminderung derjenigen Teile des Eiweißmoleküls eingetreten war, welche das Ausgangsmaterial für die drei Basen bilden. Vf. dehnte diese Unterss. auf die übrigen Gewebe des Hundes, sowohl in normalem, als auch in pathologisch verändertem Zustande aus. Auch Lebern vom Pferd, Fisch u. menschliche Lebern in normalem u. krankhaftem Zustande wurden in den Kreis der Unterss. gezogen. Es wurde der Gesamt-N-Gehalt bestimmt, ferner wurden die Organe durch Kochen mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert und die Basen nach den Methoden von KOSSEL u. KUTSCHER getrennt u. in den Lsgg. des Arginins, Lysins u. Histidins ebenfalls der N-Gehalt bestimmt. In ausführlichen Tabellen findet sich das Verhältnis der drei Basen untereinander u. in bezug auf den Gesamt-N in der Trockensubstanz zusammengestellt. In den normalen Organen (Leber) vom Menschen, Hund, Pferd und Fisch zeigte sich, daß die Zus. des Leberproteins nur unwesentlich durch die Tierespezies beeinflußt wird. Die größten Abweichungen fanden sich bei der Fischleber. Der N-Gehalt der 3 Basen betrug 12,59% des Gesamt-N, während bei den übrigen untersuchten Organismen dieser Wert im

Mittel 14,69% betrug. Dies konstante Verhältnis des Histidinwertes glaubt Vf. dahin auslegen zu dürfen, daß die beiden anderen Gruppen des normalen Gewebeproteinmoleküls, von denen sich Arginin u. Lysin ableiten, labilerer Natur seien. Einzelheiten dieser mehr theoretischen Betrachtungen sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 119—47. Febr. [13/1.] New-York. Lab. Dr. C. A. HERTER.)

BRAHM.

C. A. Herter, *Die Beziehungen von nitrifizierenden Bakterien zu der Uroroseinreaktion von Nencki und Sieber*. Vf. fand bei der Unters. des Harnes eines Kindes, welches an einer anormalen Intestinalgärung litt, daß derselbe sehr stark die NENCKI u. SIEBERSche Uroroseinrk. gab. Es ließ sich feststellen, daß bei frischem Harn die Rotfärbung nicht eintrat. Erst wenn der Harn 12—24 Stunden gestanden hatte, trat die Rk. ein. Das Auftreten der Rotfärbung fiel mit einer durch Bakterien entstandenen Trübung zusammen. Durch Impfen des frischen Harnes mit diesen Bakterien ließ sich sofort die Rotfärbung erzielen. Die isolierten Bakterien zeigten deutliche Nitritbildung. Die Rotfärbung beruht somit auf dem Freiwerden von salpetriger S. Die Nitrite üben ihren Einfluß auf das Chromogen hauptsächlich als oxydierende Agenzien aus, nicht durch B. von Nitrosoverb. Durch Zusatz von Nitriten dürfte nach Ansicht des Vf. das Chromogen noch häufig aufgefunden werden, wo dasselbe bisher übersehen wurde. Urorosein ist vom Skatolrot verschieden. Das Uroroseinchromogen ist Indoleessigsäure. Weitere Angaben finden sich über den Einfluß von Bakterien auf das Verhalten von Harn, der Indoxylkaliumsulfat enthält. (Journ. of Biol. Chem. 4. 239—51. Febr. [7/1.]) BRAHM.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. 6. Mitteilung*. (Biochem. Ztschr. 4. 471; C. 1907. II. 618.) Der Befund des Vfs., daß die Neutralisation des Labferments durch das im n. Pferdeserum vorhandene Antilab durch saure Rk. der Lsg. gehemmt wird, ist, wie Vf. im Hinblick auf einige Bemerkungen von MORGENROTH und WILLANEN betont, nach den verschiedensten Richtungen durch Kontrollvers. durchaus gestützt. (Biochem. Ztschr. 8. 40—41. 21/1. 1908 [29/11. 1907.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.)

RONA.

Emil Abderhalden und A. H. Koelker, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der fermentativen Polypeptidspaltung unter verschiedenen Bedingungen*. Durch frühere Arbeiten (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 294; 53. 251; C. 1907. I. 1548) war gezeigt worden, daß die Verwendung optisch-aktiver Polypeptide eine quantitative Unters. der Fermenthydrolyse ermöglicht, indem die Wrkg. der Fermente durch ihren Einfluß auf das Drehungsvermögen der optisch-aktiven Polypeptide gemessen wird. Mit Hilfe dieser Methode studierten die Vff. das Verhalten von Pankreas-, Hefe- und Darmsaft gegenüber Dipeptiden (d-Alanyl-d-alanin) und Tripeptiden (l-Leucyl-glycyl-d-alanin u. Glycyl-d-alanyl-glycin). Bei Verwendung der gleichen Fermentmenge wächst die zur Hydrolyse nötige Zeit mit der Konzentration der Dipeptidlsg. Bei Beginn der Hydrolyse scheint eine Beschleunigung einzutreten. Beim l-Leucyl-glycyl-d-alanin erfolgt die Spaltung zwischen Glycyl- und d-Alanin derart, daß neben Alanin intermediär l-Leucyl-glycin entsteht (Drehungszunahme), das sodann durch das Fermentgemisch (Pankreas- + Darmsaft) in Leucin u. Glykokoll gespalten wird (Drehungsabnahme). Das dem Ferment schwieriger zugängliche Glycyl-d-alanin scheint bei der Hydrolyse nicht zu entstehen. Auch beim Glycyl-d-alanyl-glycin wird die B. des schwieriger hydrolysierbaren Glycyl-d-alanins fast völlig vermieden, indem die Spaltung primär zwischen Glycyl und d-Alanyl stattfindet (Abnahme der Drehung), während das hierbei entstehende d-Alanyl-glycin sekundär hydrolysiert wird (Zunahme der Drehung nach der entgegengesetzten Richtung). Die Wirksamkeit der Fermentlsgg. nimmt bei Alkali- und noch mehr

bei Säurezusatz ab. Zugleich wird festgestellt, daß Pankreassaft und Darmsaft u. ferner Hefepreßsaft sehr lange wirksam bleiben. Die Wirksamkeit dieser Fermentlsgg. nimmt nur ganz allmählich ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 363—89. [28/12. 1907.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

S. Amberg u. A. S. Loevenhart, *Weitere Beobachtungen über den hemmenden Einfluß von Fluoriden auf die Wirkung der Lipase und eine Methode zum Nachweis von Fluoriden in Nahrungsmitteln*. Im Anschluß an die Verss. von LOEVENHART u. PEIRCE (Journ. of Biol. Chem. 2. 397—413; C. 1907. I. 1209), welche gefunden hatten, daß mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäureester die hemmende Wrkg. der Fluoride abnahm, untersuchten Vf. die Äthylester der Essig-, Propion-, Butter- u. Valeriansäure, ferner die Methylester der Capryl- u. Laurinsäure. Die Verss. wurden mit Lipase aus Schweineleber angestellt. Als Antiseptikum diente Toluol. Die Verss. bestätigten, daß der hemmende Einfluß herabgesetzt wurde, je höher das Molekulargewicht der zugehörigen Fettsäure war. Der hemmende Einfluß der Na-Salze, welche die Enzymwrkg. steigerten, konnte aufgehoben werden, wenn diese Salze in genügender Konzentration vorhanden waren. Diese neutralisierende Wrkg. ist unabhängig von deren beschleunigender Wrkg. Letztere nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht. Die Schutzwrgk. der Na-Salze der Fettsäuren nimmt mit steigendem Mol.-Gew. zu. Der Zusatz des Fluorids verursacht keine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes, sondern verlangsamt nur die B. desselben. Der kräftige, hemmende Einfluß der Fluoride auf die Lipasewrgk. wurde von den Vf. benutzt zum Nachweis von Fluoriden in Nahrungsmitteln, z. B. in Milch und Fleisch. Zur Ausführung werden an Reagenzien benötigt: Äthylbutyrat von neutraler Rk., $\frac{1}{20}$ -n. NaOH-Lauge, Lackmstinktur u. die Enzymlsg., die nach der Vorschrift von LOEVENHART und PEIRCE (l. c.) bereitet wird. Die Prüfung von Milch z. B. geschieht wie nachstehend. In ein Reagensglas bringt man 1 ccm der zu untersuchenden Milch, 1 ccm Enzymlsg., 3 ccm W., 0,2 ccm Äthylbutyrat und 4 Tropfen Toluol. Zur Kontrolle setzt man ein zweites Röhrchen ohne Milch an. Nach gutem Umschütteln u. Verschließen mit einem Kork bringt man die Röhrchen 14—18 Stunden bei 35—40° in einen Thermostaten u. titriert unter Benutzung von Lackmus mit $\frac{1}{20}$ -n. NaOH-Lauge. Bei der Unters. von Fleisch werden wässerige Extraktlsgg. hergestellt, aufgeköcht u. filtriert. 2 ccm des Filtrates, 1 ccm Enzymlösung, 2 ccm W., 0,2 ccm Buttersäureäthylester u. 4 Tropfen Toluol werden wie oben im Thermostaten digeriert und titriert. Es können 0,01 g Fluorid pro 1 kg Fleisch noch nachgewiesen werden. Auch zum *Nachweis von Fluoriden in Bier und Brennerciabfällen* ist das Verf. geeignet. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 4. 149—64. Febr. 1908. [17/12. 1907.] JOHNS HOPKINS Univ. Pharmakol. Lab.)

BRAHM.

H. Bierry, *Über die Wirkung der Amylase des Pankreassaftes und seine Aktivierung durch den Magensaft*. Der aus einer Fistel gewonnene Pankreassaft enthält eine sehr wirksame *Amylopektinase*, die Stärke schnell verflüssigt u. verzuckert. Der Saft ist alkal. u. erfährt durch schwaches Ansäuern mit HCl noch eine wesentliche Verstärkung seiner hydrolytischen und verzuckernden Eigenschaften. Ebenso wirkt Magensaft, und zwar nur durch seine saure Rk. Neutraler Magensaft, sowie gekochtes und ungekochtes Pepsin sind ohne Wrkg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 417—19. [24/2.*].)

LÖB.

Hugo Raubitschek und Viktor Russ, *Zur Kenntnis der bakteriziden Eigenschaften der Pyocyanae*. Nach LANDSTEINER und RAUBITSCHKE befindet sich in den Kulturfiltraten des *Bac. pyocyaneus* ein durch A. und Ä. ausziehbares, Blut-

körperchen lösendes *Lipoid*, das die Ursache des koktostabilen Hämolysins dieses Bacillus ist. Auch aus der Pyocyanase läßt sich durch Ä., PAe., Bzn., Bzl., Chlf. eine Substanz erhalten, die bakterizide Eigenschaften besitzt und in eiweißhaltiger Lsg. bei 70° diese verliert. Man kann daher die Erklärung, daß die bakteriolytische Wrkg. der Pyocyanase auf Enzymwrkg. beruhe, nicht mehr aufrecht erhalten. (Wien. klin. Wchschr. 21. 250—51. 20/2. [4/2.*] Wien. Bakter. Lab. des K. u. K. Militärkomitees.)
PROSKAUER.

Hans Sachs, *Bemerkung über die „Inaktivierung“ von Lipoiden in eiweißhaltigen Lösungen.* Bezugnehmend auf vorstehende Arbeit weist Vf. darauf hin, daß KYES und er (Berl. klin. Wchschr. 40. Nr. 2; C. 1903. I. 888) bereits die Vernichtung der das Cobragift aktivierenden Wrkg. des Lecithins durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 62° nachgewiesen haben, wenn das Lecithin mit einer Hämoglobinlg. gemischt ist, während natürlich Lecithin an u. für sich thermischen Eingriffen gegenüber resistent ist. Auch vorher auf 62° erhitzte Hämoglobinlg. inaktiviert Lecithin bei niedrigerer Temperatur. Es spricht dies dafür, daß nicht etwa die Inaktivierung bedingende Rk. zwischen Hämoglobin u. Lecithin erst bei höherer Temperatur erfolgt, vielmehr handelt es sich um einen Prozeß, bei dem primär das Homoglobin durch den thermischen Einfluß alteriert wird u. erst sekundär das derart veränderte Hämoglobin mit Lecithin leichter reagiert. (Wien. klin. Wchschr. 21. 322. 4/3. Frankfurt a. M. K. Inst. f. experim. Therap.)
PROSKAUER.

H. von Tappeiner, *Über die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Hefe und Hefepreßsaft.* Nach Versuchen von M. Kurzmann und Fr. Locher. Fluoreszierende Stoffe in zerstreutem Tageslicht vermögen das Gärungsvermögen der Hefe aufzuheben u. bei stärkerer Einw. die Hefe zu töten. Die Hefe verhält sich jedoch den einzelnen fluoreszierenden Stoffen gegenüber selektiv. Tetrachlor-tetraiodfluorescein (Rose bengale), Acridin und Methylenblau wirkten am stärksten, Erythrosin, Eosin u. Phenosafranin nahmen eine mittlere Stellung ein, Fluorescein und dichloranthracendisulfosaures Natrium (das in zerstreutem Tageslicht u. ultraviolett freiem Bogenlicht auf Paramacien sehr stark sensibilisierend wirkt) waren bei Hefe ohne erhebliche Wrkg. Bei Acetondauerhefe und noch mehr bei Hefepreßsaft riefen hingegen alle untersuchten fluoreszierenden Stoffe, insbesondere auch die Dichloranthracendisulfosäure, eine starke Abnahme, teilweise eine vollständige und dauernde Aufhebung des Gärungsvermögens hervor. Das Verhalten dieses „intracellulären Enzyms“ ist also sehr ähnlich jenem der bisher untersuchten extracellulären Enzyme. Das selektive Verhalten der lebenden Hefe dürfte in dem Umstande seinen Grund haben, daß einzelne fluoreszierende Stoffe, z. B. das Dichloranthracendisulfonat, durch die äußere Zellwand nur in so geringer Menge zu dringen vermögen, daß eine Wrkg. bei den in den Verss. angewandten Lichtquellen nicht bemerkbar war. (Biochem. Ztschr. 8. 47—60. 21/1. 1908. [2/12. 1907.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
RONA.

Kando Jamada und A. Jodlbauer, *Die Wirkung des Lichts auf Peroxydase und ihre Sensibilisierung durch fluoreszierende Stoffe.* Peroxydase ist, wie die anderen bisher untersuchten Fermente, lichtempfindlich; es sind die sichtbaren sowohl wie die ultravioletten Strahlen, denen die Lichtwrkg. zukommt, u. zwar letzteren in erhöhtem Maße. Die Schädigung tritt bereits nach kurzer Belichtungsdauer ein. Die sichtbaren Strahlen schädigen nur dann, wenn Sauerstoff zugegen ist; für die ultravioletten Strahlen ist die Ggw. von O belanglos. Von den fluoreszierenden Stoffen wirken bei den sichtbaren Strahlen Eosin und Rose bengale sensibilisierend, während Methylenblau und dichloranthracendisulfosaures Natrium

die Lichtwrkg. hemmen. Die Wrkg. der ultravioletten Strahlen wird durch das Eosin stark vermindert. (Biochem. Ztschr. 8. 61—83. 21/1. 1908. [2/12. 1907.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Zeller u. A. Jodlbauer, *Die Sensibilisierung der Katalase*. Katalase aus Rinderblut verhält sich sichtbaren und ultravioletten Strahlen gegenüber wie die Peroxydase (siehe vorstehendes Referat). Ggw. von Hydroxylionen steigert die Lichtempfindlichkeit der Katalase; Wasserstoffionen sind dagegen ohne Belang. Von den untersuchten fluoreszierenden Stoffen (Eosin, Rose bengale, Methylenblau, Dichloranthracendisulfosäure) wirken alle sensibilisierend, aber nur, wenn die ultravioletten Strahlen möglichst fehlen. Im Vergleich zu Invertase und Diastase ist aber bei der Katalase, wie auch bei der Peroxydase, die sensibilisierende Wrkg. sehr gering. (Biochem. Ztschr. 8. 84—97. 21/1. 1908. [2/12. 1907.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Preston Kyes, *Bemerkungen über die Lecithidbildung*. Bei der B. des *Cobralecithids* handelt es sich um eine chemische Rk. von synthetischem Charakter. Das *Cobralecithid* besitzt ganz neue Eigenschaften, die dem Ausgangsmaterial nicht zukommen. Diese sind der außerordentlich schnelle Charakter der Hämolyse, die vollkommene Widerstandsfähigkeit gegenüber mehrstündigem Kochen, die mangelnde Beeinflussbarkeit durch das CALMETTESche Antivenin und die Möglichkeit, mit Hilfe dieses Lecithids einen neuen Antikörper zu schaffen, der stärkere Acidität besitzt als das CALMETTESche Antivenin. Ferner gelingt es, weder dem Präparat etwa überschüssiges Lecithin zu entziehen, noch die hämolytische Wrkg. durch Zusatz von unverändertem Schlaugengift oder von Lecithin zu verstärken. Die Analogie mit der Verb. „Mastix-Lab“ (vgl. MICHAELIS und RONA, Biochem. Ztschr. 4. 1; C. 1907. I. 1634) ist eine rein formale.

MORGENROTH und CARPI (Biochem. Ztschr. 4. 248; C. 1907. II. 344) fanden, daß das nach dem vom Vf. angegebenen Verf. dargestellte hämolytische *Cobralecithid* — entgegen den Angaben des Vfs. — auch im Tierversuch giftig ist. Die Schlußfolgerung, daß Vf. nicht reine Lsgg. des Lecithids angewendet habe, ist nicht zwingend; die Abweichungen finden in der angewandten Methodik ihre Erklärung. (Biochem. Ztschr. 8. 42—46. 21/1. 1908. [2/12. 1907.]) RONA.

A. Calmette und L. Massol, *Die Beziehungen zwischen dem Cobragift und seinem Antitoxin*. Die toxische Substanz des Cobragiftes ist in 50—80%ig. A. l., wogegen in Ggw. ihres Antitoxins das Gift in 50%ig. A. unl. zu werden beginnt und in 64%ig. A. völlig unl. ist; das Antitoxin allein ist unl. in A. und wird durch letzteren in kurzer Zeit zerstört. Es wird aber nicht unwirksam durch 80%ig. A., Methylalkohol, Propylalkohol, Essigester, wenn es neben dem Gifte anwesend ist. — Ammoniumsulfat, auch $MgSO_4$ fällen die Verb. Serum + Gift, ohne sie zu spalten. Das Cobragift wird durch Erhitzen auf 76—80° nicht koaguliert, wohl aber sein Antitoxin schon bei 68°. Das Gemisch beider ist bis zu 75° beständig, bei dieser Temperatur wird die atoxische Verb. von Serum und Gift teilweise dissoziiert, und der in Freiheit gesetzte Teil des Giftes geht in Lsg.; der unzers. Anteil bleibt — auch bei 80° — unl. Durch viele Mineralsäuren und organische SS. und unter der Einw. der Wärme von 72° wird das Antitoxin in seinen atoxischen Bindungen Serum + Gift thermolabil und das Gift frei. Das Antitoxin zerstört es dann nicht und man kann das Gift wieder gewinnen. In Ggw. von 50%ig. A. und Mineral- oder organischen SS. spaltet sich die Verb. Serum + Gift schon bei Zimmertemperatur. Das Verhalten von Gift + Serum läßt den Schluß zu, daß es

sich um eine feste Verb. zwischen Gift und Antitoxin handelt. (Ann. Inst. Pasteur 21. 929—45. Lille. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

Franz Tangl, *Untersuchungen über die Beteiligung der Eischale am Stoffwechsel des Eiinhaltes während der Bebrütung.* (Unter Mitwirkung von G. Hammerschlag.) Vf. suchte festzustellen, ob sich die Menge der organischen Substanz, der Aschen-, Ca- und Mg-Gehalt der Eischale während der Entw. des Embryos verändert. Die Unterss. haben ergeben, daß sich die Eischale (Kalkschale + Schalenhaut) zweifellos am Stoffumsatz des Eiinnern während der Entw. des Hühnchens beteiligt. Während der Bebrütung verschwinden aus der Eischale organische und anorganische Substanzen in nachweisbarer, und zwar die ersteren in etwas größerer Menge, da mehr als die Hälfte des Trockensubstanzverlustes auf die organische Substanz fällt. Der größte Teil der verschwundenen anorganischen Substanz besteht aus Ca. Die Eischalentrockensubstanz eines 60 g schweren Hühnereies nimmt während der Bebrütung um etwa 0,4 g ab, wovon 0,15 g auf Ca und 0,2 g auf organische Substanz fällt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 423—36. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Pathologie der K. ungar. Univ.) RONA.

Franz Tangl und Auguste von Mituch, *Beiträge zur Energetik der Ontogenese.* 5. Mitteilung. *Weitere Untersuchungen über die Entwicklungsarbeit und den Stoffumsatz im bebrüteten Hühnerei.* Die Ergebnisse der Untersuchung sind in folgenden Punkten zusammengefaßt. Ein durchschnittlich 54,2 g schweres Hühnerei enthält vor der Bebrütung im Eiinhalte 36,8 g W., 12,14 g Trockensubstanz, 5,68 g Fett, 0,929 g N und 86,85 Cal. chemische Energie. Es verliert bis zur Entw. eines reifen Hühnchens, dessen Gewicht (ohne Dotter) 28,8 g beträgt, und das noch 6,9 g unverbrauchten Dotter in sich schließt; 10,92 g W., 2,35 g Trockensubstanz, 2,11 g Fett, 22,94 Cal. chemische Energie (absol. Entwicklungsarbeit). — Zur Entw. eines reifen Hühnchens werden rund 23 Cal. chemische Energie als Entwicklungsarbeit in Wärme umgewandelt und 38 Cal. chemische Energie zum Aufbau des Körpers benutzt, demnach im ganzen 61 Cal., ca. $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen Menge, verwertet, während 26 Cal., ca. $\frac{1}{3}$, noch unverwertet im unverbrauchten Dotter vorhanden ist. — Zur Entw. von je 1 g reifen Hühnchens werden 805 cal. chemische Energie (in Wärme) umgewandelt (= relative Entwicklungsarbeit), während auf 1 g Trockensubstanz des Hühnchens 3,6 g Cal. Entwicklungsarbeit fallen (= spezifische Entwicklungsarbeit). Die Entwicklungsarbeit wird hauptsächlich durch Umwandlung der chemischen Energie des Eifettes geliefert. Während der Bebrütung geht aus dem Eiinhalte kein N verloren, wenigstens läßt sich kein N-Verlust nachweisen. Die Eischale (Kalkschale samt Schalenhaut) büßt während der Bebrütung etwa 0,4 g Trockensubstanz ein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 437—58. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Path. der K. ungar. Univ.) RONA.

Yves Delage, *Die Parthenogenese in Boscoff und in Berkeley.* Fortsetzung (S. 541) der Diskussion mit LOEB (S. 1075). Vf. hält die von letzteren bestrittene Behauptung, er habe dem Meerwasser isotonische Lsgg. benutzt, aufrecht u. sieht den Ursprung der Meinungsverschiedenheiten in den durch die geographische Lage der Untersuchungsstätten bedingten Unterschieden der Untersuchungsobjekte, der Seeigel. Einzelheiten cf. Original (s. das nachfolgende Referat). (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 262—65. [10/2.*]) LÖB.

Yves Delage, *Isotonische und isosmotische Lösungen* (cf. vorstehendes Referat). Fortsetzung des Diskussion mit LOEB. Vf. wendet sich vornehmlich gegen den Einwand, daß die von ihm benutzten isotonischen Zuckerlsgg. indirekt durch Wasser-

entziehung, welche als geeigneter Anreiz zur Parthenogenese wirkt, ihren Einfluß ausüben. Auch in mit dem Meerwasser isotonischen Salzlgg. erzielte Vf. Entw. der Seeigeleier. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 319—21. [17/2.*]) LÖB.

Hans Aron und **Robert Sebauer**, *Untersuchungen über die Bedeutung der Kalksalze für den wachsenden Organismus*. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden: Eine Nahrung ist als „kalkarm“ zu bezeichnen, wenn die bei Verabreichung dieser Nahrung aufgenommenen Kalkmengen nicht den Bedarf des Organismus decken. Bei einem wachsenden Säugetier muß der Kalkbedarf mindestens zu 1,2% der Körpergewichtszunahme angenommen werden. Da das Wachstum in gewissen Grenzen von der Größe der Nahrungszufuhr abhängt, so kann die gleiche Nahrung, wenn sie in Rationen, die nur ein geringes Wachstum zulassen, verabreicht wird, genügend Kalk enthalten, wenn sie aber in reichlicherer Menge auch an dasselbe Tier, das jetzt stärker wächst, verfüttert wird, „kalkarm“ sein. Der Gesamtkörper und das Gesamtwachstum werden bei jungen Tieren durch Kalkmangel der Nahrung nicht in nennenswertem Maße geschädigt. Die Schädigungen durch den Kalkmangel betreffen fast ganz ausschließlich das Knorpelsystem: es bildet sich ein wasserreicher Knochen, dessen organische Grundsubstanz ungenügend verkalkt ist. Die chemischen Veränderungen bei ungenügender Kalkzufuhr stimmen mit den bei Rachitis beobachteten vollkommen überein. Der Kalkgehalt des Fleisches und des Blutes zeigt bei zu geringer Kalkzufuhr keine, der des Gehirns nur eine geringe, aber möglicherweise nicht ganz bedeutungslose Abnahme gegen die Norm. (Biochem. Ztschr. 8. 1—28. 21/1. 1908. [15/12. 1907.] Berlin. Physiolog. Inst. der K. Tierärztl. Hochschule.) RONA.

Francis G. Benedict und **A. R. Dieffendorf**, *Analysen des Harnes einer hungernden Frau*. Vf. hatten Gelegenheit, den Harn einer hungernden Frau zu untersuchen und konnten feststellen, daß das Volumen innerhalb 24 Stunden ohne Genuß von W. auf 237 ccm fallen kann. D. betrug 1,035. Die N-Ausscheidung stieg in den drei ersten Fasttagen u. nahm dann ab. Am Schluß der Fastperiode wurden an einem Tage 3,17 g N ausgeschieden. Die Gesamtpotentialenergie des Harnes war geringer, als beim hungernden Manne, nur an einem Tage wurden 100 Cal. ausgeschieden. Das Verhältnis von Energie zum N steigt mit dem Fortschreiten der Hungerperiode. An einem Tage betrug dasselbe 1:19,75. Pro kg Körpergewicht wurden 11 mg Kreatinin ausgeschieden. Die Kreatinausscheidung wurde vermehrt u. verschwand am Schlusse der Fastperiode. Die Faeces zeigten einen abnorm hohen Gehalt an Asche u. Fettsäuren. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 362—76. 1/5. 1907. Wesleyan Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

Francis Gano Benedict und **Victor Caryl Myers**, *Die Ausscheidung von Kreatinin bei einer Frau*. Durch zahlreiche Unterss. konnten Vf. nachweisen, daß die Frau bedeutend weniger Kreatinin ausscheidet als der Mann. Die Ausscheidung ist nicht proportional dem Körpergewicht. Das Alter spielt eine ziemlich große Rolle, junge Patienten scheiden größere Mengen aus als ältere Personen. Die Kreatininbestst. wurden nach FOLIN ausgeführt. Einzelheiten u. Tabellen sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 377—96. 1/5. 1907. Wesleyan Univ. Chem. Lab.) BRAHM.

Francis Gano Benedict und **Victor Caryl Myers**, 9. *Die Ausscheidung von Kreatin*. Vf. konnten durch eine Reihe von Unterss. nachweisen, daß Kreatin unabhängig vom Kreatinin im Urin auftreten kann, und daß die Anwesenheit von

Kreatin im Harn pathologisch ist, während Kreatinin einen normalen Bestandteil des Harnes bildet. (Amer. Journ. Physiol. 18. 406—12. 1/5. 1907. Wesleyan Univ. Chem. Lab.)

BRÄHM.

Otto Cohnheim, *Die Arbeit der Darmmuskeln*. Die vom Vf. ausgeführte Messung der Kohlensäureproduktion bei der Tätigkeit der Dünndarmmuskulatur (Methodik cf. Original) ergab, daß die Darmmuskulatur der Katze bei normaler Bewegung und ziemlich starkem Füllungszustand nur 20—40 mg CO₂ in der Stunde produziert, etwa 25—36 mg pro 100 g schleimbautlosen Darmes; die CO₂-Produktion der glatten Muskulatur ist demnach nicht nur um ein Vielfaches (20—70 mal) kleiner als die aller untersuchten Drüsen, sondern sie ist auch mindestens 10-fach kleiner als die der quergestreiften Muskeln. Bei der Dauerkontraktion der glatten Muskeln wird ebensoviel CO₂ produziert wie bei ihrer Bewegung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 461—80. 17/2. [20/1.] Heidelberg. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Paul Hári, *Untersuchungen über die Wärmetönung von Fermentreaktionen*. 4. Mitteilung. *Über die Wärmetönung der Pepsinverdauung des Eiweißes* (vgl. LENGYEL, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 115. 7. 11; C. 1906. II. 1683). Die Unters. zur Feststellung der Reaktionswärme der Pepsinverdauung des Eiweißes ergaben zunächst, daß die einfache Eindampfung des Eiweiß-Ferment-Oxalsäuregemisches ohne vorangehende Verdauung eine nicht unerhebliche Zunahme der Trockensubstanz (0,60—1,14%) und eine geringe Abnahme des Energiegehaltes verursacht; in den verdauten Gemischen ist hingegen eine bedeutendere Zunahme der Trockensubstanz und auch eine Zunahme des Energiegehaltes zu konstatieren, die keine Proportionalität mit der Dauer der Verdauung aufweist. Bei der näheren Analyse dieses Befundes konnte gezeigt werden, daß der Energiegehalt des Eiweißpulvers durch Eindampfen mit dest. W. eine merkliche Zunahme erfährt, und daß der Trockengehalt des auf diese Weise behandelten Eiweißpulvers durch intramolekulare Wasseraufnahme im großen und ganzen eine um so stärkere Zunahme erfährt, je öfter die Eindampfung wiederholt wird. Die Einw. von Salzsäure im Verlaufe von 2—6 Tagen besteht in einer intensiven Zunahme der Trockensubstanz wie auch des Energiegehaltes des Verdauungsgemisches. Diese Zunahme ist weit größer als diejenige, die das Eindampfen mit dest. W. allein erzeugt, aber auch größer als die, die durch Eindampfen mit der neutralisierten HCl mit einer konz. NaCl-Lsg. verursacht wird. Bei der Pepsinwrkg. war hingegen in allen verdauten Gemischen ein bedeutender Energieverlust zu konstatieren. Die Pepsin-HCl-Wrkg. geht demnach im Gegensatz zur reinen HCl-Wrkg. mit positiver Wärmetönung einher (Näheres cf. Original), infolgedessen es nicht zu einem Abfall der durch HCl bewirkten Energieanhäufung, sondern auch zu einem wirklichen Verlust an chemischer Energie kommt. Es scheint, daß die Energieverluste von der Dauer der Verdauung nicht abhängen, es sich also um einen einmaligen definitiven Energieverlust handeln dürfte, wie auch der durch S. bewirkte Energiezuwachs ein einmaliger (nicht progressiver) zu sein scheint. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 459—82. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Kgl. ung. Univ.) RONA.

Eugen Pólya, *Die Wirkung des Trypsins auf das lebende Pankreas*. Trypsinlsgg. mit kräftigem Eiweißverdauungsvermögen rufen, in das Pankreas gespritzt, schwere Veränderungen der Drüse (Blutung, Nekrose) hervor, während solche von geringerer proteolytischer Wirksamkeit mildere oder überhaupt keine Erkrankungen hervorrufen. Durch Erwärmung inaktivierte Trypsinlsgg. verlieren ihre lokalen pathogenen Eigenschaften und rufen, in das Pankreas gespritzt, keine Erkrankung desselben hervor. Frisches, aktiviertes Pankreassekret verursacht, ins Pankreas ge-

spritzt, dieselben Veränderungen wie die stark proteolytisch wirkende Trypsinlsg., während inaktives Pankreassekret keine pathogene Wrkg. auf das Pankreas besitzt. Das krankheitserregende Agens ist bei diesen experimentellen Pankreaserkrankungen das proteolytische Pankreasferment, das Trypsin. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 483—507. 3/3. Budapest. Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Kgl. ung. Univ.) RONA.

A. Zaitschek, *Zur Bestimmung des Energiegehaltes im Harn*. Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu vergleichen, ob die Energiebest. im Harn, die in der zur Verbrennung von festen Substanzen in der Regel benutzten Bombe (295 ccm Inhalt, 313 g Gewicht, 409 cal. Wasserwert, im Kühlgefäß 2960 g W.) ausgeführt werden, mit den in der kleinen Bombe ausgeführten (70 ccm Inhalt, 1453 g Gewicht, 196 cal. Wasserwert, im Kühlgefäß 1000 g W.) übereinstimmen. Wie die Unterss. zeigen, erweist sich die kleine Bombe zur Verbrennung von Harn (wie für andere Fl. oder feste Substanzen, von welchen man nur über sehr kleine Mengen verfügt) sehr zweckmäßig. Im Durchschnitt von vier Verbrennungen war der Energiegehalt von 10 ccm Hundeharn 460 cal. Die N-Korrektion ergab 47 cal., da der frische Harn 0,1067, der eingedampfte nur 0,0203% enthielt; die Kohlenkorrektion betrug 5 cal., der korrigierte Energiegehalt des Hundeharns demnach 512 cal. Die Kohlenkorrektion kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Was die beim Eindampfen des Harnes auftretenden N-Verluste anlangt, so zeigen die Verss., daß der N-Verlust nur in sehr geringem Maße zunimmt, wenn der Harn in mehreren Teilen eingedampft wird, d. h. eine teilweise Lsg. des eingedampften Harnes bei der neuerlichen Zugabe von Harn steigert nicht den N-Verlust. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 550—57. 3/3. Budapest. Kgl. ung. tierphysiol. Vers.-Stat.) RONA.

Frank P. Underhill und Israel S. Kleiner, *Der Einfluß von Hydrazin auf den intermediären Stoffwechsel des Hundes*. Im Harn hungernder Hunde konnten Vff. Allantoin immer nachweisen, wodurch die Ansicht widerlegt wird, daß dieser Körper nur nach Hydrazinintoxikation auftritt. Zum Nachweis des Allantoins u. des Purin-N diente nachstehende Methode. 50—100 ccm Harn werden mit basischem Bleiacetat völlig ausgefällt. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird durch H_2S entbleit, letzterer entfernt und mit 20—30 ccm 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg. gefällt. Der Nd. wird ausgewaschen u. nach KJELDAHL der Purin-N bestimmt. Ein aliquoter Teil des entbleiten Filtrates wird mit 1%ig. NH_3 schwach alkal. gemacht u. mit 50 bis 100 ccm 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg. gefällt. Der entstehende Nd. wird mit 1%ig. Na_2SO_4 -Lsg. NH_3 -frei gewaschen u. nach KJELDAHL der N bestimmt. Vff. konnten des weiteren nachweisen, daß Hunde im Hungerzustande ziemlich viel Kreatin ausscheiden. Die Kreatininausscheidung wechselt. Die Ammoniakausscheidung ist schwach vermehrt, die Harnstoffausscheidung sinkt etwas gegen die Norm. Durch Hydrazinintoxikation wird die Verteilung von S und N im Harn ähnlich der im Hungerstadium verändert (Journ. of Biol. Chem. 4. 165—78. Febr. 1908. [18/12. 1907.] Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

A. N. Richards und George B. Wallace, *Der Einfluß von Cyankalium auf den Eiweißstoffwechsel*. Durch Verss. an Hunden konnten Vff. nachweisen, daß nach Intoxikation mit KCN-Lsg. eine Steigerung der Gesamt-N-Ausscheidung erfolgt, die nach 2 Tagen wieder abnahm. In der gleichen Weise steigert sich die Ausscheidung des Harnstoff-N u. des Ammoniak-N. Kreatinin wurde bei schwerer Vergiftung weniger ausgeschieden, während unter denselben Bedingungen die Kreatininausscheidung stieg. Die Gesamtsäureausscheidung wurde anfänglich gesteigert und nahm dann rasch ab. Die Sulfatausscheidung wurde bei schwacher Vergiftung gesteigert und fiel dann bei der schweren Intoxikation. Die P_2O_5 -Aus-

scheidung verlief ähnlich der Gesamtsäureausscheidung. (Journ. of Biol. Chem. 4. 179—95. Febr. [2/1.] New-York. Columbia-Univ. Pharmakol. Lab. und New-York. Univ. und Bellevue-Hospital. Medical College.)
BRAHM.

Leo Hess und Paul Saxl, *Einfluß der Toxine auf den Eiweißabbau der Zelle.* Leber oder Niere eines eben getöteten jungen Kaninchens wurden der Autolyse bei 37° nach Zusatz von Tetanus-, Diphtherie-, Cholera-toxin oder Tuberkulin^a ausgesetzt. Es gelang dadurch, die postmortale Autolyse in charakteristischer Weise zu beeinflussen. Die Zellen reagieren auf den Toxinzusatz fürs erste mit einer Hemmung des Eiweißabbaues. Dieser Hemmung folgt eine starke Beschleunigung der Autolyse, ein erhöhter Zerfall des Eiweißes, vergleichbar dem gesteigerten intravitalen Eiweißabbau auf der Höhe infektiöser Erkrankungen, der vielleicht in beiden Fällen einem Zugrundegehen von Zellplasma entspricht. (Wien. klin. Wochschr. 21. 248—50. 20/2. Wien. I. Med. Univ.-Klinik.)
PROSKAUER.

O. Wellmann, *Untersuchungen über den Umsatz von Ca, Mg und P bei hungernden Tieren.* Die Hauptergebnisse der Arbeit waren die folgenden: Vollentwickelte Kaninchen halten das Hungern 12—15 Tage aus und verlieren dabei 39—42% ihres Körpergewichtes. Ein etwa 2,4 kg schweres Kaninchen scheidet während dieser Zeit 17—21,5 g N aus, was 550—670 g Fleisch entspricht. Auch Kaninchen zeigen in den letzten Tagen vor dem Hungertode eine starke Steigerung der N-Ausscheidung. Aus zers. Körpersubstanz werden während des Hungers 1,46—1,64 g Ca und 1,91 g P ausgeschieden; davon stammen etwa 1,6 g Ca und 0,6 g P aus zers. Knochensubstanz, der Rest aus Fleisch. Aus der Ca-Ausscheidung berechnet sich ein Verlust an fettfreier Knochentrockensubstanz von ca. 6,8 g. Bei denselben verhungerten Kaninchen ergab die Knochenanalyse im Vergleich mit normal gefütterten Kaninchen einen Ca-Verlust von 1,8 g, einen P-Verlust von 0,6 g und einen Verlust an fettfreier Trockensubstanz von 8,7 g. Es ist demnach möglich, durch direkte Knochenanalyse verhungerten Kaninchen denselben Verlust der Knochen an Ca nachzuweisen, der durch Stoffwechselverss. während der Hungerperiode ermittelt wird. Durch die Verss. ist auch der bindende Beweis für die Richtigkeit von J. MUNKS Ansicht über den Ursprung des während des Hungers im Verhältnis zum N im Überschuß ausgeschiedenen Ca u. P erbracht. Während des Hungers verlieren die Knochen ca. 14% ihres Gewichtes. Fast die Hälfte dieses Verlustes fällt auf Fett. Der Fettverlust macht über die Hälfte des Trockensubstanzverlustes aus, der größer ist als der Wasserverlust: die Knochen werden also während des Hungers wasserreicher. Die Zus. der fettfreien Trockensubstanz der Knochen erleidet während des Hungers kaum eine Veränderung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 508—33. 3/3. Budapest. Kgl. ung. tierphysiolog. Vers.-Stat.)
RONA.

Ernst J. Lesser, *Chemische Prozesse bei Regenwürmern. I. Der Hungerstoffwechsel.* Als die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden anzuführen. Beim Hungerstoffwechsel des Regenwurms sinkt mit länger dauerndem Hunger der respiratorische Quotient allmählich ab. Dementsprechend wird allmählich von N-freien Stoffen das Fett in größerer Menge zur Zersetzung herangezogen, während anfänglich außer Eiweiß fast nur Glykogen zerfällt, und zwar im Gegensatz zum fleischfressenden Wirbeltier bis etwa zum zehnten Hungertag. Aber auch in den späteren untersuchten Hungerperioden (21—23. Hungertag) hört die Zers. des Glykogens nicht auf, wenn sie auch stark absinkt. — Die N-Ausgabe hält sich während der untersuchten Hungerperioden nahezu konstant; sie betrug zwischen 2 und 4 mg N pro 15 Tiere u. 24 Std. — Prodd. unvollständiger Verbrennung des Kohlehydrats wurden in den Exkreten nicht nachgewiesen, die Oxydationen der N-freien Stoffe

sind vollständige. Das Ammoniak tritt in den Exkreten der Tiere stark zurück, im Gegensatz zu *Ascaris* und *Hirudo*. (Ztschr. f. Biologie 50. 421—45. Halle a. S. Physiolog. Inst.)

RONA.

Ernst J. Lesser u. Ernst W. Taschenberg, *Über Fermente des Regenwurms*. Es ließ sich beim Regenwurm von hydrolysierenden Fermenten nachweisen, ein proteolytisches, ein amylolytisches Ferment, ein Glykogen hydrolysierendes Ferment, Invertin, Lipase. Nicht gefunden wurde Lactase, Inulinase, Zytase. Von oxydierenden Fermenten wurde gefunden Katalase, Aldehydase (?); nicht gefunden wurde Tyrosinase und guajacolblauendes Ferment. (Ztschr. f. Biologie 50. 446—55. Halle a. S. Physiolog. Inst.)

RONA.

V. Henriques, *Die Eiweißsynthese im tierischen Organismus*. Um den Grad der Hydrolyse bei einem Eiweißkörper durch Säure oder durch Fermente festzustellen, bedient man sich mit Vorteil der SÖRENSENSEN Methode der Formoltitrierung (vgl. S. 143). Die in dieser Richtung angestellten Unterss. des Vf. zeigen zunächst, daß die Einw. von 20%iger H_2SO_4 auf Wittepepton 10 Stdn. hindurch (bei 100°) nicht imstande ist, das Pepton völlig zu spalten, da noch 10,7% peptidgebundener N zurückbleiben. Biuret- u. Tryptophanrk. sind noch vorhanden. Bei 6stdg. Einw. von 30%ig. H_2SO_4 im sd. Wasserbade blieben nur 8,97% peptid-N; Biuret- und Tryptophanrk. waren auch hier nachweisbar. Ferner zeigte es sich, daß die Trypsinwrkg. (bis 30 Tage lang) in keinem Falle weniger als 13,95% des Gesamt-N ungespalten ließ. Die Erepsinwrkg. geht auch sehr langsam vor sich u. ist in 24 Stdn. bei weitem nicht beendet. Nach kombinierter Wrkg. von Pankreatin und Erepsin auf Fleisch während 33 Tagen, bezw. 2 Monaten waren noch 6,55%, bezw. ca. 4% des Stickstoffes peptidgebunden; im Verlaufe langer Zeit (5 Monate und darüber) sind sie jedoch imstande, die Proteinstoffe völlig zu spalten. — Vf. verwandte mehrere der so analysierten Verdauungsprodd. zu Fütterungsverss. an Ratten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 417; C. 1905. I. 549), aus welchen hervorgeht, daß Fütterung mit völlig gespaltenen Eiweißstoffen als einzige N-Quelle nicht allein imstande ist, das Stickstoffgleichgewicht im Körper herzustellen, sondern sogar eine reichliche Stickstoffablagerung bewirken kann. Diese Fähigkeit behalten auch diejenigen Spaltprodd., die durch eine intensive Trypsin- + Erepsineinw. entstehen, selbst wenn sie 6 Stdn. lang im sd. Wasserbade mit 20%iger H_2SO_4 erhitzt werden. Nach 17stündiger Erhitzung geht den Spaltprodd. — wobei ein Ausbleiben der Tryptophanrk. eintritt — diese Fähigkeit ab. Der Grund ist noch nicht sichergestellt; jedenfalls geht das Vorhandensein oder Fehlen der Fähigkeit der Spaltprodd., das N-Gleichgewicht herzustellen, mit dem Vorhandensein oder Fehlen der Tryptophanrk. im Verdauungsgemisch parallel. Die schonendste Weise, völlige Hydrolyse von Proteinstoffen hervorzurufen, besteht daher darin, erst mit Trypsin, darauf mit Erepsin zu verdauen und schließlich die gebildeten Spaltungprodd. ca. 6 Stunden lang im Wasserbad mit 20%iger H_2SO_4 zu erwärmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 406—22. 17/2. [9/1.] Kopenhagen. Physiolog. Lab. d. K. tierärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule.)

RONA.

E. A. Bogdanow, *Zur Frage über Fettproduktion aus Eiweiß (und zugleich über die Methodik der Fettbestimmung)*. Vf. suchte zu entscheiden, ob bei Verabreichung von eiweißreichem und fett- und kohlehydratarmem Futter (Fleischmehl u. Käsestoff) an Ferkel so viel Fett angesetzt wird, daß selbst unter der Annahme, daß die Fette u. Kohlehydrate des Futters vollständig zum Ansatz kommen, noch ein Überschuß von neuangesehtem Fett verbleibt. Aus den Ergebnissen seiner Verss. schließt Vf., daß sehr eiweißreiche Fettmischungen die Tiere nur wenig fett

machen, daß aber sehr wahrscheinlich wenigstens kleinere Fettmengen aus dem Eiweiß gebildet werden können.

Für die *Fettbestimmung* aus Teilen des Tierkörpers empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Man trocknet die Substanz bei 97—100°, behandelt fettreiche Substanzen einige Stunden unter zeitweiligem Umrühren mit k. Ä., pulverisiert und zieht im SOXHLETSchen App. mit Glasschliffen 2 Tage lang mit Ä. (die Ätherlag. ist zu filtrieren) und dann nochmals 2 Tage mit sd. A. aus, wobei der A.-Auszug nach dem Verjagen des A. in Ä. gel. und mit dem Ä.-Auszug vereinigt wird. Die erhaltenen Extrakte werden sodann noch verseift, die Seife wieder zerlegt und die gewaschenen höheren Fettsäuren, im Ä.-A. gel., mit Ba(OH)₂ titriert. In den Extraktionsrückständen war durch künstliche Verdauung nach DORMEYER kein Fett mehr nachzuweisen. (Journ. f. Landw. 56. 53—87. 13/2. Moskau. Landw. Inst.)

MACH.

Katsuji Inouye und K. Kondo, *Über die Bildung von Rechtsmilchsäure bei der Autolyse der tierischen Organe*. 3. Mitteilung. *Die Milchsäurebildung bei der Autolyse des Muskels*. Vf. zeigen, daß bei der Autolyse der Muskeln verschiedener Tiere (Kaninchen, Hühner, Karpfen) die B. von *Rechtsmilchsäure* stattfindet, die vom 1. bis zum 4. Tage fortbesteht. Bei längerer Dauer der Autolyse macht sich stets eine milchsäurebildende Wrkg. geltend. — Die Rechtsmilchsäure nimmt auch bei der Autolyse des zellfreien Extraktes aus Kaninchenmuskeln zu; die Zunahme unterbleibt jedoch völlig, wenn das Extrakt vor der Digestion aufgeköcht wird. Die Entstehung der Milchsäure in den autolysierten Muskeln steht also mit dem Zelleben nicht im direkten Zusammenhang, sondern ist als rein chemischer, und zwar fermentativer Vorgang zu betrachten. Auch der milchsäurezerstörende Prozeß ist fermentativer Art, da die Fähigkeit des Muskelextrakts, Rechtsmilchsäure zu zerstören, durch Kochhitze vollständig aufgehoben wird. Was die Muttersubstanz der Rechtsmilchsäure anlangt, so sind neben den Kohlehydraten die Eiweißkörper in Betracht zu ziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 481—500. 17/2. [20/1.] Kyoto. Med.-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

S. J. Meltzer u. John Auer, *Über die Beziehungen des Calciums zu den Hemmungswirkungen des Magnesiums bei Tieren*. Während sonst allgemein angenommen wird, daß Ca und Mg im Tierkörper sich in derselben Weise durch Hemmungswrkg. geltend machen, haben Vf. in mehreren Untersuchungsreihen festgestellt, daß Ca der wirksamste Antagonist des Mg ist, und daß die verschiedensten Hemmungsvorgänge, welche von Mg hervorgerufen werden, von Ca in der kürzesten u. nachdrücklichsten Weise beseitigt werden können. Vf. weisen auf den von O. Löw bei den Pflanzen beobachteten Antagonismus zwischen Ca u. Mg hin und bringen die in der Landwirtschaft gebräuchliche Methode des „Gipsens“ von magnesiumreichem Boden damit in Zusammenhang. (Zentralblatt f. Physiol. 21. 788 bis 789. 22/2. [3/2.] New-York. Abt. für Physiol. u. Pharmakol. d. ROCKEFELLER-Inst. für Med. Forschungen.)

ABDERHALDEN.

Torald Sollmann und E. D. Brown, *Pharmakologische Untersuchungen über Thorium*. Vf. geben eine umfangreiche Zusammenstellung der chemischen Eigenschaften des Thoriums, die denen des Aluminiums ähneln auch in pharmakologischer Hinsicht. Ausführlich finden sich Angaben über Fällungsrrk., Löslichkeitsverhältnisse der Präcipitate und die Bedingungen, welche die Fällung verhindern. Des weiteren sind Doppelsalze mit verschiedenen organischen Salzen, mit Citraten und Tartraten und Eiweißkörpern beschrieben, die nicht ausfallen. Eine *quantitative Bestimmungsmethode* für reine Thoriumlsgg. wird mitgeteilt. Dieselbe beruht auf der Fällung des Thoriums in starker HCl-Lsg. durch Oralsäure und der

l. Löslichkeit des Nd. in h., konz. Ammoniumoxalatlg. Durch starkes Ansäuern mit HCl fällt Thoriumoxalat aus, das nach dem Glühen als Thoriumoxyd gewogen wird. Für Harn ist die Methode nicht anwendbar, da ungenau. Nach Thoriumgaben per os findet sich dasselbe nicht im Harn, nur in den Faeces. Die übrigen umfangreichen Angaben betreffen die pharmakologischen Eigenschaften des Thoriums. (Amer. Journ. Physiol. 18. 426—56. 1/5. 1907. Cleveland. Ohio. Western Reserve Univ. Pharmakol. Lab.)
BRAHM.

Arthur F. Chace und William J. Gies, *Vorläufige Beobachtungen über die Giftwirkung des Thoriums*. Unabhängig von den Unterss. SOLLMANNs u. BROWNS (vergl. vorstehendes Referat) hatten Vf. sich mit der Unters. der Giftwrkg. des Thoriums beschäftigt u. fanden bei Benutzung des Thoriumchlorids, daß es heftig adstringierende Wrkgg. hat. Proteinlsgg. werden gefällt, ebenso Blut unter Schwarzfärbung. Muskelfasern werden gebleicht und gehärtet; die meisten Gewebe werden gehärtet u. zusammengezogen. Ausgedehnte Verss. an Hunden u. Fröschen werden noch mitgeteilt, jedoch sind die pharmakologischen Einzelheiten im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 457—75. 1/5. 1907. New-York. College of Physicians and Surgeons Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab.)
BRAHM.

C. Fleig, *Die abführende Wirkung des Phenolphthaleins und des Disodochinonphenolphthaleins*. Phenolphthalein besitzt laxative und purgative Wrkgg. ohne Nebenerscheinungen; ebenso, aber noch intensiver wirkt das vom Vf. dargestellte, als Disodochinonphthalein bezeichnete l. Salz des Phenolphthaleins. Die intravenöse Injektion ruft eine schwache Vermehrung der Gallen-, Pankreas- u. Darmsekretion hervor. Das genannte Salz besitzt bei subcutanen Injektionen gleichfalls abführende Wrkgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 367—70. [17/2.*])
LÖB.

Paul Grosser, *Über das Verhalten des Chinins im Organismus*. Vf. konnte von dem per os oder subcutan dem Organismus eingeführten Chinin in allen Fällen nur Bruchteile desselben, die zwischen 8—46% schwankten, wiederfinden (Best. nach KERNER und nach SCHMITZ). Die Schwankungen sind nicht durch die mehr oder weniger größere Löslichkeit des betreffenden Chininsalzes bedingt; auch hat die Füllung des Magens keinen Einfluß auf die Resorption. Im Gegensatz zu KLEINE konnte Vf. nicht den steilen Anstieg und langsamen Abfall der Ausscheidungskurve beobachten, vielmehr war die Ausscheidung durchaus inconstant. Dieselben Verhältnisse sind auch bei der Eingabe in refracta dosi vorhanden. Bei intramuskulärer Injektion und bei der Verabreichung per os war in der Ausscheidung kein wesentlicher Unterschied festzustellen. — Bei Durchblutungsverss. konnte eine hohe chininzerstörende Fähigkeit der Leber nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 8. 98—117. 21/1. 1908. [5/12. 1907.] Berlin. II. Innere Abt. des Städt. Krankenhauses am Urban.)
RONA.

Alfred C. Croftan, *Zur Kenntnis der Harnsäureumwandlung im Tier- und Menschenkörper*. Wie die Verss. des Vf. zeigen, wurde bei Kaninchen intravenös eingeführte Harnsäure binnen zwei Stunden beim Passieren des Kaninchenkörpers zu 82,7—88,9% zerstört, d. h. in andere N-haltige Körper übergeführt. Zur Anregung der Diuresis wurde bei den Verss. vorher eine harntreibende Salzlsg. in die Vena jugularis ext. eingefloßt. — Um die Harnsäurezerstörung an den Organen anderer Tiere (Hund, Katze, Kuh, Schwein) u. des Menschen zu studieren, wurde der betreffende Organbrei mit A. behandelt, u. das zurückbleibende Koagulat mit einer n. NaCl-Lsg. extrahiert. Mischt man solche Auszüge mit Uratlsgg., so erfolgt bei allen diesbezüglich untersuchten Organen während 48 Stunden bei 37,5° eine

Harnsäurezerstörung; Kochen des Auszuges verhindert diese Zerstörung zum größten Teile. Bei Hund u. Katze kommt der Leber ein weit größeres harnsäurezerstörendes Vermögen als der Niere zu; bei Rind u. Kaninchen ist das Umgekehrte der Fall. Bei den Omnivoren, Schwein u. Mensch, besitzen sowohl Leber als Niere nicht unbedeutendes harnsäurezerstörendes Vermögen. Muskeln besitzen bei allen Tieren eine bedeutende, Blut u. Milz nur eine geringgradige harnsäurezerstörende Kraft. Hervorzuheben ist, daß die Muskeln des Menschen eine größere harnsäurezerstörende Kraft als irgend ein anderes untersuchtes Gewebe besitzen. — Bezüglich des bei diesem Vorgang wirkenden Fermentes haben die Unterss. des Vf. ergeben, daß weder das energisch katalytisch wirkende „Nucleoprotein“ des Organextraktes, noch die „Albumose“ in demselben (Darst. cf. Original) für sich die Harnsäure zu zerstören vermögen, hingegen besitzen sie zusammen diese Fähigkeit recht energisch. Ggw. gewisser Salze ist zur Lsg. des „Nucleoproteids“ durchaus nötig. — Hinsichtlich der Frage, was aus der Harnsäure wird, konnte Vf. nur feststellen, daß Allantoin in dem Gemisch Organextrakt-Uratisg. niemals gefunden werden konnte, hingegen konnte bei Versuchen mit menschlicher Niere eine geringe Vermehrung der Oxalsäure u. des Harnstoffes konstatiert werden, ebenfalls eine nicht unbedeutende Harnstoffvermehrung bei Menschenleber, aber keine B. von Oxalsäure; doch entsprach die geringe Menge der gefundenen Körper keineswegs der zerstörten Harnsäuremenge. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 121. 377—94. 18/2. Chicago.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hartwig Franzen und Georg Braun, *Über die Vergärung der Ameisensäure durch Proteus vulgaris*. Die Verss. zeigen, daß bei einer bestimmten Konzentration der Ameisensäure, wie bei einer bestimmten Temperatur, innerhalb derselben Zeit durch *Proteus vulgaris* immer dieselbe Menge Ameisensäure vergoren wird, gleichgültig, ob die S. als Kalium- oder als Natriumsalz vorliegt. Die Geschwindigkeit der Rk. nimmt mit der Konzentration der Ameisensäure zu. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Biochem. Ztschr. 8. 29—39. 21/1. 1908. [29/11. 1907.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Salkowski, *Über Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe*. II. Mitteilung. Die vom Vf. gefundene Linksdrehung der Filtrate autolyseierter Hefe (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 13. 56) hängt von dem Gehalte derselben an *Leucin* u. nicht, wie Vf. ursprünglich angenommen hat, von linksdrehendem Zucker ab. Fructose ist in der Autolyseflüssigkeit nicht vorhanden, hingegen konnte d-Glucose, Hefegummi, ein dextrinartiger Körper, Pentosen, Purinbasen, Tyrosin, Lysin, Leucin, Pepton, Bernsteinsäure darin nachgewiesen werden. Bei der B. von Bernsteinsäure ist die Entstehung aus Eiweiß durch autolytische Vorgänge, etwa aus Arginin durch Oxydation, in Betracht zu ziehen. Die Identifizierung des Zuckers als d-Glucose geschah mittels der Diphenylhydrazonverbindung. Aus 1 kg Hefe stammende filtrierte Autolyseflüssigkeit wurde im Vakuum auf ca. 1 l eingeengt, mit dem mehrfachen Volumen 95%ig. A. versetzt, das alkoh. Filtrat verdunstet, der Vorgang wiederholt, das Filtrat zum dünnen Sirup verdunstet, mit einer Lsg. von Mercurisulfat in 5%iger Schwefelsäure gefällt u. zu dem Gemisch so viel A. hinzugefügt, daß kein merklicher Nd. mehr entstand. Das Filtrat davon wurde vom A., Hg u. H₂SO₄ befreit, die klare Fl. auf ca. 50 ccm konzentriert, dann ca. 4¹/₂ g Diphenylhydrazin in 50 ccm A. gel. hinzugefügt, die Mischung auf dem Wasserbade zum Sirup verdunstet. Die so gewonnenen Krystalle haben die Zus.

und Eigenschaften des d-Glucosediphenylhydrazons. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 398—405. 17/2. [7/1.] Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Javillier, *Über die Aufnahme von Zink durch Sterigmatocytis nigra*. Der früher (S. 545) festgestellte günstige Einfluß von Zn auf die Entw. von *Aspergillus niger* ist, wie Vf. nunmehr zeigt, mit der Aufnahme bestimmter Mengen des Metalls durch letzteren verbunden. Es lassen sich notwendige, nützliche, indifferente und toxische Mengen Zn bezüglich der Entw. feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 365—67. [17/2.*]) LÖB.

Hermann Müller-Thurgau, *Bakterienblasen (Bakteriocysten)*. In Obstweinen, und zwar hauptsächlich in und auf der nach der Gärung abgesetzten *Hefe*, finden sich nicht selten merkwürdige, von Bakterien gebildete, allseitig geschlossene Blasen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den Zellen höherer Pflanzen zeigen. Die Unters. dieser Gebilde ergab, daß es sich dabei um kleinere oder größere Bakterienfamilien handelt, die sich mit einer geschlossenen Membran umgeben und so eine morphologische u. physiologisch höher stehende Einheit bilden. Vf. isolierte diese Bakterien und beschreibt ihre Eigenschaften. Von 2 dieser Bakterien (*a* und *f*) wurden die Prodd. der Gärung in Birnensäften näher studiert. Die Bakterien vergären stark Zucker, bilden Äpfelsäure aus Lävulose, Mannit, flüchtige SS. (Essigsäure), Milchsäure, wenig A. u. CO₂. Zu den Blasen bildenden Bakterien gehören *Bact. mannitoepum* n. sp. (dazu die oben mit *a* und *f* bezeichneten) und verwandt damit das *Bact. gracile* n. spec., dann den *Microcc. cystiopoens* n. sp. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 353—400. 17/2.; 449—68. 5/3. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) PROSKAUER.

Max Rothermundt, *Über das Verhalten der Bakterien an der Oberfläche fließender Gewässer*. Unterss. von FORSTER über den Bakteriengehalt des Rheins und der Ill haben große Schwankungen erwiesen. Der Genannte hat den Vf. daher mit Verss. zur Feststellung der Ursache dieser Erscheinung betraut. Es ergab sich dabei folgendes: Die Bakterienmenge an der Oberfläche eines Flusses wird in der Regel in hohem Maße von der Strömung beeinflusst, und zwar steht jene im umgekehrten Verhältnis zur Stromgeschwindigkeit. Die Anzahl der Bakterien an der Oberfläche fließender Gewässer ist gewöhnlich größer als die in der Tiefe. Dieses Verhalten wird wahrscheinlich durch das O-Bedürfnis der Bakterien bedingt. Im Gegensatz zu der in der Tiefe befindlichen Bakterienmenge ist diejenige an der Oberfläche innerhalb kurzer Zeit sehr großen Schwankungen unterworfen; diese sind abhängig von der Intensität des Lichtes, und zwar so, daß mittags die Zahl am niedrigsten u. nachts bis Sonnenaufgang am höchsten ist. Dieser Einfluß des Lichtes beruht nicht auf einer bakteriziden Kraft, sondern auf einem negativen Heliotropismus, auf einer „Photophobie“ der Bakterien. (Ach. f. Hyg. 65. 148—80. Petersburg. Inst. Hyg. u. Bakter. Univ. Straßburg i/E.) PROSKAUER.

J. Belonovsky, *Einfluß des Milchsäureferments auf die Flora von Mäuseexkrementen*. Die Milchsäurebakterien, welche zu diesen Verss. dienten, sind aus *Yoghurt* isoliert worden u. unterscheiden sich von anderen Milchsäurefermenten durch ihr Vermögen, große Mengen von Milchsäure aus dem Milchzucker zu bilden. Vf. beschreibt die morphologischen Eigenschaften dieser *Yoghurtbakterien*. Werden sie Mäusen dargereicht, so ändert sich die Flora des Darmes; sie wird nicht nur vermindert, sondern ihr Charakter an u. für sich wird ein anderer: Die Fäulnisfähigkeit und Virulenz der Exkremente ist herabgesetzt. Die Wrkg. des Ferments ist nicht ausschließlich auf die Milchsäurebildung zurückzuführen, sondern vornehmlich

auf die von den Bakterien abgeschiedenen Prodd. Die Bakterien akklimatisieren sich nach einer gewissen Zeit (10 Tage) im Mäusedarm, so daß sie noch nach dem Aussetzen der Fütterung in mehr oder weniger großer Anzahl ausgeschieden werden, u. üben einen günstigen Einfluß auf solche Mäuse aus, die mit dem DANYSZSchem Bacillus gefüttert worden waren; dieser letztere Einfluß ist aber nur der Milchsäure zuzuschreiben. (Ann. Inst. Pasteur 21. 991—1004. Paris. Inst. PASTEUR.)
PROSKAUER.

Jules Auclair u. Louis Paris, *Chemische Konstitution und biologische Eigenschaften des Protoplasmas des Kochschen Bacillus*. Neben den löslichen Giften (Tuberkulinen) und den fetthaltigen Giften haben Vf. als dritte Form der tuberkulösen Gifte das Protoplasma des KOCHSchen Bacillus untersucht. Sie isolieren daraus ein Nucleocasein, das sie *Bacillocasein* nennen. Dasselbe schließt sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen den gewöhnlichen *Caseinen* an. Es ist giftig, erzeugt bei Injektionen lokale Rkk. u. scheint bei wiederholten Injektionen Immunität gegen seine Giftwrkg. zu erzeugen. Es ruft weder bei gesunden noch bei kranken Tieren Temperaturerhöhung hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 301—3. [10/2.*].)
LÖB.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Kobbe, *Kresolseife und Sapo kalinus D. A.-B. IV*. Vf. schlägt folgende Vorschriften vor: Darst. von Kresolseife nach dem Ministerialerlaß vom 19/10. 1907: 60 Teile Leinöl erwärmt man mit 25 Teilen KOH von 50° Bé. auf 65° und setzt 6 Teile A. zu, wickelt den Kolben in Tücher und läßt ca. 2 Stunden unter bisweiligem Umrühren stehen. Nachdem vollständige Verseifung eingetreten ist, nötigenfalls hilft man durch Erwärmen auf dem Wasserbade etwas nach, setzt man 100 Teile Kresol, Kp. 199—204°, u. 17 Teile W. zu und digeriert, bis vollständige Lsg. der Seife erfolgt ist. — Darst. von Sapokalinus D. A.-B. IV: 600 Teile Leinöl werden in einem Steintopfe im Wasserbade auf ca. 65° erwärmt, der Topf wird dann möglichst vor Abkühlung geschützt u. die ebenfalls auf 65° erwärmte Lauge (250 Teile KOH von 50° Bé.) zugegeben, dann setzt man 60 Teile A. zu. Wenn nach ca. 2 Stunden die Verseifung beendet ist, werden auf einmal 530 Teile sd. W. zugefügt. (Apoth.-Ztg. 23. 136—37. 15/2. BÖSINGFELD.)
HEIDUSCHKA.

O. Blasius, *Untersuchungen über die bakteriziden Wirkungen des Hygienols*. Das von der chemischen Fabrik Vahrenwald bei Hannover in den Handel gebrachte Hygienol ist eine Verb. von Kresol mit SO₂, und stellt eine schwarzbraune, nach SO₂ riechende, in W. gut l. Fl. vor. Die 3%ig. Lsgg. besitzen stark desodorierende Eigenschaften; 2%ig. Lsgg. töteten Staphylokokken, Pyocyaneus, Typhus, Cholera, Diphtherie und Streptokokken in kurzer Zeit ab. Auf Milzbrandsporen wirkt Hygienol als Desinficiens erst in so hoher Konzentration, daß seine praktische Verwendbarkeit in diesem Falle sehr erheblich eingeschränkt ist. (Hygien. Rdsch. 18. 249—52. 1/3. Halle*a/S. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

W. Kuntze, *Gewinnung keimarmer Milch*. Die Vorschläge gehen darauf hin, neben den bisher empfohlenen Anforderungen für die aseptische Milchgewinnung die Milch selbst in sterilen Gefäßen aufzufangen. Nach den mitgeteilten Beobachtungen genügt unter Umständen schon die Milch eines einzigen infizierten Tieres, den Keimgehalt der Milch eines sonst sorgfältig gehaltenen Stalles wesentlich zu erhöhen. — Die Gärprobe in Verb. mit der TROMMSDORFFSchen Leukocytenprobe ist ein sehr zuverlässiges Mittel für den Nachweis mastitiskranker Kühe, weil gerade die mit Streptokokken infizierten Kühe zur Gewinnung einer keimarmen

Milch untauglich sind. Vf. bestätigte die schon vielfach gemachte Angabe von neuem, daß der Keimgehalt einer sehr sauber gewonnenen Milch bei kühler Aufbewahrung in den ersten beiden Tagen keine Zunahme, sondern eine starke Verminderung erfährt, und führt diese Tatsache nicht auf eine besondere der Milch eigentümliche keimvernichtende Kraft zurück, sondern vielmehr auf das Absterben der ursprünglich an die Körpertemperatur angepaßten, weniger widerstandsfähigen Bakterien, welchen das dauernde Verweilen bei niedriger Wärme nicht zusagt. Daher ist die rasche Tiefkühlung und kalte Aufbewahrung für die Qualität der Milch von der größten Bedeutung; die Wrkg. der Kühlung kann durch vorausgehende Pasteurisation noch unterstützt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 420—43. 17/2. Leipzig. Bakter. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Enrique Fynn, *Über die Entstehung von Schwefelwasserstoff bei der Erhitzung der Milch*. Die abweichenden Befunde über das Auftreten von H_2S beim Erhitzen der Milch veranlaßten Vf., die Frage nochmals zu prüfen. Beim Kolostrum von 5 Kühen, welches gleich vom ersten Tage an nach dem Kalben unters. wurde, konnte selbst nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzung auf 100° kein H_2S beobachtet werden; erst am 3. Lactationstage trat er auf. Im Kolostrum zweier anderer Kühe entstand H_2S erst am 4. Tage. Andere Verss. zeigten ebenfalls ein unregelmäßiges Auftreten von H_2S . Das Casein ist an der Abgabe von H_2S nicht beteiligt; amphotere Caseinlösungen lieferten keinen H_2S bei 100 u. 120° , wohl aber, wenn die Lsg. alkalisch war. Diese Bedingung entspricht aber nicht den wirklichen Verhältnissen. Wird der in Milch durch Essigsäure erhaltene Nd. mit k., 95%ig. A. ausgezogen, so gibt nur der in den A. übergegangene Anteil beim Erhitzen H_2S . — Mit der B. von H_2S beim Sterilisieren der Milch im Zusammenhang steht wohl auch das V. von freiem Schwefel in sterilisierter Milch.

Die Ggw. von Verbb. in der Milch, die leicht H_2S abgeben, ist also nicht konstant, wodurch sich die negativen Resultate von RAUDNITZ, RUBNER und NIEMANN erklären. Verss., die H_2S liefernde Substanz der Milch näher zu charakterisieren, sind im Gange. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 18. 180—82. März. Buenos-Aires. Landw. Abt. d. Ackerbauministeriums der argentinischen Republik.)

PROSKAUER.

F. Strube, *Einige Notizen über Kakaobutter*. Wie früher bei „Samana“-Kakao (Ztschr. f. öffentl. Ch. 11. 215; C. 1905. II. 565) hat Vf. jetzt auch bei „Thomé“-Kakao freiwillige Ausscheidung eines fl. Anteiles der Kakaobutter beobachtet. Die Unters. desselben ergab nur geringe Unterschiede von n. Kakaobutter; auffällig ist die hohe Säurezahl dieser Butter (7,7). Durch verschiedene Verss. hat Vf. nachgewiesen, daß die Präparation des Kakao auf die Eigenschaften der Kakaobutter, insbesondere auf Säurezahl, Jodzahl und F., von sehr geringer Wrkg. ist. Für den *Nachweis von Fremdfetten in Kakaobutter* bedient sich Vf. des von COHN (Chem.-Ztg. 31. 855; C. 1907. II. 1122) angegebenen Verf. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 67—70. 29/2. [21/2.] Halle a. S. DAVID Söhne A.-G.) RÜHLE.

F. Utz, *Über den Säuregehalt des Bienenhonigs*. Vf. hat von 175 Honigen (davon stammten 142 aus Deutschland, 28 aus dem Auslande, 5 waren verfälscht) die „Säurezahl“ (Anzahl der mg KOH, die 10 g des Honigs zum Neutralisieren brauchen) und den Gehalt an S., berechnet als Ameisensäure, bestimmt. 10 dieser Proben entsprechen nicht den Anforderungen des deutschen Arzneibuches, da ihr Säuregehalt 0,23% (entsprechend der Säurezahl 28) übersteigt. Wird eine Säurezahl von 20 (entsprechend 0,164% Ameisensäure) als höchst zulässige Grenze angenommen, so würden 56 Proben zu beanstanden sein. Es ist demnach zweckmäßiger, die vom deutschen Arzneibuche zugelassene Höchstgrenze beizubehalten, da auch von den

Proben, die einen höheren Gehalt als 0,23% Ameisensäure besitzen, keine als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu bezeichnen sind. Andererseits gibt es auch Honige, die weniger als 0,23% S. besitzen u. doch verdorben sind. Beim Erhitzen von Honig auf dem Wasserbade, schneller auf freiem Feuer, geht eine Abnahme des Gehaltes an freier S. vor sich. (Pharm. Post 41. 69—70. 21/1. 81 bis 83. 24/1. Würzburg. Chem. Abt. der hygien.-chem. Unters.-Stat.) RÜHLE.

F. Schwarz, *Beitrag zum Mineralstoffgehalt des Honigs*. Entgegen UTZ (S. 480) hält Vf. die Best. des Mineralstoffgehaltes für wichtig zur Beurteilung von Honig u. die hierfür in den „Vereinbarungen“ gegebenen Grenzen für zutreffend. Unter 374 Proben Honig fand Vf. nur 18 Proben = 4,81% mit einem Mineralstoffgehalt unter 0,1%, und diese Honige erwiesen sich bei der näheren Unters. teils als verfälscht, teils als stark verdächtig. Die von UTZ angeführten Honige mit Gehalten an Mineralstoffen unter 0,1% würden sich bei näherer Unters., die unterblieb, aber für die Beurteilung unerlässlich ist, höchstwahrscheinlich als verdächtig erwiesen haben, z. B. würde die LEYSche Probe, die UTZ selbst empfiehlt (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 993; C. 1907. II. 359), hierüber bereits Aufklärung gebracht haben. Einige von diesen Proben stammen von Kunsthonigfabrikanten; ihre Naturreinheit ist also nicht ohne weiteres anzunehmen. Aus den angeführten Gründen kann Vf. den UTZschen Aschenanalysen eine Bedeutung für die Beurteilung nicht zuerkennen. (Vgl. auch UTZ S. 769.) (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 436—39. 6/3. [7/1.] Hannover. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Wilhelm Bonewitz, *Neuere Untersuchungen über Ananasfrüchte (Ananassa sativa)*. Vf. hat Früchte von *Ananassa sativa* eingehend untersucht. Das Durchschnittsgewicht derselben betrug 1,575 kg. Sie bestanden aus 75% Fruchtfleisch mit 0,445% Gesamtmineralien und 25% Schale mit 0,665% Gesamtmineralien. Der Durchschnittsgehalt an Mineralstoffen beträgt also 0,5%. Die Asche (fast CO₂-frei) enthielt: 68,4% K₂O; 1,2% Na₂O; 1% MgO; 3,2% CaO; 0,4% Fe₂O₃; 8,6% Cl; 8% P₂O₅; 2,6% SO₃; 5,6% SiO₂; kiesel-saure Salze und Fluoride zusammen 99%; Spuren von CO₂. Die Best. des N und Eiweißgehaltes, welche gleichfalls wie die vorhergehenden Unters. an Radialschnitten der Früchte ausgeführt wurden, ergab: 0,106 und 0,110% N; 0,663 und 0,688% Eiweiß. Zur Sättigung der freien SS. von 25 ccm Saft wurden 9,3 ccm $\frac{1}{3}$ -n. KOH verbraucht, auf H₂SO₄ berechnet, beträgt dieser Wert 0,61% (vgl. MUNSON und TOLMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 247; 25. 272; C. 1903. I. 980). Bei einer Best. der Zuckerarten wurde gefunden: Extrakt 14,25%, Saccharose 9,2%, Invertzucker 2,98%, Gesamtzucker 12,18% (vgl. GEERLIGS, Chem.-Ztg. 21. 719; C. 97. II. 771). — Zum Schluß bemerkt Vf. noch, daß die Ananasfrucht sich sehr gut zur Weinbereitung eignet, da die Saftausbeute ca. 75—80% beträgt, u. die Rückstände noch auf die Bukettstoffe (namentlich die Schalen sind die Träger der Bukettstoffe) verarbeitet werden können. (Chem.-Ztg. 32. 176—77. 19/2. Leipzig.) HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

Arthur B. Mandel, *Xanthin als Ursache von Fieber und dessen Neutralisation durch Salicylate*. Durch subcutane Injektion von Xanthin konnte Vf. beim Affen Fiebererscheinungen hervorrufen, woraus er folgert, daß zwischen dem Ansteigen der Temperatur und dem Auftreten der Purinbasen im Harn enge Beziehungen bestehen. Coffein ruft dieselben Erscheinungen hervor. Durch Natriumsalicylat wird das durch Xanthin erzeugte Ansteigen der Temperatur herabgesetzt. (Amer. Journ.

Physiol. 20. 439—43. 2/12. 1907. Univ. and Bellevue Hospital Medical College. Physiolog. Lab.)

BRAHM.

Ferdinand Winkler, *Die Oxydasereaktion im gonorrhoeischen Eiter*. Zur Ausführung der mikrochemischen Oxydaserk. wird der frische oder durch A. fixierte Eiter für 1—2 Min. in eine 1%ige, schwach alkal. wss. Lsg. von α -Naphthol und darauf ebensolange in 1%ige Dimethyl-p-phenylendiaminlg. gebracht. Das Plasma erscheint mkr. dicht mit dunkelblauen Granulationen erfüllt, während die Kerne als ausgesparte Flecke hervortreten. Die Präparate lassen sich durch Einschluß in Benzokolophonium konservieren. — Bei gonorrhoeischem Eiter nehmen die eosinophilen Zellen besonders intensiv die Blaufärbung an; die Epithelzellen geben die Rk. nicht, ebensowenig die mononucleären Leukocyten. In diesem Verhalten tritt also zwischen diesen und den polynucleären Zellen ein wichtiger Unterschied auf. Die Gonokokken sind in den blauen polynucleären Zellen nicht als gefärbt zu erkennen. Die Eigenschaft der Gonokokken, sich der Oxydasereaktion gegenüber refraktär zu verhalten, benützt Vf. zu Doppelfärbungen von gonorrhoeischem Eiter, für welche verschiedene Vorschriften mitgeteilt werden. (Folia haematologica 5. 17—19. Januar 1908. Wien. Lab. der ROTHSCHILD-Stiftung.)

PROSKAUER.

Alfred Exner u. Hans Heyrovsky, *Zur Pathogenese der Cholelithiasis*. Nach GÉRARD wird aus künstlichen Nährböden, denen gallensaure Salze u. Cholestearin zugesetzt war, nach Beimpfung mit Typhus- u. Colikeimen Cholestearin ausgefällt (C. r. Soc. biol. 1905. I. 348). KRAMER (J. of experim. Med. 9. Nr. 3) kam zu ähnlichen Resultaten, ebenso LICHTWITZ (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 92. Heft 1 u. 2). Letzterer faßt die Ndd. in beimpfter Galle analog den Fällungen kolloidaler Stoffe auf und sucht die Hauptbedingungen für das Entstehen der Fällung durch die saure Rk. u. Ggw. der Bakterien zu erklären. Vf. bestätigen diese Angaben und weisen durch Verss. nach, daß die *gallensauren Salze* durch den *Einfluß der Bakterien zersetzt* werden. Da Cholestearin in wss. Lsgg. von gallensaurem Natrium (taurochol- und glykocholsaurem Natrium) l. ist, so beruht die Ausscheidung des Cholestearins darauf, daß durch die Zers. dieser Salze unter dem Einfluß von Bakterien dem Cholestearin die lösende Substanz entzogen wird. Typhusbazillen sind imstande, in 5 Tagen in Bouillon gel. Natriumtaurocholol bis auf $\frac{1}{10}$ seiner Menge zu zers.; andere Bakterien, wie Streptokokken, Staphyloc. pyog. aureus, Bact. coli, Pyocyaneus, Proteus, bauen das genannte Salz etwas weniger stark ab. Derartige Bakterien spielen demnach bei der Cholelithiasis eine hervorragende Rolle. (Wien. klin. Wchschr. 21. 213—14. 13/2. Wien. II. Chirurg. Klin. u. Inst. f. angew. med. Chem.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

A. Horowitz, *Über Pyrenol*. Unter Bezugnahme auf eine Mitteilung von ZERNIK (S. 1202), nach welcher das Pyrenol ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen benzoesaurem und salicylsaurem Na mit etwa 0,2% Thymol darstellt, gibt Vf. hinsichtlich der Darstellungsweise des Pyrenols folgendes bekannt. Läßt man auf Thymol unter Beobachtung bestimmter Temperatur- und Zeitverhältnisse Benzoesäure einwirken, so entsteht Benzoesäurethymylester. Setzt man diesem Prod. unter bestimmten Kautelen durch Na gesättigte Benzoesäure und Oxybenzoesäure zu, so erhält man das Pyrenol. — In einer zweiten Mitteilung polemisiert der Vf. gegen Zernik, der seine früheren Angaben aufrecht erhält u. die Ggw. des Benzoesäure-

thymylesters in dem genannten Präparat bestreitet. (Pharmaz. Ztg. 53. 142. 15/2. 152. 19/2. 161. 22/2.)
DÜSTERBEHN.

Georg Heyl, *Über den Quecksilbergehalt des Ungt. Hydrargyri ciner.* Vf. bestimmte den Hg-Gehalt von 20 verschiedenen Proben Ungt. Hydrargyri cin. nach dem D. A.-B. Nach der Wägung des erhaltenen Hg wurde dieses noch nach DIETRICH (Helfenb. Annal. 1903. 293) mit 1—2 ccm Sol. Stanni chlorati gelinde erwärmt, dann nacheinander mit W., A., Ä. gewaschen, bei 30—40° getrocknet und wieder gewogen. Dabei ergab sich, daß bei denjenigen Salben, dessen Hg sich leicht abgesetzt hatte, fast keine oder nur eine geringe Gewichtsabnahme nach der Behandlung mit SnCl_2 -Lsg. eintrat, während die schlecht absetzenden Proben oft erhebliche Differenzen ergaben. Aus der Zusammenstellung der Resultate ist ersichtlich, daß der Hg-Gehalt der Salben oft beträchtlich hinter dem geforderten des D. A.-B. IV zurückbleibt. Vf. hält Salben mit weniger als 32% Hg für unzulässig. Vergleichende Verss. nach den Methoden des niederländischen und des schweizerischen Arzneibuches zeigten mit derjenigen des deutschen Arzneibuches übereinstimmende Resultate. Die Prüfung des im Handel befindlichen Ungt. Hydrarg. cin. in globulis ergab kein befriedigendes Resultat. Es resultierten nur tiefbraun gefärbte äth. Lsgg., aus denen sich das Hg auch bei längerem Stehen nicht absetzte. (Apoth.-Ztg. 23. 126—27. 12/2. [Januar.] Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)
HEIDUSCHKA.

Carl Leuchtenberger, *Über ein falsches Euphorbium.* Zur Unters. gelangte ein aus unregelmäßigen, weißgrauen Stücken bestehendes Prod., welches schlechter, bröckeliger Guttapercha glich. Das Prod. wurde zunächst mit h. A. ausgezogen; die alkoh. Lsg. schied beim Erkalten Krystalle von Pseudoeuphorbon ab. Die keine Krystalle mehr liefernde alkoh. Mutterlauge wurde eingetrocknet, der Rückstand in Ä. gel. und die äth. Lsg. mit 1%ig. Kalilauge ausgeschüttelt. Die dadurch erhaltene S. wurde in eine in 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. l. Säure, die Pseudoeuphorbinsäure, u. eine in 1%ig. Sodalsg. l. S., die Pseudoeuphorbonsäure getrennt. Der von den SS. befreite äth. Auszug lieferte nach Entfernung des Ä. ein äth. Öl (Ausbeute 0,2%), welches nach Wochen eine geringe Menge rhombischer Krystalle vom F. 242° abschied, u. ein Resen, das Pseudoeuphorboresen. Schließlich wurde das mit A. erschöpfte, falsche Euphorbium mit h. W. extrahiert und dabei eine rotbraune Fl. erhalten, die mit A. eine rotbraune Fällung (gummiartige Bestandteile?) gab. Das Filtrat dieser Alkoholfällung enthielt *äpfelsaure Salze* (24,85%), besonders saures Calciummalat, aber keine freie Äpfelsäure. Das falsche Euphorbium enthält außerdem ein demjenigen des Gummi arabicum ähnliches Enzym.

Pseudoeuphorbon, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, farb., geruch- und geschmacklose Krystalle aus h. A., F. 116°, sd. im Vakuum nicht unzers., l. in A., Chlf., Ä., PAe., Bzl. u. Aceton, unl. in Kalilauge u. NH_3 , Jodzahl = 130,49, enthält keine Methoxylgruppe, läßt sich nicht acetylieren, $[\alpha]_D^{20} = +48^{\circ}18'$; Ausbeute 25%. Liefert bei der Kalischmelze etwas Phloroglucin, ist indifferent gegen alkoh. Kalilauge, wird durch HNO_3 , D. 1,34, bei Wasserbadtemperatur in Pikrinsäure und ein amorphes, hellgelbes Nitroderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}$, l. in Alkalihydraten und -carbonaten mit dunkelroter Farbe, verwandelt. Das Pseudoeuphorbon besitzt Aldehyd- oder Ketoncharakter, denn es reduziert ammoniakalische Silberlsg. unter Spiegelbildung, färbt fuchsin-schweflige S. sofort rot und bildet mit Phenylhydrazin eine gelbe, kristallinische Verb. vom F. 126°. Durch Na und A. wird das Pseudoeuphorbon in eine Verb., $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, farblose Krystalle, F. 60°, verwandelt, durch KMnO_4 in alkal. Lsg. in eine Verb., $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$, Krystalle aus A., F. 100°, überführt. — *Pseudoeuphorbinsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_8$, amorphes, schwach gelbliches Pulver, F. 108—109°, ll. in A., Ä., Chlf. u.

Bzl.; Ausbeute 1%. — α -Pseudoephorbonsäure, $C_{14}H_{20}O_{10}$, weißes, amorphes Pulver, F. 112–113°, bildet ein in A. unl. Bleisalz; Ausbeute 10%. — β -Pseudoephorbonsäure, $C_{18}H_{28}O_{12}$, amorphes, weißes Pulver, F. 81°, bildet ein in A. l. Bleisalz; Ausbeute 9%. — Pseudoephorboresen, $C_{25}H_{34}O_{10}$, amorphes, weißgelbes Pulver, F. 54 bis 55°; Ausbeute 20%. (Arch. der Pharm. 245. 690–700. 18/1. Bern. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Leverne L. Clark, Ross A. Gortner und Carey E. Vall, *Studien über einige Böden aus Saskatchewan*. Vf. berichten über *Bodenunterss.*, deren Resultate eine Bestätigung für die Richtigkeit der Angabe von HILGARD („Soils“ S. 87 u. 386) bilden, daß bei Böden aus regenarmen Gegenden auch die größeren (mehr als 0,025 mm Durchmesser besitzenden) Bodenpartikel lösliche, von der Pflanze ausnutzbare Salze enthalten. (Amer. Chem. Journ. 39. 163–65. Febr. 1908. [10/8. 1907.] Lincoln, Nebraska.)

ALEXANDER.

F. K. Cameron u. H. E. Patten, *Die Verteilung von gelösten Stoffen zwischen Wasser und Erdreich*. Um die *Absorptionsfähigkeit von Bodenarten* zu studieren u. zu vergleichen, muß, um das Verteilungsgleichgewicht vollständig bestimmen zu können, ein Stoff angewendet werden, der nicht schon in undefinierter Menge im Boden vorhanden ist. Als solche Stoffe verwendet Vf. Farbstoffe u. bestimmt die Verteilung von *Enzianviolett*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_5$: SCIN : $C_6H_5 \cdot NH_2$, und von *Eosin* zwischen W. und verschiedenen Bodensorten (MARSHALTScher Lehm Boden, HAGERSTOWScher Lehm Boden, Quarz pulver), indem die Bodenprobe mit der Farbstofflg. einige Tage geschüttelt wird, und die Abnahme der Konzentration der Farbstofflg. colorimetrisch gemessen wird. Man erhält dann für die Adsorption ähnliche parabolische Kurven (Konzentration des Farbstoffs im Boden als Ordinate, in der Lsg. als Abszisse) wie bei anderen adsorbierenden Stoffen. Für Enzianviolett ist das Maximum der Adsorption etwa 38 g pro 1 kg MARSHALTScher Boden und ca. 20 g pro 1 kg HAGERSTOWScher Boden. Allein diese Verss. lassen keine allgemeinen Schlüsse über die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Bodenarten zu, denn wie besondere ungefähre Verss. mit *Düngerextrakten* zeigen, ist die Reihenfolge der Adsorptionsfähigkeit hier eine ganz andere: Düngerextrakt wird von HAGERSTOWSchem Boden viel stärker adsorbiert als von MARSHALTSchem Boden. Die relative Adsorptionsfähigkeit ist also je nach dem angewandten gel. Stoffe eine ganz verschiedene, u. man kann aus den Farbstoffverss. nicht auf das Verhalten der Bodenart gegen Dünger etc. schließen. — *Die Verteilung der Farbstoffe zwischen Boden und Wasser* folgt nicht der allgemeinen Adsorptionsformel $c_n C = K$, sondern es treten starke Abweichungen auf, wahrscheinlich weil sich durch Ausflockung von Bodenteilchen die Größe der adsorbierenden Oberfläche unregelmäßig ändert. (Journ. of Physical Chem. 11. 581–93. Nov. 1907. Washington. U. S. A. Dept. of Agriculture. Bureau of Soils.)

BRILL.

F. Löhnis und A. Sabaschnikoff, *Über die Zersetzung von Kalkstickstoff und Stickstoffkalk*. II. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 87. 389; C. 1905. I. 1731.) Die total verschiedene Zersetzbarkeit des Dicyandiamids und der aus der erhitzten Kalkstickstofflg. zunächst gewinnbaren Substanz lehrten, daß es sich um zwei verschiedene Körper handelt; in der erhitzten Kalkstickstofflg. ist kein Dicyandiamid vorhanden. Wahrscheinlich ist jene leicht zersetzliche Substanz, von der die italienischen Forscher sprechen, und deren Verhalten sie zu der

Annahme der Zersetzbarkeit des Dicyandiamids verleitet, als die isomere Verb. Dicarbimid anzusprechen. Man kann auch annehmen, daß in dem unveränderten Kalkstickstoff nicht Calciumcyanamid ($\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{Ca}$), sondern die Verbindung $\text{C} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \text{Ca}$ (Calciumcarbimid) vorhanden ist, denn es ist eher zu erwarten, daß die Bakterien die gleichartig gebundenen N-Atome abbauen, als daß sie die beiden ungleichartigen Atome in gleicher Weise in NH_3 überführen. Die Arbeiten DRECHSELS liefern indessen keinen Anhalt dafür, daß das Carbimid existiert, und damit stimmen die in den letzten Jahren ausgeführten Unterss. überein; es wird denn auch das Calciumcyanamid allgemein als die im Kalkstickstoff, bezw. Stickstoffkalk enthaltene N-haltige Substanz angesehen. Nach den biologischen Beobachtungen scheint es, als ob entsprechend den auf chemischem Wege erlangten Resultaten im unveränderten Kalkstickstoff wirklich Cyanamid vorhanden ist, das ebenso wie sein Polymerisationsprod. von den Bakterien dann nicht angegriffen wird, wenn es in einigermaßen beträchtlichen Mengen vorhanden ist. Eine Cyanamidlg. wird nach dem Vers., selbst wenn die Konzentration verhältnismäßig gering ist, nicht durch Bakterien zers. Da aber der Kalkstickstoff im Boden meist ziemlich leicht der NH_3 -B. anheimfällt und auch bei den mit Erde durchgeführten Verss. die nicht erhitzte Lsg. ebenso gut zers. wird, wie die erhitzte, so prüften Vff., wodurch denn das Cyanamid in diesen Fällen derart beeinflußt wird, daß die Bakterien in Tätigkeit treten können. CO_2 machte die Substanz noch nicht für die Bakterien angreifbar, dagegen wirkt sie dann förderlich, wenn durch vorausgegangene Erhitzung oder durch Zugabe absorbierend wirkender Stoffe den Bakterien die Möglichkeit zu lebhafter Tätigkeit gegeben wurde.

Vff. prüften verschiedene Bakterienarten auf ihr Verhalten zu den erwähnten Verbb., den Einfluß der Jahreszeit und Witterung, und konstatierten schließlich, daß in dem von ihnen geprüften Falle keine durch Kalkstickstoff oder Stickstoffkalk hervorgerufenen Hemmungen des Nitrifikationsprozesses eintraten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 322—32. 25/1. 1903. [Nov. 1907.] Leipzig. Bakter. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

A. Karpiński und Br. Niklewski, *Über den Einfluß organischer Verbindungen auf den Verlauf der Nitrifikation in unreinen Kulturen*. Um zu prüfen, inwieweit die an Reinkulturen gemachten Beobachtungen auf die Verhältnisse in der Natur übertragbar sind, haben Vff. zahlreiche Verss. mit Nitritbakterien ausgeführt, aus denen zwar keine Schlüsse auf das Verhalten dieser Bakterien gegen organische Verbb. gezogen werden können, die jedoch erkennen lassen, daß verschiedene organische Verbb. in niedriger Konzentration den Nitrifikationsvorgang in Mischkulturen deutlich begünstigen. *Bodenausszüge* und *Humate* wirkten besonders günstig, sodann *Acetate* und einige andere Körper. Sogar *Pepton* und *Zucker* in geringen Mengen beschleunigten die Nitrifikation in den ersten Generationen. Der günstige Einfluß scheint nicht sehr von der Konzentration abzuhängen; äußerst geringe Mengen speziell von Humatlgg. vermochten die Erscheinung sehr zu beschleunigen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 596—615. [29/5. 1907.] Dublin. Landw.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

Franz Fest, *Über den zeitlichen Verlauf der Nährstoffaufnahme und Trockensubstanzproduktion bei der Buschbohne unter verschiedenen Düngungs- und Witterungsverhältnissen*. Von den Ergebnissen der vorliegenden Parzellen- und Gefäßverss. ist hervorzuheben, daß ein verschieden großer Nährstoffvorrat (einseitiger Mangel, bezw. Überschuß an Nährstoffen im Boden) den Verlauf der Trockensubstanzerzeugung deutlich modifizierte, doch in keinem Falle so, daß sich daraus ab-

weichende Schlüsse auf das Düngerbedürfnis ergeben hätten. Mit Ausnahme der P_2O_5 -Aufnahme, die in 2 Fällen verschiedene Direktiven über das P_2O_5 -Bedürfnis der Pflanze erteilte, zeigten die übrigen Nährstoffe keine Modifikation von Bedeutung. Der modifizierende Einfluß der Witterung war bei der Trockensubstanzerzeugung und bis zu einem gewissen Grade auch bei der N-Aufnahme von Bedeutung, bei der K_2O -, CaO - und P_2O_5 -Aufnahme dagegen nicht.

Die Gefäßverss. ließen erkennen, daß das Kurvenbild der ganzen Pflanze sich nicht wesentlich anders gestaltet als das der oberirdischen Substanz, obwohl die Wurzel einen stark abweichenden Verlauf der Stoffaufnahme und Trockensubstanzbildung zeigt; die erst nach der Blüte entgegengesetzte Richtung der Wurzelkurven vermag wegen der relativ geringen Menge der Wurzel das Bild nicht zu beeinflussen.

Die bisher angestellten und die vorliegenden Verss. haben ergeben, daß eine Gesetzmäßigkeit zwischen Nährstoffaufnahme und Substanzerzeugung bei der Buschbohne bestehen muß, daß dieser gesetzmäßige Verlauf aber durch extreme Düngungs- und Witterungsverhältnisse stark beeinflußt wird, so daß auf das Düngerbedürfnis nur aus der Aufstellung eines Normalkurvenbildes geschlossen werden darf, welches ausschließlich aus solchen Verss. abgeleitet werden kann, bei denen die Pflanzen bei ausreichendem Nährstoffvorrat unter normalen Witterungsverhältnissen zur normalen Entw. gelangen. Vf. hat aus den dafür brauchbaren Verss. ein solches Normalkurvenbild aufgestellt und erörtert die sich daraus ergebenden Schlüsse. (Journ. f. Landw. 56. 1—47. 13/2. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

O. Kellner, *Untersuchungen über die Nährwirkung der im Heu enthaltenen nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen. Kritische Bemerkungen.* Die von MÜLLER (Journ. f. Landw. 55. 123; C. 1907. I. 1278) gezogenen Schlußfolgerungen sind nach Vf. nicht zuverlässig, weil in die Perioden keine Zwischenfütterung eingeschaltet, das Vorhandensein von Nitraten im Heuextrakt nicht berücksichtigt, nur ein Tier zu den Verss. benutzt und die Versuchsdauer ganz unzureichend kurz bemessen wurde. (Journ. f. Landw. 56. 49—52. 13/2.) MACH.

S. S. Sevenster, *Verzuckerte Stärke als Aufzuchtsfutter für Schweine.* (Vgl. KLEIN, Milch-Ztg. 36. 461; C. 1907. II. 1651.) Vf. hat mit durch *Diastasolin* verzuckertem Weizen-, Gersten- und Hafermehl viel günstigere Fütterungsergebnisse erzielt als mit roher Stärke. Vf. schreibt den günstigen Erfolg dem zu, daß er die Verzuckerung in der Magermilch selbst vornahm und so ein viel konzentrierteres Futter erhielt, daß er mehr Stärke (auf 1 kg Milch 125 g) und statt 10 g nur 3 g *Diastasolin* auf 100 g Stärke verwendete, wodurch auffallenderweise eine weitergehende Verzuckerung bewirkt wurde. (Milch-Ztg. 37. 88. 22/2. Anjum, Holland.) MACH.

Henry Prentiss Armsby und J. August Fries, *Die nutzbare Energie des Rotkleeheus.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Landw. Jahrb. 34. 861; C. 1906. I. 494) wurde der Stoffumsatz eines 5jährigen Stiers unter Verwendung von 3 verschiedenen großen Rationen Rotkleeheu, die alle noch unterhalb des zur Erhaltung notwendigen Mindestmaßes lagen, verfolgt, und zwar wurde das Tier in jeder Hauptperiode einmal bei 19°, das andere Mal bei 13,5° gehalten; ein größeres Temperaturintervall ließ sich bei dem benutzten Respirationscalorimeter nicht anwenden. Die Verdaulichkeit der Nährstoffe und der Energiemenge war in den 3 Perioden nahezu gleich. Die umsetzbare Energie betrug im Mittel 46,28% (44,97—47,38%) der Gesamtenergie und 78,39% (76,26—79,63%) der Energie der verdauten Substanz. Die Gesamtwärmeabgabe des Tieres wurde durch die verschiedene Höhe der Umgebungstemperatur nicht wesentlich beeinflußt, jedoch war die Abgabe durch Strahlung und Leitung bei 19° wesentlich kleiner, die Abgabe

durch Wasserdampf entsprechend größer als bei 13,5°. Die relative Feuchtigkeit der Luft scheint nicht von wesentlichem Einfluß zu sein. Ein entschiedener Einfluß der Temperatur auf den Stoffumsatz war bei dem kleinen Temperaturintervall nicht zu erkennen.

Vf. erörtern des weiteren die Verwertbarkeit der Ergebnisse für die Berechnung der reinen nutzbaren Energie, der Wärmeabgabe des Tieres und seines Erhaltungsbedarfs und verwenden die brauchbaren zur Korrektur der früher ermittelten Zahlen für die Verteilung der Energie auf die einzelnen Exkrete, den Verbrauch bei der Verdauung und Assimilation, den Verbrauch bei der Gewebebildung und auf den für Gewebebildung verbleibenden Überschuß. Einzelheiten s. Original. (U. S. Departm. of Agric. Bur. of Animal Ind. Bull. 101. 1—61. 25/2. Pennsylvania State College.)

MACH.

Eiehloff, *Die Fütterung der Milchkühe nach den Kellnerschen Grundsätzen.* Eine Darlegung und Erörterung der KELLNERSchen Forschungsergebnisse in ihrer Bedeutung für die Fütterung der Milchkühe u. die *Milchproduktion*. Vf. erwartet, daß durch die Befolgung der KELLNERSchen Vorschläge höhere Milcherträge erzielbar sein werden, und daß man durch sie in Verb. mit einer zweckmäßigen Zucht auf Leistung u. guter Ausbildung des Melkpersonals dazu gelangen wird, die Milch mit den geringsten Kosten zu erzeugen. (Milch-Ztg. 37. 73—75. 15/2. 86—88. 22/2. u. 110—12. 7/3. Greifswald.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Weber, *Beiträge zur Kenntnis einiger polymorpher Körper.* Vf. untersuchte die Körper ZnS, HgS u. Sb₂S₃, bei welchen durch steigende Temperatur Umwandlung in eine Form mit niederer Symmetrie angegeben wird. Für ZnS ergab sich, daß sich *Zinkblende* durch Erhitzen in *Wurtzit* überführen läßt, ob dabei die Abkühlung langsam oder rasch erfolgt, ist gleichgültig. Unentschieden blieb, ob die doppelbrechenden Partien bei der Zinkblende als Wurtziteinlagerungen oder als Störungen zu deuten sind. Lösungsverss. ergaben weder bei der Zinkblende, noch beim Wurtzit Krystalle. — HgS lieferte weder als roter, hexagonaler Zinnober (Cinnabarit), noch als regulärer, schwarzer Metacinnabarit Aufschluß über Polymorphieverhältnisse. — Sb₂S₃ wird als regulärer *Senarmontit* und als rhombischer *Valentinit* beschrieben. Amorphes Sb₂S₃ sublimiert nur bei sehr starker Temperatureinwirkung und bildet dann Oktaeder und lange, spießige Nadeln. Geschmolzen liefern beide Minerale teils Senarmontit, teils Valentinit, zumeist aber amorphes Sb₂S₃. Das letztere gibt, nach langer, starker Temperatureinwirkung erhalten, kein Schmelzprod. Aus der Lsg. jedes der beiden Minerale krystallisieren beide nebeneinander aus. Aufhellende Senarmontite werden sowohl bei langsamer, wie rascher Abkühlung erhalten. (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 212—38. 11/2. Würzburg.)

ETZOLD.

J. Beckenkamp, *Über die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der zweiten Gruppe und über einige Oxyde und Sulfide von Elementen anderer Gruppen des periodischen Systems.* Rein krystallographische Beobachtungen, bezüglich deren hier auf das Original verwiesen werden muß. (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 239—63. 11/2. Würzburg.)

ETZOLD.

Gleditsch, *Über das Lithium in radioaktiven Mineralien* (cf. S 550). Vf. beschreibt die benutzte Methode der Best. des Li und gibt folgende Daten:

	Cu %	Li %	Aktivität bezogen auf U
Pechblende aus Joachimsthal	1,2	0,000 17	1,5
„ „ Colorado	0,15	0,000 34	1,75
Chalkolith aus Cornwall	6,45	0,000 11	2,00
Autunit	0	0,000 83	1,48
Thorit	Spur	0,003 3	0,59
Carnotit	0,15	0,030	0,52

Auch in den Gangarten der Mineralien findet sich Li. Wenn Cu sich in Li verwandelt, scheint es erklärlich, daß in Ggw. von viel Cu wenig Li u. umgekehrt sich findet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 331—33. [17/2.*].) LÖB.

W. C. Brögger, *Blomstrandin und Priorit*. Als Blomstrandin bezeichnet Vf. das von ihm früher zum Äschynit gezogene Mineral aus einem Granitpegmatit von Urstad (Insel Hitterö), während als Priorit der von PRIOR beschriebene Euxenit aus Swaziland bezeichnet wird (vgl. Min. Mag. 12. 96; Ztschr. f. Krystallogr. 32. 279; C. 1900. I. 622). Beide sind Metaniobate u. Metatitanate von $R^{II}[\text{Fe, Ca, Mn, Zn, Pb, Na}_3, \text{K}_3, (\text{UO})(\text{ThO})]$ und $R^{III}(\text{Y, Er, Ce, La, Di})$. Beim Blomstrandin von Hitterö verhalten sich die Salze der Metaniobsäure HNbO_3 zu denen der Metatitan-säure H_2TiO_3 wie 1:3, bei dem von Arendal wie 1:2 und beim Priorit wie 1:1. Der Blomstrandin unterscheidet sich vom Äschynit durch die geringe Cermenge, ist nach (010) abgeplattet, hat 0,4746:1:0,6673 und nach BLOMSTRAND die Zus. 1 und 2. Von den beiden Möglichkeiten, daß die Reihen Euxenit-Polykras und Blomstrandin-Priorit entweder in kristallographischer Hinsicht identisch sind oder zwei dimorphe Modifikationen derselben Mischung repräsentieren, zieht Vf. die letztere vor.

	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	SnO_2	SiO_2	ZrO_2	UO_2	ThO_2	$(\text{Y, Er})_2\text{O}_3$	$(\text{Ce, La, Di})_2\text{O}_3$
1.	17,99	0,89	32,91	0,12	0,38	Sp.	4,01	7,69	28,76	1,97
2.	23,35	1,15	27,39	0,18	0,40	1,33	5,35	4,28	25,62	2,48

	FeO	MnO	CaO	ZnO	PbO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	1,48	0,27	1,02	—	0,06	0,04	0,22	0,19	1,88	99,88
2.	1,43	0,30	1,80	0,09	0,84	0,15	0,90	0,18	2,56	99,78

(Videnskabs Selskabets Skrifter. Math.-naturv. Kl. 1906. Nr. 6; Bull. Soc. franç. Minéral. 30. 457—59. Dez. 1907. Ref. GAUBERT.) HAZARD.

W. E. Ford, *Stephanit von Arizpe, Sonora, Mexiko*. Die mit Polybasit, Argentit, gediegen Silber etc. einbrechenden Krystalle werden kristallographisch beschrieben und bestehen im Mittel aus 16,33 S, 15,30 Sb u. 68,36 Ag. (Amer. Journ. Science, (SILLIMAN [4] 25. 244—48. März. Yale University. New Haven.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über die Paragenese der Minerale, namentlich die der Zeolithe*. Die Altersfolge Analcim, Natrolith, Apophyllit u. Chabasit als jüngstes Glied zeigt, daß die Zeolithe um so wasserreicher werden, bei je niedrigerer Temperatur sie entstehen. Für diesen Vergleich muß man das Verhältnis des Molekularquotienten des W. zur Summe der Molekularquotienten der übrigen Bestandteile ermitteln. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 56. 89—93. 22/2. Leoben.) ETZOLD.

C. H. Warren, *Über das Vorkommen von Hortonolith bei Cumberland, Rhode Island, U.-S.-A.* Das dunkle, harzartig aussehende, Körner bildende Mineral findet

sich in vielen Gängen, hat aber eine starke Neigung, sich in rötlichen oder bräunlichen, eisenschüssigen Ton umzuwandeln. Im übrigen vergl. S. 884. (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 209—11. 11/2. Boston, Mass.)
ETZOLD.

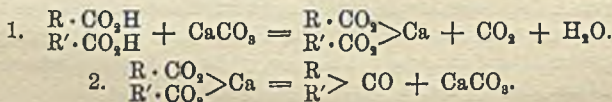
B. Brauns, *Graphit und Molybdänglanz in Einschlüssen niederrheinischer Basalte*. Molybdänglanz ist oft für Graphit gehalten worden. Graphit wurde vom Vf. in Einschlüssen des Basaltes vom Minderberg bei Linz, Graphit u. Molybdänglanz in solchen vom Ölberg u. Großen Weilberg im Siebengebirge, sowie in Einschlüssen des Basalts vom Finkenberg bei Beuel nachgewiesen. Zum Nachweis des Molybdänglances diente: grauer, glänzender Strich, Gelblichgrünfärbung der Flamme, vollständiges Lösen in der Sodaperle unter Blasenentw., und alsdann kräftige Rk. auf S. (Heparrk.), Sinken in Methylenjodid mit D. 3,33. Der Nachweis von Graphit galt als erbracht, wenn die Schüppchen auf Methylenjodid oder Bromoform schwammen u. die Flamme sich nicht färbte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 97—104. 15/2. Bonn.)
HAZARD.

Orville A. Derby, *Das Ursprungsgestein der Manganerzlager im Queluzdistrikt, Minas Geracs, Brasilien*. Vf. leitete früher das Manganerz von einem als *Queluzit* bezeichneten Gestein her, das in seiner Zus. sehr wechselte, wesentlich aber aus Mangangranat (Spessartit) bestehen sollte, dem entweder etwas Amphibol oder sekundärer Quarz oder ein primäres, hartes Manganoxyd beigemengt wäre. Die neueren tieferen Aufschlüsse lassen das Manganerz aus oberflächliches Verwitterungsprod. von Gesteinen erscheinen, die in der Hauptsache als Manganspat, Tephroit und wenig Spessartit und Rhodonit bestehen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 213—16. März. Rio de Janeiro.)
ETZOLD.

Carl Neuberg, *Die Entstehung des Erdöles. (Bildung von optisch-aktivem Naphtha aus drehenden Fettsäuren.)* Nach einer historischen Übersicht der verschiedenen Ansichten über die Entstehung des Erdöles geht Verfasser auf die von ihm entwickelte Anschauung über, nach der die Eiweißkörper der Lebewesen sich als Quelle der optischen Aktivität des Naphthas darstellen. Namentlich die natürlichen Vorgänge der Fäulnis und Autolyse führen zur *Bildung von optisch-aktiven Fettsäuren aus Eiweiß* (vgl. Biochem. Ztschr. 1. 368; C. 1906. II. 1132; Biochem. Ztschr. 7. 178; C. 1907. II. 265), ferner können aus inaktiven Fetten durch enzymatische Vorgänge unter Umständen drehende Fettsäuren entstehen (vgl. S. 515). Zwecks künstlicher Gewinnung eines optisch-aktiven Petroleums (mitbearbeitet von **E. Rosenberg**) wurde ein Gemisch von rechtsdrehender Valeriansäure u. reiner gewöhnlicher Oleinsäure der Druckdest. ausgesetzt. 13 g *d-Valeriansäure* von $[\alpha]_D = +3^\circ$ wurden mit 17 g reiner *Ölsäure* im Schießofen 4 Stdn. lang auf ca. 350° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die entstandenen gasförmigen Zersetzungsprod. abgelassen und die SS. im wieder zugeschmolzenen Rohr 4 Stdn. 350° ausgesetzt und diese Operation 4-mal wiederholt. Das dunkle, stark grünlich fluoreszierende Reaktionsprodukt wurde mit Kaliumcarbonatlg., dann mit konz. Natriumdisulfidlauge und einer starken Hydroxylaminlg. ausgeschüttelt u. schließlich in äther. Lsg. aufgenommen. Nach Abdunsten des Ä. hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das, durch wiederholte Dest. gereinigt, eine farblose Fl. mit ausgesprochenem Naphthageruch lieferte, die mit hellleuchtender Flamme brannte und eine Rechtsdrehung 0,6% Traubenzuckergehalt entsprechend aufwies. Die so gewonnenen künstlichen optisch-aktiven Petroleumdestillate geben die **SALKOWSKISCHE** Cholesterinrk. und die β -Methylfurfurolprobe sehr deutlich, die **LIEBERMANNSCHE** höchstens schwach. Offenbar sind diese Farbenrkk. nicht für das Cholesterin als solches charakteristisch, sondern sind sind Rkk. hoher molekularer KW-stoffe. —

Verss. mit unverseiftem Triglycerid an Stelle der freien Ölsäure führten zu dem gleichen Ergebnis. Das Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen des optisch-aktiven Endprod. stieg mit dem Kp. und der D. — Auch durch trockne Dest. der Kalksalze konnte ein aktives Prod. erhalten werden. 42 g Ölsäure u. 15 g rechtsdrehende Valeriansäure wurden mit 10 g CaO aus einer Kupferretorte einer schnellen trocknen Dest. unterworfen; das in Ä. aufgenommene Destillat wurde wie oben behandelt und ein dem durch Druckdest. der freien S. erhaltenes analoges Prod. erhalten. Die Totaldrehung der Fl. in dem Rohre betrug $+1^{\circ}10'$. Ganz ähnliche Verss. mit einem Gemenge aus reiner Ölsäure (100 g) plus α -Capronsäure (11 g), sowie plus dem Fäulnisfettensäurengemisch (18 g) vom Kp. 160—260° (enthaltend d-Valeriansäure, d-Capronsäure u. vielleicht d-Caprinsäure) führte zu einem Prod. von $+1,88^{\circ}$, bezw. $+1,20^{\circ}$ Gesamtdrehung im 2 dem-Rohr. — Verss. mit Ricinusölsäure führten zu Prodd. mit $+0,4^{\circ}$ bis $+0,9^{\circ}$ Gesamtdrehung im 2 dem-Rohr. (Biochem. Ztschr. 7. 199—212. 6/12. [12/9.] 1907.) RONA.

A. Künkler und H. Schwedhelm, *Über das Verhalten der Fette und fetten Öle zu kohlen saurem Kalk*. Vf. haben die Wrkkg. von Fetten, Ölen, Wachsen und Harzen auf kohlen sauren Kalk, Kochsalz u. Ton untersucht. Die Resultate dieser Unterss. veranlaßten sie, bei der *Entstehung des Petroleums, des Erdwachses* u. verwandter Stoffe zwei Zwischenprodd. anzunehmen, nämlich die Kalksalze u. Ketone. Der Gesamtprozeß wird wie folgt verlaufen:



3. Die weitere Zers. der Ketone wird besonders bei Ggw. von Kontaktsubstanzen ($CaCO_3$) bei nicht zu hoher Temperatur wahrscheinlich derart erfolgen, daß ihr O, soweit er nicht gebunden bleibt, hauptsächlich als W. abgespalten wird; bei hoher Hitze dagegen dürfte er CO und CO_2 bilden. Ferner sei erwähnt, daß in gemischten Ketonen, wenn sie unter Wasseraustritt reagieren, der C der Keto-Gruppe leicht asymmetrisch werden kann, was vielleicht in Beziehung zur optischen Aktivität stehen könnte. Auch erklärt sich so das Vorhandensein hochmolekularer Verb. mit verzweigter Kette, also hochviscoser Stoffe. Die Entfernung des O der Fettsäuren vollzieht sich zumeist auf oder nahe der Erdoberfläche, so daß die Hauptmenge der CO_2 ungehindert entweichen kann. Die geringe Menge der in den Erdöllagern vorkommenden CO_2 wäre damit erklärt. C entsteht als Rückstand nicht. (Seifensieder-Ztg. 35. 165—66. 19/2.) HEIDUSCHKA.

W. Gothan, *Zur Entstehung des Gagats*. Vf. gelangt durch Unters. des V. von Yorkshire und Württemberg zu folgender Definition: Gagat ist ein vor u. vielleicht noch nach der Einbettung in weichschlammigen Sapropelit zersetztes und stark erweichtes Holz, das als Holz die Inkohlung u. vermöge der aufgenommenen Sapropelbestandteile den Bituminierungsprozeß durchgemacht hat, wobei immer eine sehr starke Schrumpfung neberhergeht. (Vergl. dazu Chem. News 94. 281. 314; C. 1907. I. 658. 659.) (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 221—27. [20/2*].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

L. Rosenthaler, *Zur entfärbenden Wirkung der Kohle*. (Vgl. ROSENTHALER u. TÜRK, Arch. der Pharm. 244. 535; C. 1907. I. 297.) Vf. widerspricht der Au-

sicht von GLASSNER u. SUIDA (LIEBIGS Ann. 357. 95; C. 1907. II. 1995), daß die Konzentration der wss. Lsg. der Farbstoffe in bezug auf das *Aufnahmevermögen der Kohlen* keine irgendwie nennenswerte Rolle spiele, und daß der Vorgang der Entfärbung von Fl. durch animalische Kohlen im wesentlichen auf einem chemischen Vorgang beruhen dürfte. Die durch Kohlen bewirkten Entfärbungs- u. Adsorptionserscheinungen sind nach Ansicht des Vf. physikalische Vorgänge, modifizierbar durch Rkk., die zwischen Bestandteilen der Kohlen und den zu absorbierenden Stoffen vor sich gehen können. (Arch. der Pharm. 245. 686—89. 18/1. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Jakob, *Aufschließ- und Destillationsapparat für Stickstoffbestimmungen*. Der im Original ausführlich beschriebene u. durch Abbildung erläuterte App. (D.R.G.M. Nr. 304262) bietet außer seiner bequemen Handhabung noch den Vorteil, daß die bei Benutzung der bisher gebräuchlichen App. aufgetretenen Fehler beseitigt sind. Zu beziehen von H. LEHR, Isenburg, und J. GEISSEL, Apparatebauanstalt, Frankfurt a. M. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 122—23. 1/3.) VOLLAND.

George Steiger, *Ein neues Colorimeter*. Die Konstruktion des vom Vf. angegebenen Colorimeters kann nur mit Hilfe mehrerer Abbildungen beschrieben werden, deren Wiedergabe an dieser Stelle nicht möglich ist. Es sei deshalb auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 215—19. Febr. 1908. [31/10. 1907.] U. S. Geological Survey, Chem. Lab.) ALEXANDER.

G. Rösing, *Ein neuer Apparat zur Demonstration des Kondensationsvermögens des Bodens für Ammoniak*. Der von WOHLTMANN und SCHNEIDER (Chem.-Ztg. 29. 810; C. 1905. II. 650) beschriebene App. wurde dahin abgeändert, daß die mit trockenem NH_3 beschickte Meßröhre in oben trichterförmige Sperrzylinder taucht, so daß das Gasvolumen vor und nach der Absorption auf den herrschenden Luftdruck gebracht werden kann und so eine Berechnung der Gewichtsmenge möglich wird. Die vom Vf. ausgeführten Bestst. mit ca. 10 g schweren Bodenzylinderchen, die nach dem Pressen 3—4 Tage bei 100° u. sodann im Vakuum über konz. H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden, zeigten befriedigende Übereinstimmung. Die von 10 verschiedenen Stellen eines Feldes stammenden Proben (von der Ackerkrume u. dem Untergrund entnommen) kondensierten auf 100 g trocknen Boden im Mittel 0,534 g (0,401—0,660 g) NH_3 . (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 123—27. Februar. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Bodenlehre u. Pflanzenbau d. landw. Akad.) MACH.

M. Dennstedt, *Neue Erfahrungen bei der vereinfachten Elementaranalyse* (vgl. auch S. 698). Vf. teilt eine Methode mit, die für jede Substanz beliebiger Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit gleich gut verwendbar ist. Dieselbe erfordert etwas mehr Zeit und ist hauptsächlich für den Anfänger bestimmt; nach einiger Übung läßt sie sich beschleunigen. Im vorderen Teile des Einsatzrohres kondensiert sich hierbei auch bei schwerflüchtigen Stoffen nichts, so daß ein Ton- oder Asbeststreifen unter dem eingelegten Glasstab entbehrlich ist. — Als Grund für die häufig beobachtete Tatsache, daß 3—4 mg W. zuviel gefunden werden, hat sich herausgestellt, daß das CaCl_2 des unmittelbar am T-Stück der doppelten O-Zuführung sitzenden CaCl_2 -Rohres feucht geworden war; das Verbrennungsrohr muß gut verschlossen aufbewahrt werden. Zudem ist das Chlorcalcium pro analysi nicht selten recht feucht; ein vorsichtiges Erhitzen desselben vor dem Füllen des Rohres ist zu empfehlen. Auch auf Spuren etwa vorhandener CO_2 ist zu achten. Ein Anschmelzen des Einsatzrohres an das Verbrennungsrohr und dadurch be-

dingtes Springen des letzteren verhindert man z. B. durch ein unter die Mündung des Einsatzrohres geschobenes Stückchen Pt-Blech. Bei S-Bestst. muß man Verbrennungs- und Einsatzrohr abspülen und das Schiffchen dreimal mit wenig h. W. ausziehen. Vor der ersten Benutzung ist das Schiffchen bis zum Verschwinden der H_2SO_4 -Rk. mit verd. HCl zu kochen. Röhre aus Quarzglas bieten viele Bequemlichkeiten, halten aber gleichfalls Spuren H_2SO_4 zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 600—4. 7/3. [12/2.] Hamburg. Chem. Staatslab.) JOST.

Gottfried Jakob, *Die calorimetrische Heizwertbestimmung von Kohle mit besonderer Berücksichtigung der Calorimeteerreicherung*. Die Unters. der Kohle sollte im Betrieb ebenso regelmäßig erfolgen, wie die jedes anderen angelieferten Rohstoffes. Dabei kommt praktisch nur die Unters. in der Verbrennungsbombe oder dergl. in Betracht, denn die Berechnung aus der Elementaranalyse ist sehr ungenau (um ca. 2% falsch bei Steinkohlen, um ca. 5% bei Braunkohlen), u. Verdampfungsversuche an Dampfkesseln unter gleichzeitiger Best. der Verluste sind sehr unbequem.

Die gebräuchlichen Bombenmodelle und ihre Handhabung werden mit großer Ausführlichkeit geschildert, an der Hand zahlreicher Abbildungen. Behandelt werden die Calorimeter von FISCHER und von CARPENTER, die mit strömendem Sauerstoff arbeiten. Letzteres ist zugleich Thermometer, da das rings verschlossene Calorimeter in ein kalibrisches Glasrohr mit engem Lumen endigt, an dem die Wärmetönung abgelesen und durch eine Eichung des App. mit reiner Kohle auf Prozente Kohle umgerechnet wird. Dann werden die *Verbrennungsbomben* nach BERTHELOT, MAHLER, HEMPEL, LANGBEIN, KRÖKER und die vom Vf. angegebene behandelt. Letztere hat einen quadratischen Längsschnitt, wodurch der Platinverbrauch ein Minimum wird. Dieselbe Gestalt hat das Calorimeter, um den Verlust durch Strahlung möglichst klein zu machen. Wie die KRÖKERSche Bombe erlaubt sie eine bequeme Analyse der Verbrennungsgase. Das Zuleiterrohr für den Sauerstoff u. das Ableiterrohr für die Gase befindet sich nicht im Deckel, sondern an den Seitenwänden der Bombe (einem Tiegel aus Flußeisen). Der Deckel trägt nur die Zuführungen für den Zündstrom. Der Verbrennungskorb ist etwas größer als gewöhnlich und hat oben kleine, schräge Deckwände, um Verluste durch Verstäuben zu vermeiden; die Rückstände können, da der Korb abnehmbar ist, leicht in ihm bestimmt werden, ebenso das Verbrennungswasser, da der Platinbelag der Bombe wie eine Schale herauszunehmen ist. (Zu beziehen von FR. HUGERSHOFF-Leipzig und HEINRICH LEHR-Isenburg-Hessen.) Zur Verbrennung in den Bomben verwendet man am besten Pastillen aus lufttrockenem Kohlepulver. Bei den üblichen Bombenmodellen genügen 12 Atm. Sauerstoffdruck für 1 g Kohle, doch ist es ratsamer, bis zu dem doppelten Druck zu gehen. Es ist praktisch, das Calorimeter durch einen Luft- u. einen Wassermantel zu isolieren; statt des Wassermantels verwendet der Vf. Glycerin. Zum Betreiben der Rührung empfiehlt der Vf. ein von HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehendes Uhrwerk; zur Zündung eine Tauchbatterie.

Schließlich wird das PARRSche Calorimeter ausführlich behandelt, aber ungünstig kritisiert. (Verbrennung in einer Patrone mit Natriumsuperoxyd, eventuell mit Zuschlägen).

In Amerika u. Frankreich legt man der Wertschätzung der Kohlen den oberen Heizwert zugrunde, bei dem also fl. W. als Verbrennungsprod. angenommen ist, in Deutschland wird der untere berücksichtigt. (Verhältnis der Steinkohlen etwa 7500 : 7200, bei Braunkohlen 4500 : 4200.) In der Praxis kann man nun in der Tat nicht die gesamte latente Wärme des Wasserdampfes gewinnen, doch plädiert der Vf. aus theoretischen Gründen für die Annahme des oberen Heizwertes zur Vergleichung u. für die Angabe u. Best. beider Zahlen. Um den unteren Wert

zu erhalten, ist außer der calorimetrischen Best. noch eine analytische, nämlich die der Menge des gebildeten W., nötig. Wenn man wie bisher den Heizwert auf Wasserdampf von 100° bezieht, müßte man auch die Kohlensäure auf 100° beziehen, was eine merkliche Korrektur bedingen würde. Will man die Vergleichswerte der Praxis nach Möglichkeit anpassen, so müßte man auch die zur Erwärmung des Luftstickstoffs nötige Wärmemenge in Abzug bringen. Der Vf. zeigt an einem Beispiel, daß durch Anbringung beider Korrekturen der Nutzeffekt einer Anlage von 65 auf 67% steigt! Der Vf. schlägt daher andere Definitionen für den Heizwert vor.

Die — oft ungenügend genau ausgeführte — Best. des Wasserwertes wird ausführlich besprochen. Bei der Eichung durch die Verbrennung von Standardsubstanzen soll die Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers 2—5° betragen. (Der Vf. hat nur 1000 g W. im Calorimeter!) Die Auswägemethode wird verworfen und der Verbrennungsmethode auch der Mischungsmethode gegenüber der Vorzug gegeben. Man hat für verschiedene Temperaturerhöhungen zu eichen und den Wasserwert für jede Best. graphisch aus der Eichkurve zu interpolieren.

Die am Resultat anzubringenden Korrekturen werden besprochen. Der Vf. empfiehlt, für jedes Prozent S, falls die Bombe 10 ccm W. enthält, 22,5 Cal. abzuziehen, um die Verhältnisse der Praxis möglichst anzupassen. Nach dem Titrieren des säurehaltigen W. mit $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂ wird zur Best. des Nitrats von einer Sodaauslösung zugesetzt, die 3,706 g Na₂CO₃ im Liter enthält, da 1 ccm dieser Lsg. einer Cal. entspricht. Um den Fehler durch Strahlungsverlust klein zu machen, werden die Messungen bei Zimmertemperatur begonnen, aber weder bei der Eichung, noch bei den späteren Messungen eine Korrektur angebracht; interpoliert man den Wasserwert für die bei jeder Kohleuntersuchung gefundene Temperaturerhöhung, so sind die Strahlungsverluste berücksichtigt. — Eine Best. der Verbrennungsprodukte, die in den Bomben von KRÖKER und JAKOB leicht auszuführen ist, empfiehlt sich stets u. ist für die Angabe des unteren Heizwertes unerlässlich; man stelle zwei Verss. an, einen unter Eingabe von W. in die Bombe zur Best. der SS., einen zweiten ohne W. Zum Schluß gibt der Vf. Beispiele mit vollständigen Zahlenangaben. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 2. 281—89. 1/6.; 313—18. 15/6.; 337—43. 1/7.; 369—73. 15/7.; 499—505. 1/10.; 533—45. 15/10.; 565—70. 1/11.; 597—605. 15/11. 1907. Frankfurt a. M. Brauerei BINDING A.-G.) W. A. ROTH-Greifsw.

Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl. Bericht über die Arbeiten der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Chemikerkommission, erstattet von H. Kinder (unter Beiträgen von Corleis, Wilh. Schulte, Salomon, Glebsattel, Nic. Wolff, Philipps und Schüpphaus). Nach CORLEIS (1897) wächst mit steigender Konzentration der HCl auch der gefundene S-Gehalt, um bei Verwendung von HCl D. 1,19 den Höchstgehalt zu erreichen und bei den verschiedenen Roheisensorten, sowie bei Kupfer- und Wolframstahl wird trotz Anwendung eines Glührohres nach W. SCHULTE u. L. CAMPREDON mit verd. HCl nicht aller Schwefel gefunden, sondern ein Teil bleibt im Lösungsgefäß zurück. Bei Anwendung von konz. HCl kann das Glührohr entbehrt werden. Die von der Kommission angestellten gleichartigen Verss. haben diese Befunde vollauf bestätigt und weiter festgestellt, daß die Lösungsdauer von erheblichem Einfluß auf die gefundenen S-Gehalte ist, so zwar, daß bei rascher Arbeitsweise Werte erhalten werden, welche der Wirklichkeit am meisten entsprechen. Die Kommission hält daher die Verwendung von konz. HCl D. 1,19 zum Auflösen des Probegutes für unbedingt erforderlich, dahingegen das Glührohr für entbehrlich. Für strittige Fälle schlägt sie die Bariumsulfatmethode als Normalmethode vor unter Beobachtung nachstehender Vorsichtsmaßregeln:

Man löst 10 g des unbedingt rostfreien Probegutes mit 100 ccm reiner HCl, (D. 1,19), nachdem vorher die Luft durch CO₂ aus dem App. verdrängt worden ist u. legt 50 ccm einer Bromsalzsäure vor, die erhalten wird durch Lösen von 200 g Br in 4 l verd. HCl 1:3 u. deren S-Gehalt durch blinde Verss. bestimmt wird. Der Bromsalzsäure setzt man zweckmäßig etwas H₂SO₄ zu, um den durch die Löslichkeit des BaSO₄ bedingten Fehler zu beseitigen; man beschleunigt das Lösen möglichst durch Erwärmen, kocht nach dem Lösen noch 5 Minuten, leitet 5 Minuten CO₂ durch den App., spült die Bromsalzsäure in eine Porzellanschale, setzt 5 ccm einer 10%igen Na₂CO₃-Lsg. zu, verdampft zur Trockne, nimmt mit 10 ccm verd. HCl 1:1 und wenig W. auf, filtriert, erhitzt das etwa 100 ccm betragende Filtrat zum Kochen, fällt mit h. BaCl₂-Lsg., kocht nochmals 5 Minuten, läßt zum Absitzen des Nd. an einem warmen Ort am besten über Nacht stehen, filtriert den Nd. durch ein dichtes, aschefreies Filter, wäscht mit h. W. chlorfrei, trocknet im Porzellantiegel Filter u. Nd. zunächst vorsichtig, befeuchtet dann mit einigen Tropfen Ammoniumnitratlsg., trocknet wieder und verascht. Von dem erhaltenen Gewicht ist die durch den blinden Vers. ermittelte BaSO₄-Menge der Bromsalzsäure und der Na₂CO₃-Lsg. in Abzug zu bringen. Faktor für S = 13,744. — Zum bequemen Abmessen der Bromsalzsäure hat CORLEIS den App., Fig. 33, konstruiert, der nach Möglichkeit ein Entweichen schädlicher Bromdämpfe verhindert.

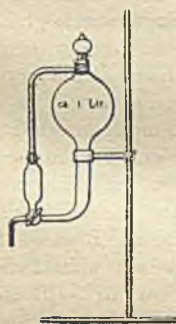


Fig. 33.



Fig. 34.

Für Betriebsanalysen eignet sich die Cadmiumsulfidmethode mit nachfolgender Titration des CdS durch Jod unter Berücksichtigung der bei der gewichtsanalytischen Best. erwähnten Vorsichtsmaßregeln. Zweckmäßig legt man hierbei eine mit etwa 50 ccm W. beschickte Waschflasche vor, welche die Hauptmenge der übergehenden HCl zurückhält, H₂S aber nicht, da die Fl. sich fast bis zum Sieden erwärmt. CORLEIS hat dafür einen *Lösungskolben* konstruiert, bei welchem die *Waschflasche* im Innern des Halses *eingebaut* ist (vergl. Fig. 34). Die CdCl₂-Lsg. stellt man her durch Lösen von 20 g CdCl₂ in 1 l W.

50 ccm dieser Lsg. versetzt man vorteilhaft mit 25 ccm einer k. gesättigten Lsg. von essigsäurem Ammonium, um noch übergehende HCl unter Freiwerden von Essigsäure zu binden. Oder man verwendet zur Absorption des H₂S 50 ccm einer ammoniakalischen CdCl₂-Lsg., die hergestellt ist durch Lösen von 20 g CdCl₂ in 400 ccm W. u. Verdünnen mit NH₃ von D. 0,96 auf 1 l. Man filtriert den erhaltenen CdS-Nd. durch ein Papier- oder Asbestfilter, wäscht mit W., spült ihn mit Filter in eine 500 ccm Kochflasche, setzt Jodlsg. im Überschuß zu, sowie 10 ccm HCl von D. 1,19, verd. auf etwa 300 ccm u. titriert mit einer Lsg. von Natriumthiosulfat (aus 8,4 g krystall. Salz und 8 g NaHCO₃ in 500 ccm W., weiteres Verdünnen, bis 1 ccm = 1 ccm Jodlsg. entspricht) mit Stärkelsg. als Indicator. Zur Herst. der Jodlsg. löst man 7,94 g Jod und 16 g KJ in 100 ccm W. und verd. auf 1 l; 1 ccm Jodlsg. = 0,001 g S; zur Herst. der Stärkelsg. rührt man 5 g Kartoffelstärke mit wenig k. W. an, verd. auf 1 l, fügt 2 g HgJ₂ zu, kocht die milchige Lsg., bis sie durchsichtig erscheint, und keine Knötchen mehr sichtbar sind. Die CdS-Titrationsmethode liefert sehr brauchbare Resultate. (Stahl u. Eisen 28. 249—54. 19/2.)

BLOCH.

F. W. Hinrichsen und M. Frank, *Über die Phosphorbestimmung im Stahl.* Die Fällung der P_2O_5 als Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure ($P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$) ist, wenn sie in der Kälte und bei Vermeidung eines zu großen Überschusses der Mo-Lsg. stattfindet, auf etwa 1% des Wertes genau; dies genügt für die Best. kleiner Mengen P, wie sie in Stählen vorkommen, u. bietet den Vorteil, daß der gewogene Nd. etwa das 60-fache des Gewichts des P-Gehalts beträgt. Infolge mehrfacher Unterschiede in den hiernach gewonnenen Ergebnissen bei verschiedenen Analytikern wurde der Einfluß eines etwaigen As-Gehalts von Stahlproben auf die P_2O_5 -Best. durch Verss. nachgewiesen. Zu dem Zweck wurden zunächst 13 Stahlproben auf As geprüft und der Gehalt daran zu 0,01—0,03% bestimmt; es wurden 5 g Stahlspläne in einem Arsendestillationskolben mit 65 g einer schwach sauren, konz., wss. $FeCl_3$ -Lsg. behandelt, bis das Fe sich gel. hatte; nach Zusatz von 150 ccm HCl (D. 1,19) wurde am Kühler erwärmt, bis sich alles gel. hatte, rasch 100 ccm der Lsg. abdestilliert und im Destillat das As wie üblich bestimmt. Um den Einfluß des As festzustellen, wurde in 5 dieser Stahlproben (mit 0,02—0,03% As) der P-Gehalt sowohl im ursprünglichen Material bestimmt, als auch nach Entfernung des As nach folgendem Verf.: 5 g Stahl wurden in HNO_3 gel., die Lsg. eingedampft, die Nitrate durch Glühen zerstört und der Rückstand in HCl aufgenommen. Die Reduktion des $FeCl_3$ geschah, indem die 40° warme Lsg. mit 0,1 g KJ versetzt und das sich ausscheidende Jod fortgesetzt durch wss. SO_2 entfernt wurde. Das As wurde dann mit H_2S gefällt, das Filtrat hiervon eingedampft, wieder oxydiert und in der Lsg. nach Zusatz von 30 g festem $NH_4 \cdot NO_3$, die P_2O_5 mit Ammoniummolybdat nach FINKENER gefällt. Die Verss. zeigen, daß der durch das Mitfällen von As bedingte Fehler bis 0,012% beträgt; in diesem Höchstfalle sind 60% des gesamten As in den Nd. übergegangen (bei einem Gehalt von 0,02% As wurden gefunden im ursprünglichen Material 0,062% und nach Ausfällung des As 0,050% P).

Zur Aufklärung dieser Erscheinungen haben Vf. planmäßige Unterss. über das Verhalten der P_2O_5 gegen Ammoniummolybdat bei Gegenwart von As_2O_3 ausgeführt. Es wurden jedesmal 50 ccm einer Eisenslg. (\approx 5 g Stahl) mit wechselnden Mengen zweier P_2O_5 -Lsgg. (25 ccm \approx 0,00275 g, bzw. 0,00325 g P) u. zweier As_2O_3 -Lsgg. (10 ccm \approx 0,00266 g, bzw. 0,01065 g As) versetzt, bis zur beginnenden Abscheidung basischer Salze eingedampft, hierauf mit etwas HCl bis zur Auflösung des Nd. und mit 100 ccm der Ammoniummolybdatlsg. versetzt u. nach $\frac{1}{2}$ Stunde 30 g festes $NH_4 \cdot NO_3$ unter Umrühren darin gel.; nach 24 Stunden wurde der Nd. abfiltriert, seine Hauptmenge in einen Porzellantiegel abgespritzt, der Rest mit NH_3 vom Filter gel., mit HNO_3 wieder gefällt, mit der Hauptmenge vereinigt, dann eingedampft u. nach dem Vertreiben der Ammoniumsalze bis zur beginnenden Blaufärbung erhitzt und gewogen. Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß reine As_2O_3 -Lsg. unter gleichen Bedingungen nicht gefällt, das As durch den P also nur mitgerissen wird. Die hierdurch bedingten Fehler übersteigen bei einem As-Gehalt bis etwa 0,05% As nicht den Betrag von 0,015% im P-Gehalt. Die Mitfällung des As wird durch die Ggw. von NH_4Cl begünstigt, durch freie HCl, weniger durch einen Überschuß der Fällungsmittel zurückgedrängt, ist jedoch ohne vorherige Entfernung des As nicht völlig zu vermeiden. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 293—302. Abt. 5 [allgem. Chemie]; Stahl u. Eisen 28. 295—98.)

RÜHLE.

Hans Reckleben u. Georg Lockemann, *Über die Reinigung des Wasserstoffgases von seinem Arsengehalt.* Zur Befreiung des durch Einw. von SS. auf Metalle dargestellten Wasserstoffs von seinem Arsengehalt untersuchten Vf. auf Grund ihrer früheren Verss. (vgl. hierzu: LOCKEMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 18. 491; C. 1905. I. 1301, und RECKLEBEN u. LOCKEMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 275;

C. 1906. I. 1049, sowie S. 408 u. 1087) eine Reihe von Absorptionsmitteln, indem sie das Wasserstoffgas gewöhnlich mit einer Geschwindigkeit von 2—3 l in der Stunde durch das Waschgefäß schickten und das austretende Gas durch Einleiten in ammoniakalische Silberlsg. oder (meistens) nach Trocknen mit kristallisiertem Calciumchlorid durch Erhitzen im Glühröhr eines MARSH'schen App. auf Reinheit prüften. Von flüssigen Absorptionsmitteln erwies sich für den genannten Zweck eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung am vorteilhaftesten. Auch Silbernitrat in 5—10%ig., besonders ammoniakalischer Lsg. ist sehr wirksam; gleichzeitig kann man an der Menge des Nd. ungefähr den As-Gehalt des Gases beurteilen. Quecksilberchloridlösung ist nur so lange zuverlässig, als der entstehende Nd. weißlichgelb aussieht; wird er orangefarben, so ist die Wrkg. geringer. Von festen Absorptionsmitteln ist besonders *Kupferoxyd* zu empfehlen (durch Fällen einer h. Kupfersulfatlsg. mit Kalilauge, Abfiltrieren, Auswaschen u. Trocknen bei 100° zu erhalten und im fein zerriebenen Zustande in einer 20 cm langen und 1 cm weiten Glasröhre verwendet); dasselbe hält nicht bloß Arsenwasserstoff, sondern auch viele andere Verunreinigungen (z. B. H₂S) zurück. Auch Jod ist brauchbar, wenn noch eine Fl. zur Fortnahme des entstehenden Jodwasserstoffs u. der geringen Joddämpfe hintergeschaltet wird. Für die Gewinnung von technisch brauchbarem Wasserstoffgas dürfte sich, da Permanganat und Kupferoxyd zu teuer sind, besser *Hypochlorit* als Eau de Javelle oder Chlorkalk empfehlen, jedoch muß dabei die Hypochloritlsg. über eine große Oberfläche (Bimsstein) herabtropfen, bezw. der Chlorkalk andauernd mit W. berieselt werden, damit sich immer wieder eine wirksame Oberfläche bildet. Bichromat ist unbrauchbar, rauchende Salpetersäure und Brom absorbieren zwar gut, besitzen aber unangenehme, für die Reinigung des Wasserstoffs störende Eigenschaften; allenfalls kann Brom zur Isolierung von Spuren von AsH₃ aus großen Gasgemengen verwendet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 433—36. 6/3. [11/1.] Leipzig. Inst. v. G. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)

DITTRICH.

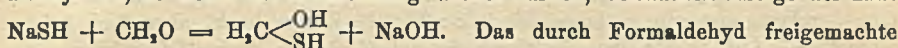
Georg Lockemann, *Über den Nachweis geringer Mengen Arsenik*. (Nachschrift zu vorsteh. Ref.) Zu der Arbeit von CHAPMAN u. LAW (Ztschr. f. angew. Ch. 20. 67; C. 1907. I. 667) bemerkt Vf., daß für die gewöhnlichen toxikologischen Arbeiten eine derartige peinliche Genauigkeit, welche den Nachweis von 0,0001 mg As im Wasserstoff gestattet, nicht notwendig sei, und daß man sich dann mit $\frac{1}{500}$ mg als Grenze begnügen soll; handelt es sich aber um physiologische Probleme, für welche Vf. seine Unterss. braucht, dann ist die weitgehendste Genauigkeit erforderlich. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 436. 6/3. [11/1.] Leipzig. Inst. v. G. BECKMANN. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)

DITTRICH.

W. A. Drushel, *Die volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltnitrit*. Die Vf. bestimmten die besten Bedingungen für Ausfällung und Filtration des Kaliumkobaltnitrits und kürzten die Best. des K ab durch direkte Oxydation mit KMnO₄, ohne vorherige Zers. des Nd. und Entfernung des Co (vgl. ADIE, WOOD, Journ. Chem. Soc. London 77. 1076; C. 1900. II. 782). — Man fällt das K durch einen Überschuß von Natriumkobaltnitrit, dampft auf dem Wasserbad bis zur Pastenkonsistenz ein, kühlt ab, löst das überschüssige Natriumkobaltnitrit mit k. W. unter Umrühren, läßt absetzen, filtriert durch Asbest, wäscht gut mit k. W. und oxydiert mit sd., auf ihr 10-faches Vol. verd. n. KMnO₄-Lsg. Dann gibt man H₂SO₄ zu, entfernt den Überschuß an KMnO₄ mit überschüssiger Oxalsäure und titriert mit KMnO₄ zurück. Die K-Menge findet man durch Multiplizieren des Sauerstoffwertes des verwendeten KMnO₄ mit dem Faktor 1,09. — Ca und Mg scheinen nicht zu stören, während bei Ggw. von Ba und Sr zu hohe Resultate

erzielt werden. Das Verf. kann auch in Ggw. von H_3PO_4 benutzt werden und ist deshalb für die Best. von K_2O in Düngern verwendbar. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 433—38. November 1907; Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 223—29. 25/11. [11/10.] 1907. Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) HÖHN.

E. Podreschetnikow, *Über eine neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Natriummonosulfids*. Titriert man Na_2S -Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bis zur Farblosigkeit und setzt dann Formaldehyd zu, so kehrt die Rosafärbung wieder zurück, vermutlich infolge der Rk.:



Alkali wird durch nochmalige Titration bestimmt. — Bei der Durchführung der Analyse löst man 9,052 g Na_2S in 500 ccm destilliertem, frisch ausgekochtem W., verd. 10 ccm dieser Lsg. mit 150 ccm W., setzt Phenolphthalein zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bis zur Farblosigkeit; dann gibt man 10 ccm einer n. Lsg. von Formaldehyd zu und titriert nochmals mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 388. 1/12. 1907. Ivanovo-Woznessensk. Lab. d. KUWAJEWschen Manuf.) HÖHN.

Fernand Repiton, *Bestimmung des Magnesiums; allgemeine titrimetrische Methode*. Bei der gebräuchlichen Best. des Mg als $Mg_3P_2O_7$, nimmt man an, daß der aus einer Mg-Lsg. durch Alkaliphosphat und NH_4Cl ausgefällte Nd. die Zus. $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ besitzt, indes ist eine Gewähr hierfür nicht immer gegeben, vielmehr liegt die Möglichkeit vor, daß sich Niederschläge von der Zus. $Mg(NH_4)(PO_4)_2$ oder $Mg_3(PO_4)_2$ bilden, und demgemäß die Best. falsch ausfällt. — Folgendes Verf. vermeidet diesen Übelstand. Man dampft die phosphathaltige Mg-Lsg. mit überschüssiger HNO_3 ein, nimmt mit HNO_3 auf, versetzt mit überschüssigem NH_4 -Molybdat, filtriert, wäscht mit NH_4 -Nitrat aus, behandelt das Filtrat mit HNO_3 , neutralisiert mit NH_3 , dampft zur Trockne, nimmt mit verd. HNO_3 auf, bringt die Lsg. in einen Meßkolben, fügt eine bekannte Menge überschüssiges $(NH_4)_2PO_4$, 2% Citronensäure und NH_3 hinzu, verschließt, schüttelt, läßt 24 Stdn. stehen, füllt bis zur Marke mit NH_3 auf, filtriert und titriert einen aliquoten Teil mit Uranlg.; vorher berechnet man, wieviel überschüssiges $(NH_4)_2PO_4$ annähernd in der zu titrierenden Lsg. enthalten ist, bringt in ein Becherglas annähernd dieselbe Menge einer mit Ferrinitrat titrierten $(NH_4)_2PO_4$ -Lsg., und titriert diese gleichfalls mit Uranlg. — Enthält die zu analysierende Mg-Lsg. kein Phosphat, so fällt die Behandlung mit NH_4 -Molybdat fort. (Moniteur scient. [4] 22. I. 33—35. Januar.)

HENLE.

T. Slater Price, *Die elektrolytische Fällung von Zink mit bewegter Elektrode*. II. (I. Mitteilung Chem. News 94. 18; C. 1907. I. 1076) Vf. berichtet über weitere Verss. mit rotierender Kathode u. der Quecksilberkathode von KOLLOCK u. SMITH (Journ. Amer. Chem. Soc. 27. 1255 und 1527; C. 1905. II. 1284 und 1906. I. 598). Bei letzterer Methode fand er immer zu hohe Werte im Vergleich mit anderen Kathoden. Mit der rotierenden Kathode machte Vf. einige Verss., ohne das Platin vorher zu versilbern. Wenn der Zn-Nd. einige Zeit auf der Kathode gelassen wird, tritt aber Legierung mit dem Platin ein. Als Zusatz zum Elektrolyten diene Na_2SO_4 , Natriumacetat, Eg., einige Male NH_3 . Die erhaltenen Resultate sind durchweg zu hoch, trotzdem häufig etwas Zn im Elektrolyten verblieben war. Vf. führt das zu hohe Gewicht auf B. von Zinkschwamm zurück. In manchen Fällen wurden gute Resultate erhalten, in anderen nicht. In Ggw. von NH_3 fiel alles Zn, das Gewicht blieb aber zu hoch. Es empfiehlt sich, Silber- u. Zink-Ndd. jedesmal zusammen abzulösen und aufzubringen und keine neuen auf die alten zu bringen. Die Versilberung mit der rotierenden Kathode vollzieht sich sehr schnell.

Mit rotierender Kathode erhält man befriedigende Resultate in einem Elektrolyten, der 2 g Natriumsulfat und 1 g Natriumacetat enthält. Eine geringe Trübung verschwindet beim Einschalten des Stromes. Das Verkupfern der Kathode ist von derselben Wrkg. wie das Versilbern. Das Abscheidungspotential des Zn wird geändert, wenn es auf ein Metall abgeschieden wird, mit dem es Legierungen bildet. Die Umdrehungszahl pro Min. war 600—700, aber schon von 300 an werden die Resultate befriedigend. Der Strom war 2 Amp. und die Zeit 14 Min. Wichtig ist, den Nd. so zu trocknen, daß die Verbrennungsgase ihn nicht treffen können, also z. B. im Dampftrockenschrank. — Mit 3 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$ waren die Resultate durchweg um ein geringes (bis 0,08 : 22,80% Zn) zu hoch, aber doch befriedigend. — Auf Zusatz von *Natriumhydroxyd* (4 g) zur *Zinksulfatlsg.* waren die Resultate noch etwas größer. — EXNER u. INGHAM empfehlen, die *Zinksulfatlsg.* mit Natriumacetat u. Essigsäure vor der Elektrolyse zum Kochen zu erhitzen, die Resultate sind aber dann nicht befriedigend. Mit k. Lsgg. ist der Nd. vollständig, festhaftend und etwas dunkler als in Ggw. von Natriumsulfat. — Ammoniumacetat gab viel zu hohe Werte. — Wiederholte Verss. mit Natriumsulfat zeigten, daß die Resultate nicht zuverlässig sind.

Die Verss. nach KOLLOCK u. SMITH mit Quecksilberkathode u. sich drehender Anode ergaben immer zu niedrige Werte. Diese sind nach eingehenden Unterss. auf Verluste an Zink u. Quecksilber beim Waschen derselben zurückzuführen. Die Trennung des Amalgams von Elektrolyten durch einen Trichter führt auch nicht leicht zu guten Resultaten. Die besten Resultate erhält man also bei der Elektrolyse von *Zinksulfatlsgg.* mit rotierender Kathode in einem Elektrolyten, der 2 g Na_2SO_4 und 1 g Natriumacetat enthält. (Chem. News 97. 89—90 u. 99—102. 2/2. u. 28/2. 1908. [19/3. 1907.])

MEUSSER.

Wm. Herbert Keen, *Volumetrische Methode zur Bestimmung von Zink*. Vf. gibt eine Anzahl von Modifikationen an, die notwendig sind, um die bekannte *volumetrische Methode zur Best. von Zink* durch Titration mit *Kaliumferrocyanidlsg.* zu einer vollkommen zuverlässigen u. allgemein anwendbaren Methode zu gestalten. Die Herstellung u. das Einstellen der erforderlichen Lsgg., sowie die Arbeitsweise bei der Best. des Zinkgehaltes von Rohzink, Zinkerzen, Messing und zinkhaltigen Aluminiumlegierungen werden eingehend beschrieben. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 225—33. Febr. Philadelphia. Lab. of BOOTH, GARBETT and BLAIR.)

ALEXANDER.

A. Fischer, *Schnellelektrolytische Trennung von Nickel und Zink*. Es konnte zunächst bestätigt werden, daß die von HOLLARD u. BERTIAUX angegebenen Bedingungen (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 102; C. 1904. I. 121 und 696) für die Trennung des Ni vom Zn in einer ammoniakalischen, mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ u. MgSO_4 versetzten Lsg. bei 90° zum Erfolge führen. Den großen Einfluß der Temperatur bei dieser Elektrolyse hat FOERSTER studiert (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 561; C. 1907. II. 1191). Vf. ist jedoch der Ansicht, daß die Rk.-Widerstände, die durch die Wärmezuführung beseitigt werden, nicht regellos bei den verschiedenen Metallen bei wechselnden Komplexbildnern auftreten, sondern sie scheinen Funktionen der Komplexbildungswärme zu sein. Die Verss., Ni u. Zn nach dem Verf. von HOLLARD zu trennen, scheiterten zunächst an dem Auftreten von NiS bei höherer Stromstärke. Arbeitet man ohne Natriumsulfatzusatz, so muß man die Stromstärke von 0,9 Amp. auf 1,25 steigern, um das Ni innerhalb 50 Min. aus der Lsg. zu entfernen. Diesen übermäßig großen Stromverbrauch führt Vf. auf entstehende, depolarisierend wirkende Oxydationsprodd. des NH_3 , die sich durch chemische Rkk. nachweisen lassen, zurück. Fügt man genügend Na_2SO_4 hinzu, so

sinkt die Stromstärke am Ende. Für die schnelle Trennung des Ni vom Zn sind folgende Bedingungen einzuhalten: Zwei konzentrische zylindrische Netzkathoden, Elektrolyt 5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1–3 g Na_2SO_3 , 30 ccm NH_3 (D. 0,91), je 0,15 g Ni u. Zn als Sulfat, Gesamtvolumen 250–300 ccm, Kontrolle des Kathodenpotentials nach dem Kompensationsverf., Potentialdifferenz der Mercurousulfat-2-n.-Elektrode gegen die Kathode von 1,35 Volt, Stromstärke 1 Amp. ist auf 0,1 Amp. allmählich herabzusetzen. Temperatur sei 90–92°, Dauer ist 20 Min. Das Zink kann man nach Oxydation des Na_2SO_3 durch H_2O_2 und Verjagung des NH_3 durch Erhitzen in 45 Min. mit 2,5 Amp. abscheiden, oder aber unter Bewegung der unveränderten Fl. mit 1,4–1,6 in 30 Min. Die Hilfselektrode erweist sich hiernach als sehr wertvoll zur schnellen Trennung elektrochemisch sehr nahestehender Metalle. (Chem.-Ztg. 32. 185–86. 22/2.)

MEUSSER.

A. Partheil, *Nochmals über Mennige und deren Prüfung.* (Vgl. S. 412.) Vf. spricht sein Bedauern darüber aus, daß ihm die den gleichen Gegenstand betreffende Arbeit von REINSCH (Apoth.-Ztg. 22. 195) entgangen ist. REINSCH kommt im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis wie Vf. (Arch. der Pharm. 245. 683. 18/1.)

DÜSTERBEEN.

L. Golodetz, *Eine Farbenreaktion für Formaldehyd und Benzoylperoxyd.* Trägt man einige Körnchen Benzoylperoxyd in 10–12 Tropfen konz. H_2SO_4 ein, so zersetzt sich Benzoylperoxyd unter Verpuffen und Aufsteigen von weißen Dämpfen, die nach Benzophenon oder Fluorenon riechen. Setzt man nun zum Gemisch einen Tropfen verd., wss. Formaldehydsg., so färbt sich die Fl. momentan blutrot. Die Farbe hält sich lange Zeit und verschwindet nur auf Zusatz von viel W. Diese Erscheinung eignet sich zum Nachweis von Benzoylperoxyd einerseits, von welchem einige Milligramme genügen, und von Formaldehyd andererseits, bei welchem die Grenze bei einer Verdünnung 1 : 2500 erreicht ist (0,04%). Andere Benzoylverb. geben diese Rk. nicht. (Chem.-Ztg. 32. 245. 7/3. Prof. UNNAS Lab. Hamburg.)

BLOCH.

L. M. Dennis u. Ellen S. Mc Carthy, *Die Bestimmung von Benzol im Leuchtgas.* Während nach MORTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1728; C. 1907. I. 509) die von DENNIS u. O'NEILL (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 503; C. 1903. II. 150) angegebene Methode der Best. von Bzl. in Leuchtgas durch Absorption mit Ammonium-Nickelnitratlg. unbefriedigende Resultate gibt, ist die Methode an anderen Orten mit Erfolg angewendet worden. Nach Verss. der Vff. ist dies darauf zurückzuführen, daß die untersuchten Gassorten einen verschiedenen Gehalt an Cyanverb. besitzen. Um die Methode allgemein anwendbar zu machen, ist es erforderlich, zur Absorption eine ammoniakal. Nickelcyanidlg. zu verwenden. Zur Darst. dieser Lsg. löst man 50 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 75 ccm W., fügt eine Lsg. von 25 g KCN in 40 ccm W. und 125 ccm NH_3 (D. 0,91) hinzu, schüttelt das Gemisch, bis das Nickelcyanid vollkommen gelöst ist, u. läßt dann 20 Minuten lang bei 0° stehen. Die klare Fl. wird nun von den ausgeschiedenen Kaliumsulfatkrystallen dekantiert und mit einer Lsg. von 18 g krystallisierter Citronensäure in 10 g W. behandelt. Nachdem das Gemisch wieder 10 Minuten lang bei 0° gestanden hat, dekantiert man die überstehende grünlichblaue Fl. u. führt sie in eine Gaspipette ein. Nun fügt man 2 Tropfen fl. Bzl. hinzu u. schüttelt, bis sich das Bzl. mit dem Reagens vereinigt hat. Dies geschieht deshalb, weil nach den Erfahrungen der Vff. Bzl. erst dann quantitativ von dem Reagens absorbiert wird, wenn es schon etwas Bzl. aufgenommen hat. Für das Reagens wird eine HEMPELsche Gaspipette von der Form benutzt, wie sie zur Absorption schwerer KW-stoffe durch rauch. H_2SO_4 angewendet zu werden pflegt. Die obere Kugel, die etwas

größer ist, als bei einer gewöhnlichen HEMPELSchen Gaspipette (Durchmesser 4,6 cm) wird mit Glasscherben gefüllt. Zur Ausführung der Best. wird die Gasprobe in einer HEMPELSchen Gasbürette abgemessen. Ob Wasser oder Hg als Absperrflüssigkeit benutzt wird, ist gleichgültig. Die Bürette verbindet man mit Hilfe eines gewöhnlichen Kapillarrohres mit der die ammoniakal. Nickelcyanidlg. enthaltenden Pipette u. läßt das Gasgemisch innerhalb zweier Minuten wiederholt in die Pipette u. wieder zurück in die Bürette treten. Dann nimmt man die Pipette ab u. verbindet die Bürette mit einer anderen, mit 5%ig. H_2SO_4 gefüllten HEMPELSchen Pipette (für rauch. H_2SO_4), um das aus dem Reagens aufgenommene NH_3 zu entfernen. Die verd. H_2SO_4 absorbiert das NH_3 nur schwer, das Gasgemisch muß deshalb innerhalb 2 Minuten wiederholt hin u. zurück geleitet werden.

Vf. berichten dann über Verss., aus denen hervorgeht, daß Bzl. durch die angegebene Methode quantitativ aus Gemischen von Bzl. u. Luft u. aus gewöhnlichem Kohlengas entfernt wird, u. daß außer den von KOH-Lsg. absorbierbaren Substanzen weder Äthylen, noch andere Konstituenten des Kohlengases in meßbarer Menge aufgenommen werden. Durch weitere Verss. haben Vf. festgestellt, daß nach der von MORTON (l. c.) vorgeschlagenen Methode der Absorption von Bzl. durch H_2SO_4 (D. 1,84) auch unter gleichen Bedingungen keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden können, u. daß bei veränderten Versuchsbedingungen die Resultate innerhalb weiter Grenzen schwanken. Aus Gemischen, die sowohl Bzl. als auch Äthylen enthalten, wird das Bzl. nicht quantitativ entfernt, dagegen werden unbestimmbare Mengen von Äthylen absorbiert. Außerdem macht bei dem MORTONschen Reagens die Dampfentw. ein genaues Ablesen der Gasvolumina unmöglich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 233—47. Febr. 1908. [Nov. 1907.] Cornell Univ.)

ALEXANDER.

A. Frank-Kamenetzky, *Eine neue Methode der Stärkebestimmung in Getreidearten aus der Extraktausbeute. Die Stärkebestimmung im Mais.* Die Resultate der Unterss. lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Der Stärkewert eines Maises steht in direktem Verhältnis zu der unter ganz bestimmten Voraussetzungen ermittelten Extraktausbeute desselben. Aus dieser läßt sich ohne weiteres der gleiche Stärkewert erhalten, wie mit der Diastasemethode. Die Arbeitsweise ist folgende: Man bereitet zunächst eine Diastaselsg. durch wiederholtes Verreiben von 0,2 g Diastase (von E. MERCK, Darmstadt) mit wenigen ccm W. (das W. muß bei 17,5° einen Refraktometerwert von 15,0 aufweisen). Die ganze Flüssigkeitsmenge soll ca. 15—20 ccm betragen. Nun erwärmt man 5 g des fein gemahlten Maises in einem ca. 150 ccm fassenden Becher mit 20—25 ccm W. u. 1 ccm der Diastaselsg. im Wasserbade allmählich auf 70°, läßt 1 Stde. bei dieser Temperatur stehen, erhitzt dann 15—20 Minuten lang das Wasserbad bis zum Sieden. Man kühlt jetzt auf 55° ab, setzt den Rest der Diastaselsg. zu und läßt 3—4 Stdn. stehen, u. zwar so, daß die Temperatur bis auf 60—63° steigt. Der Becherinhalt wird nun auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert, im Filtrat die Extraktausbeute mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer oder durch Best. der D. ermittelt. Die gesuchten Werte sind aus einer vom Vf. aufgestellten Tabelle zu entnehmen. — 2. Aus der Extraktausbeute eines Maises läßt sich ein dem wirklichen Stärkewert sehr nahe liegender Stärke- und Alkoholwert berechnen, in der schon erwähnten Tabelle sind die zusammengehörigen Werte angegeben. — 3. Die Extraktbest. mit dem Eintauchrefraktometer ist ebenso genau und zuverlässig, wie die Ermittlung des Extraktes durch die Best. der D. mit dem Pyknometer. — 4. Die Frage, ob die angegebene Methode auch auf andere Getreidearten übertragen werden kann, bejaht Vf., obwohl er Verss. darüber noch nicht anstellen konnte, doch wird es wohl nicht möglich sein, die für Mais ausgearbeitete Extraktabelle zu benutzen. (Chem.-Ztg.

32. 157—59. 15/2. 175—76. 19/2. Brennereitechnisches Inst. für Bayern. Weihenstephan.)
HEIDUSCHKA.

H. Matthes und O. Hübner, *Über die Zersetzung der Lecithinphosphorsäure bei der Aufbewahrung der Teigwaren.* Auf Grund ihrer weiteren Verss. (vergl. Chem.-Ztg. 30. 250; C. 1906. I. 1511) teilen Vff. die Ansicht von LÜBBIG (Ztschr. f. Unterr. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 153; C. 1905. II. 1127), daß die Best. der alkohollöslichen Phosphorsäure über den Eigehalt von Teigwaren keine brauchbaren Werte gibt. Vor allen Dingen sei der Unters. des Ä., bezw. PAe.-Auszuges Beachtung zu schenken. Auch der Cholesterinrk. kommt nur ein beschränkter Wert zu, da in dem fetten Öl der Cerealien Phytosterin, das die gleichen Rkk. wie Cholesterin gibt, enthalten ist. — Die Best. der *Lecithinphosphorsäure* wird ihren Wert bei Entscheidung der Frage, ob vielleicht verdorbene Eierteigwaren vorliegen, behalten. Vff. empfehlen, diese Waren in guter Verpackung und unter Deklaration des zugesetzten Eigehalts zu verkaufen. Aus den im Original vorhandenen Analysenwerten läßt sich folgendes schließen. Bei langer Aufbewahrung der Teigwaren findet ein Rückgang der alkohollöslichen P_2O_5 statt. Dieser ist am stärksten bei eihaltiger Ware. Bei einer ohne Eizusatz im Laboratorium hergestellten Teigware wurde nach 3 Jahren noch derselbe Lecithin- P_2O_5 -Gehalt ermittelt. Die Ansicht von BEYTHIEN und ATENSTÄDT (Ztschr. f. Unterr. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 681; C. 1907. II. 349), daß Zersetzung der Lecithinphosphorsäure besonders stattfände, wenn mehr als 45 mg-% vorlägen, können Vff. nicht bestätigen. Auch bei weniger Lecithin- P_2O_5 -Gehalt sind Zerss. erheblich. Die Gesamt- P_2O_5 bleibt unverändert. Ein Entweichen der P_2O_5 findet nicht statt. In gerichtlichen Fällen ist die Lecithinphosphorsäurebest. nur mit Vorsicht zur Beantwortung der Frage, wieviel Eier bei Herst. der Eierteigware verwendet worden sind, heranzuziehen. (Chem.-Ztg. 32. 186. 22/2. Jena. Inst. für Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.)
VOLLAND.

Hermann Matthes, *Über Puderkakao.* Wird der Aschengehalt auf wasser- und fettfreie M. berechnet und hiervon der Gehalt an K_2CO_3 abgezogen, so ergibt sich für die Reinasche eine auffallend konstante Zahl von etwa 7,3%; nur wenige Kakaosorten zeigen hierfür höhere oder geringere Werte. Die Berechnung der Reinasche ist notwendig, da nur dann der Aschengehalt eines mit K_2CO_3 aufgeschlossenen Kakaopulvers mit dem eines nicht aufgeschlossenen, bezw. mit einem flüchtigen Aufschließungsmittel behandelten Kakaopulvers vergleichbar ist. Die Unters. von 37 deutschen Kakaopulvern verschiedenster Herkunft ergibt, daß der Wassergehalt von 5 bis über 8% schwankt, so daß es nicht angängig erscheint, hierfür eine höchstzulässige Grenze aufzustellen. Außerdem liegt es auch im Interesse der Fabrikanten selbst, die Kakaopulver so herzustellen, daß sie nicht verderben. Die untersuchten Kakaopulver enthielten sämtlich mehr als den nach BECKURTS (Ztschr. f. Unterr. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 67; C. 1907. I. 287) normalen Gehalt an W. von 5%. Der Ätherextrakt (vgl. S. 664) der 37 Proben und von 2 Proben Kakaogrüs beträgt bei 8 Proben unter 20%, bei 16 Proben 20—25%, bei 8 Proben 25—30% und bei 7 Proben mehr als 30% Butter. Entgegen JUCKENACK (Ztschr. f. Unterr. Nahrsg.- u. Genußmittel 10. 41; C. 1905. II. 712) sieht Vf. in der Herst. fettarmer Kakaopulver keinen Mißbrauch, da die Frage über den Fettgehalt nur eine solche über den Geschmack und die Bekömmlichkeit ist; von einer Verfälschung kann hierbei nicht die Rede sein. Die Rohfaserwerte haben für die Wertbest. der Kakaopulver fast keine Bedeutung mehr (vgl. S. 893), so daß zurzeit nur die mkr. Unters. zum Nachweise der Schalen verbleibt.

(Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 61—66. 29/2. [17/1.] Jena. Inst. für Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) RÜHLE.

E. Feder, *Zur Erkennung von Wasserstoffperoxyd in der Milch*. 5 ccm Milch werden in einem Reagenzrohr mit 5 ccm HCl (D. 1,19) u. einem Tropfen schwacher Formalinlg. gemischt, in ein Bad von etwa 60° eingestellt u. höchstens 3—4 Min. beobachtet. Sind 0,01% H_2O_2 vorhanden, so tritt eine schöne, blauviolette Färbung ein, die bei 0,006% noch deutlich, bei 0,003% nur schwach ist. Von H_2O_2 freie Milch gibt hierbei eine Gelbfärbung. Übersteigt der Gehalt an H_2O_2 nicht 0,06%, so zersetzt sich dieses bald, 0,075% sind noch am folgenden Tage nachzuweisen bei 0,15% und mehr ist H_2O_2 noch nach langer Zeit in der Milch nachweisbar. Die Rk. wird außer durch H_2O_2 auch durch $PtCl_4$, $FeCl_3$, $CuSO_4$ und, was für den Nachweis des H_2O_2 in Milch wichtig ist, auch durch Salpetersäure u. salpetrige S. hervorgerufen. Salpetersäure wirkt indes unter den vorgeschlagenen Bedingungen nicht, sondern ruft erst beim Kochen eine schmutzviolette Färbung hervor; Spuren salpetriger S. lösen indes die Rk. sofort aus (vgl. VOISENET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 1198; C. 1906. I. 90); hierauf ist bei Prüfung gewässerter Milch auf H_2O_2 Rücksicht zu nehmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 234—36. 15/2. Aachen. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Martin Fritzsche, *Die bisherigen Erfahrungen und Urteile über die Polenske'sche Zahl und ein Beitrag zur Kenntnis derselben bei holländischer Versandbutter*. Es werden alle über das POLENSKESCHE Verf. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 20. 545; Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 7. 273; C. 1904. I. 905) erschienenen Arbeiten eingehend besprochen und die sich hieraus ergebenden Erfahrungen und Beobachtungen diskutiert. Vf. selbst hat beobachtet, daß nur Bimsstein von solcher Größe und in solcher Menge, daß ein ganz regelmäßiges Sieden stattfindet, geeignet ist, u. empfiehlt, hiervon 0,5 g von der Korngröße 1 mm im Durchmesser zu nehmen. Die von KÜHN (S. 558) gemachte Beobachtung kann Vf. bestätigen; werden nur engmaschige Drahtnetze (Maschenweite 0,5 mm) aus Kupfer oder Messing und Bimsstein in angegebener Größe und Menge verwendet, und wird im übrigen genau nach POLENSKES VORSCHRIFT (l. c.) gearbeitet, so müssen in jedem Falle gut übereinstimmende Werte erhalten werden.

Vf. zeigt dann an 355 Proben Versandbutter aus allen Provinzen Hollands, mit Ausnahme von Limburg und Seeland, daß für holländische Versandbutter die Grenzen tiefer gesteckt werden müssen, als sie im Durchschnitt nach POLENSKE liegen. Von den 355 POLENSKESCHEN Zahlen holländischer Versandbutter sind 22% normale, 19% höhere und 59% niedrigere Werte; etwa $\frac{3}{5}$ aller gefundenen Werte liegen also unter den normalen Durchschnittswerten (Tabelle B 2, l. c.), keiner überschreitet die höchst zulässige Grenze (Tabelle B 3, l. c.). Die meisten der unter den normalen POLENSKESCHEN Werten liegenden Zahlen werden im Sommerhalbjahr, die höher liegenden im Winterhalbjahr gefunden. Die niedrigsten POLENSKESCHEN Zahlen treten im März—April, die höchsten im Oktober u. Februar auf. Eine Beeinflussung der chemischen Befunde durch Cocoskuchen- oder Rübenfütterung trat bei holländischer Butter nie zutage. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 193—233. 15/2. [17/1.] Cleve. Staatl. Chem. Unters.-Amt für die Auslandfleischschau.) RÜHLE.

T. R. Hodgson, *Ein Verfahren zum Nachweise von Cocosnussfett in Butter*. (Chem. News 96. 297. 20/12. 1907. Birmingham. Analyt. Abt. der Univ. — C. 1908. I. 416.) RÜHLE.

Lauri Kr. Relander, *Kann man mit Präcipitinreaktionen Samen von verschiedenen Pflanzenarten und Abarten voneinander unterscheiden?* (Vorläufige Mitteilung.) Aus den Verss. von BERTARELLI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 11. 8; C. 1903. II. 1196) geht hervor, daß die Eiweißstoffe der Hülsenfrüchte durch die biologische Präcipitinrk. differenziert werden können. Vom Vf. mit 2 Wicken- und 8 Gerstenabarten ausgeführte Unterss. lassen ebenfalls ersehen, daß diese Pflanzenarten sich spezifisch verhalten, und daß daher mittels der Präcipitinrk. eine Unterscheidung der Samen von verschiedenen Pflanzen und Abarten auf diesem Wege möglich ist. Die Rkk. sind von praktischer Bedeutung für die Samenkontrolle und Pflanzenveredelung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 518—22. Helsingfors. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Francis Gano Benedict u. Victor Caryl Myers, *Die Bestimmung von Kreatin und Kreatinin.* Zwecks rascher Umwandlung von Kreatin in Kreatinin empfehlen Vf., die mit HCl versetzte Kreatinlsg. bei 117° im Autoklaven 15 Minuten lang zu erhitzen. Diese Methode ist auch zur Darst. von größeren Mengen Kreatinin geeignet. Zur Konservierung des Harns empfiehlt sich eine Chloroformthymollsg. 1:10, und zwar 5 ccm auf 1000 ccm Harn, jedoch raten Vf., zur Vermeidung von Verlusten die Kreatininbestat. sofort auszuführen. (Amer. Journ. Physiol. 18. 397 bis 405. 1/5. 1907. WESLEYAN-UNIV. Chem. Lab.)
BRAHM.

A. G. Green, A. Yeoman, J. R. Jones, F. G. C. Stephens u. G. A. Haley, *Untersuchung von Farbstoffen auf der pflanzlichen Faser.* Es wurde untersucht, wie sich die verschiedenen Farbstoffe gegenüber den zu ihrem Nachweis gebräuchlichen Reagenzien (NH₃, NaOH, Ameisensäure, HCl, Seifenlsg., Tanninlsg., Chlorkalklsg., Hydrosulfit, Persulfat, SnCl₂) verhalten, wenn die Farbstoffe auf der Pflanzenfaser, insbesondere auf *Baumwolle* fixiert sind. Die Prinzipien, auf Grund deren GREEN, YEOMAN und JONES (Moniteur scient. [4] 20. 181; C. 1906. I. 1119) eine Methode zum Nachweis der auf der tierischen Faser fixierten Farbstoffe ausarbeiteten, ohne weiteres auch auf die Unters. der auf *Baumwolle* fixierten Farbstoffe zu übertragen, erwies sich als unmöglich. — Bei Ggw. von Tannin ist es erforderlich, dies durch Kochen mit NaOH-Lsg., die mit NaCl gesättigt ist, zunächst zu entfernen; alsdann kann man den basischen Farbstoff durch Kochen mit verd. Essigsäure oder Ameisensäure abziehen. In manchen Fällen empfiehlt es sich, den Farbstoff auf Wolle zu übertragen u. alsdann auf dieser der Einw. von Hydrosulfit u. Persulfat zu unterwerfen. Zur Reduktion von Azofarbstoffen hat sich Hydrosulfit X als geeignet erwiesen; ein Prod., das durch Hinzufügen kleiner Mengen Anthrachinon zu Hydrosulfit NF bereitet wird. Zum Nachweis von Schwefelfarben wurde in Ermangelung eines besseren Reagens SnCl₂ benutzt. — Bezüglich der Einzelheiten des Verf. und der den Hauptteil der Abhandlung bildenden Tabellen muß auf das Original verwiesen werden. (Moniteur scient. [4] 22. I. 23—32. Januar; Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 73—81.)
HENLE.

Urbain J. Thuau, *Die internationale Gerbstoffanalyse.* Auf Grund vergleichen der Verss. nach dem alten Filterglocken- und dem neuen Schüttelverfahren, ausgeführt mit verschiedenen Gerbrohstoffen (Eiche, Fichte, Sumach, Myrobalanen) u. Gerbextrakten (von Kastanie, Eiche, Myrobalanen u. Quebracho), berechnet Vf. für jedes dieser Gerbmateriale Koeffizienten, welche, für den praktischen Gebrauch genau genug, gestatten, aus den Ergebnissen des einen Verf. die des anderen zu berechnen. (La Halle aux Cuirs 1908. 100; Collegium 1908. 82—84. 7/3.)
RÜHLE.

C. Focke, *Weiteres zur physiologischen Prüfung der Digitalisblätter.* Die früher

(Arch. der Pharm. 241. 669; C. 1904. I. 320) vom Vf. aufgestellte Forderung, daß die Versuchstiere frisch gefangen sein müssen, kann aufgegeben werden, dafür muß aber die Reaktionsfähigkeit der Frösche durch Regulierung der Temperaturverhältnisse im Aufbewahrungsraum und Untersuchungsraum, bezw. auf dem Untersuchungstisch zuvor richtig eingestellt werden. Man ermittelt zunächst mit einer Testprobe von normalem Wert (etwas über 5,0) das Temperaturoptimum, d. i. diejenige Temperatur, bei der an dem betreffenden Tage die Tiere in dem Tempo reagieren, daß der Normalwert erhalten wird. Diese Feststellung wird durch die Beobachtung der Pulsfrequenz der Tiere erleichtert; etwa 48—60 Schläge in der Minute sind das Richtige, und nur bei schwüler Sommerluft sind die Zahlen etwas anders. So lange die gleiche Witterung andauert, braucht man nur jeden Tag das gleiche Temperaturoptimum im Untersuchungsraum herzustellen. (Arch. der Pharm. 245. 646—56. 18/1. Düsseldorf.)
DÜSTERBEHN.

Albert Fernau, *Zur Eisenbestimmung in Extract. und Tinct. malat. ferri nach Pharm. Austr. VIII.* Arbeitet man nach dem Wortlaut der Pharm. VIII, so werden zu hohe und untereinander stark abweichende Fe-Werte erhalten. Vf. schlägt folgende Arbeitsweise vor: 1 g Extrakt oder 6 g Tinktur werden verascht, die Asche auf dem Wasserbade in ca. 6 g konz. HCl gel., der Lsg. 2 g KJ zugesetzt u. dann in der gewöhnlichen Weise titriert. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 57. 1/2.)
HEIDUSCHKA.

Carl G. Schwalbe, *Bestimmung des Trockengehalts von Cellulosematerialien.* Vf. beschreibt einen dem THÖRNERschen App. zur H₂O-Best. in Nahrungsmitteln (vergl. S. 767) ähnlichen App. (s. Fig. 35). Die Trockengehaltsbest. von *Zellstoffpappen* wird folgendermaßen rasch ausgeführt. 50, resp. 100 g der Pappe werden in Stücke zerrissen (nicht geschnitten), in einen 2 l fassenden, innen verzinneten Kupferkessel mit Retortenhelm gebracht und mit ca. 1,5—2 l Petroleum erhitzt. Der Retortenhelm ist zur Röhre verjüngt, die das Destillat in eine Meßröhre befördert. Nur der enge, ca. 25 ccm fassende Teil der Meßröhre ist mit Teilung versehen, der obere Raum hat ca. 200 ccm Fassungsraum. Die Röhre ist in einen Standzylinder mit Kühlwasser eingesenkt. Das Anheizen dauert 10—15 Min., das Destillieren, das bis zur völligen Durchsichtigkeit des Destillats fortgesetzt wird, 10 Min. Die völlige Klärung der Fl. erfordert ca. 3—4 Stunden. Die sich leicht bildenden u. im Kühlrohr adhärenen Schlieren von H₂O u. KW-stoff lassen sich durch peinlichste Befreiung der Gefäßwandungen von jeder Spur Fett verhüten. — Verwendung von Toluol-Benzolgemischen (Kp. ca. 105°) ergab keine brauchbaren Resultate. Der App. ist von EHRHARDT & METZGER Nachf., Darmstadt, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 400—2. 28/2. [8/2.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie d. techn. Hochsch.)
VOLLAND.



Fig. 35.

F. Willy Hinrichsen und Erich Kedesdy, *Untersuchungen über Eisengallustinten.* IX. Mitteilung. *Über die Haltbarkeit von Eisengallustinten.* 6 Tintenproben der Klasse I, die bereits 1904 auf ihren Gerb- u. Gallussäuregehalt untersucht worden waren (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß Lichterfelde West 24. 278; C. 1907. I. 849), zeigten nach dreijährigem Stehen eine beträchtliche Verringerung ihres Gehaltes daran, während der Eisengehalt unverändert geblieben war. Der

Gehalt an den SS. betrug 1904: 33,4—50,5 g, 1907: 20,9—42,1 g in 1 l, und der Eisengehalt 1904: 3,9—7,6 g, 1907: 3,9—7,7 g in 1 l. Aus dem Grunde wurden die entstandenen Krusten nach dem Auswaschen mit W. u. A. u. dem Ausziehen mit verd. alkoh. HCl analysiert. Sie hinterließen beim Verbrennen so gut wie keine Asche, gaben nur sehr schwache Rk. auf Gerbsäure, lösten sich in KOH u. waren aus der Lsg. mit HCl wieder fällbar. Demnach bestehen die Krusten anscheinend aus SS. unbekannter Konstitution, die durch Kondensation u. Oxydation von Gerb- u. Gallussäure entstehen. Es scheint, als ob in Glasflaschen aufbewahrte Tinten mehr Krusten absetzen als in Tonkrügen aufbewahrte. (Vgl. S. 990.) (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 317—21. Abt. 5 [allgem. Chemie].)

RÜHLE.

C. Bartsch, *Neutralisierte Pergamentpapiere*. Die Neutralisation von Pergamentpapieren ist wenigstens für alle diejenigen Verwendungszwecke wünschenswert, bei denen sie der Erwärmung ausgesetzt sind. (Vgl. S. 992.) (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 303—7. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].)

RÜHLE.

H. Lemaitre, *Nitroglycerin, Analyse der Rückstandsäuren*. Vorschriften zur Best. von Sulfaten (Fe, Al, Ca, Mg, Pb), SiO_2 , H_2SO_4 , Nitrosulfosäure, Nitrosylschwefelsäure u. Nitrierungsprodd. (Moniteur scient. [4] 21. [2] 809—11. Dez. 1907.)

HÖHN.

Julius Tóth, *Beiträge zur Bestimmung der organischen flüchtigen Säuren des Tabaks*. Bei der Dest. von angesäuertem Tabakmehl (10 g mit 1 g Weinsäure) verschiedener Herkunft mit Wasserdampf wurden keine sauren, sondern alkal. Destillate erhalten, in denen zum Teil NH_3 nachweisbar war; diese alkal. Rk. ist also offenbar auf Zersetzungsprodd. zurückzuführen, u. es ist nicht möglich, die flüchtigen organischen SS. mittels Wasserdampfdest. zu bestimmen. Wurde Tabakmehl (Virginia) ohne Zusatz von S. mit Wasserdampf destilliert, so fand sich im Destillat Nicotin u. NH_3 . Wurde Tabak verschiedener Herkunft mit H_2SO_4 angesäuert, so konnten saure Destillate erhalten werden, in einem Falle war Essigsäure qualitativ nachweisbar, doch waren die gefundenen Mengen flüchtiger SS. bei Verwendung größerer Mengen (20 g) Tabak viel zu gering, u. bei kleineren Mengen (1 g) Tabak viel zu hoch. Infolge dieser und bereits früher (Chem.-Ztg. 31. 374; C. 1907. I. 1465) festgestellter Unregelmäßigkeiten hat Vf. festgestellt, daß destilliertes W. als Dampfquelle benutzt werden muß, da gewöhnliches W. schwach saure Destillate gibt, u. daß sich als Indicator am besten Phenolphthalein eignet; weitere Versuche ergaben, daß sich Äpfelsäure, Zitronensäure u. Oxalsäure durch Einw. von Wasserdampf zersetzen u. saure Destillate geben. Infolgedessen trennt Vf. die flüchtigen SS. von den nichtflüchtigen durch Eindampfen der mit Ä. ausgezogenen organischen SS. mit W. auf dem Wasserbade, wobei sich nur die Oxalsäure zersetzt, während Bernstein-, Wein-, Citronen- u. Äpfelsäure unverändert bleiben. Es wird wie folgt verfahren: 3 g getrocknetes Tabakmehl wird mit 3 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5) befeuchtet, so viel Gips zugesetzt, daß die M. trocken erscheint, u. 48 Stunden mit 150 ccm wasserfreiem Ä. ausgezogen. 50 ccm der äther. Lsg. werden dann nach Zusatz von 20—40 ccm W. mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge und Phenolphthalein titriert und die Oxalsäure wie üblich bestimmt. In anderen 50 ccm wird der Ä. verjagt u. nach Zugabe von je 50 ccm destilliertem W. dreimal auf dem Wasserbade eingedampft. Dann wird der Rückstand mit wenig W. aufgenommen u. titriert. Der Unterschied beider Titrations gibt nach Abzug der Oxalsäure die Menge der flüchtigen organischen SS. an. (Chem.-Ztg. 32. 242—44. 7/3. Budapest. Lab. d. Kgl. Ungar. Tabakfabrik.)

RÜHLE.

Technische Chemie.

H. Burchartz, Belgische Zemente. Tabellarische Zusammenstellung u. graphische Darst. der Ergebnisse der Unters. von 50 Zementen auf Mahlfeinheit und Normenfestigkeit, Litergewicht und D., Glühverlust, Wasseranspruch für die Normalkonsistenz u. auf die Abbindeverhältnisse u. die Raumbeständigkeit. Die chemische Zus. der Zemente, bezogen auf den wasser- u. kohlendäurefreien Zustand, schwankte innerhalb folgender Grenzen (vgl. für deutsche Portlandzemente BURCHARTZ, Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 62; C. 1907. II. 855):

Glühverlust	2,37—17,00%		MgO	0,12—2,26%
Unlösliches	1,0 —16,01%		SO ₂	0,79—2,89%
SiO ₂	18,94—27,17%		Sulfidschwefel	0,0 —2,86%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	3,13—14,01%		Rest (Alkalien)	0,87—5,38%
CaO	49,40—63,91%			

Die Frage, ob die untersuchten belgischen Zemente aus künstlichen Gemengen der Rohstoffe erbrannt oder sogenannte Naturzemente waren, ließ sich weder durch die physikalische, noch durch die chemische Unters. entscheiden; höchstens könnte das Nichtbestehen der beschleunigten Raumbeständigkeits-(Koch-)probe, das bei 24 Zementen eintrat, auf die Erzeugung als Naturzement hinweisen. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 277—89. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

F. Willy Hinrichsen, Zur Kenntnis des Einflusses von Koksasche auf den Rostangriff von Eisen. Zur Unters. standen zwei als „Lokomotivlösch“ (I) u. als „Koksasche“ (II) bezeichnete Proben. Anhaltspunkte für eine schädliche Wirkung solcher Aschen auf Eisen ergeben sich aus der *Best. des Sulfidschwefels*. Diese wurde nach einem von Frank vorgeschlagenen Verf. wie folgt ausgeführt: Der H₂S wird in einem kleinen Glasapp., dessen Ausführung eine Abbildung erläutert, durch HCl ausgetrieben, in der Zehnkugelhöhle des App. durch Bromsalzsäure (13 ccm Br in 1 l HCl der D. 1,12) oxydiert und die H₂SO₄ als BaSO₄ gefällt und gewogen. Da indes das stets vorhandene Fe₂O₃ hierbei FeCl₃ bildet, das einen Teil des H₂S bereits oxydiert, so muß durch Zusatz eines Reduktionsmittels, als welches sich SnCl₂ (10 ccm einer 20% ig. Lsg.) am geeignetsten erwiesen hat, diese Nebenwrkg. aufgehoben werden. Hiernach ergab Probe I einen Gehalt an Sulfidschwefel von im Mittel 0,41% u. Probe II von 0,21%. Durch geeignete Verss. wurde ferner dargetan, daß beide Aschen im feuchten Zustande die Zerstörung von Fe durch Rost beschleunigen, und zwar wirkt Probe I etwa doppelt so stark als Probe II. Werden aber beide Proben mit Zement verarbeitet, so ist ihre Wrkg. auf Fe aufgehoben oder wenigstens erheblich vermindert. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 321—24. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

E. Heyn und O. Bauer, Zur Metallographie des Roheisens. Im Anschluß an frühere Unterss. (Ztschr. f. Elektrochem. 1904. 491; Stahl u. Eisen 26. 1295; C. 1904. II. 759; 1907. I. 311) wurden Verss. darüber angestellt, bei welcher Temperatur die Graphitbildung im Roheisen einsetzt, und über die Geschwindigkeit, mit der sich die Graphitbildung bei weiter sinkender Temperatur vollzieht, also mit anderen Worten über die Temperatur, bei der der Zustand der Unterkühlung aufgehoben zu werden beginnt. Zu diesem Zwecke wurde eine fl. Eisenkohlenstofflegierung langsam abgekühlt und andere gleich zusammengesetzte Legierungen bei

bestimmten Temperaturen in W. abgeschreckt, worauf die Graphitgehalte aller dieser Proben analytisch ermittelt wurden. Es zeigt sich, daß in Eisenlegierungen mit 1,2—4,25% Si und 2,7—3,12% Gesamtkohlenstoff Graphit erst unterhalb der Erstarrungstemperatur, und zwar etwa 40° darunter, sich ausscheidet, und diese Ausscheidung bei etwa 900° fast völlig aufhört. Durch nachträgliches Glühen ändert sich in Si-ärmeren Legierungen die Graphitmenge nicht merkbar, steigt dagegen in Si-reichen etwas. Bezüglich der Strukturbeobachtungen sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen 27. 1565—71. 30/10. u. 1621—25. 6/11. 1907. Groß-Lichterfelde.)
ETZOLD.

O. Thallner, *Qualitative Arbeit in der Stahlerzeugung und elektrisches Schmelzverfahren*. Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen der Wirtschaftlichkeit der Hüttenprozesse und der Qualität der mit ihnen erzeugten Prodd., wobei die Verunreinigungen eingehende Berücksichtigung finden. Dem elektrischen Schmelzverf. wird ein sehr günstiges Prognostikon gestellt, doch wird vor dem Optimismus gewarnt, daß damit qualitativ günstige Resultate ohne entsprechenden Aufwand an Arbeit und Selbstkosten erzielt werden könnten. (Stahl u. Eisen 27. 1677—86. 1721—28. Bismarckshütte O.-S.)
ETZOLD.

Allerton S. Cushman, *Die Korrosion von Stahl*. Vf. gibt vom elektrochemischen Standpunkt eine Theorie des *Rostens von Eisen* und erörtert die Gesichtspunkte, welche sich daraus für eine Verbesserung der Qualität des Eisens ergeben. (Journ. Franklin Inst. 165. 111—20. Febr. 1908. [21/11.* 1907.]) GROSCHUFF.

L. Hoffmann, *Das chinesische Holzöl*. Vf. beschreibt die Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung des Öles. Der Ölgehalt der unreifen Nüsse des Wood-oil-Baumes beträgt ca. 5—6%. Die Ausbeute des Öles ist von dem Alter der Nüsse abhängig; gute Ware ergibt im Mittel 40—45%. Die nicht zu fein gemahlene Frucht läßt sich außerordentlich leicht extrahieren. In China stellt man ein kalt gepreßtes, helles Öl für den Export, und durch Erwärmen des fertigen Prod. ein ganz schwarzes, dickfl. Öl für den einheimischen Bedarf her. Das extrahierte Öl ist fast wasserhell, leicht gelblich im Stich und unterscheidet sich vorteilhaft von dem chinesischen gepreßten Öl, welches fast immer mit billigeren Ölen, meistens mit dem Öl aus den Kernen *des vegetabilischen Talgsamens* vermischt wird. Hinsichtlich Haltbarkeit u. Festigkeit des Anstriches kann gekochtes Leinöl gar nicht mit chinesischem Holzöl verglichen werden, es ist ein wirklicher Lack, der verhältnismäßig billig hergestellt werden kann. Die Rückstände der Holzölfabrikation sind ein hervorragendes Düngemittel, sie haben außerdem die Eigenschaft, alle Insekten, welche sich an den Wurzeln der Pflanzen nähren, unbedingt abzutöten. (Seifensieder-Ztg. 35. 169—70. 19/2. Shanghai.)
HEIDUSCHKA.

B. Wuth, *Über Hydrosulfite und deren Anwendung in Bleicherei, Färberei und Druckerei*. Übersicht über Geschichte, wissenschaftliche Bearbeitung und Technik der Hydrosulfite. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 381—88. 1/12. 1907.)
HÖHN.

von Kapff, *Die Schädigung der Wolle durch das Färben*. Aus den vielen u. umfangreichen Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Wolle durch das *Vorbeizen* mit Chromkalium u. nachheriges Färben, noch mehr aber durch Färben mit Nachchromierungsfarbstoffen ganz wesentlich — besonders in der Tragfähigkeit — geschwächt wird, während dies beim Färben mit *Küpenfarbstoffen* nicht der Fall ist. Vf. kommt an der Hand statistischer Zahlen zu dem Ergebnis, daß in Deutschland allein ein Verlust von ca. 250—500 Millionen Mk. jährlich durch dieses Minder-

wertigwerden der Wolle entsteht, der durch allgemeinere Verwendung von Küpenfarbstoffen erspart bleiben könnte. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Färber-Ztg. 19. 49—52. 15/2. 69—74. 1/3. Aachen.) VOLLAND.

W. Minajew, *Mikroskopische Untersuchungen von gefärbten Fasern des Glanzstoffs*. Die ausführlichen Unterss. des Vfs. beschäftigen sich mit der Aufklärung des Einflusses, den die Abwesenheit der Bestandteile der Baumwollfaser bei der künstlichen Cellulosefaser ausübt und weiterhin — durch die Vergleichsmethode — mit der Beurteilung der Rolle der inneren Struktur der Baumwollfaser bei den Färbungsprozessen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 63—66. 15/2. 81—83. 1/3. Kiew. Lab. f. chem. Technol. der Farbstoffe u. Gespinnstfasern des Polytechn. Inst. Kaiser ALEXANDER II.) VOLLAND.

Francis J.-G. Beltzer, *Der gegenwärtige Stand der Industrie der künstlichen Seide*. Die Arbeit gibt einen Überblick über die verschiedenen Prozesse, welche bei der B. u. Herst. von Viscoseseide in Betracht kommen, u. behandelt insbesondere das von ESCHALIER erfundene Verf., künstliche Seide durch Behandlung mit Formaldehyd widerstandsfähig gegen W. zu machen. Anschließend werden verschiedene Arten von künstlicher Seide besprochen, die noch keine industrielle Beachtung gefunden haben. (Moniteur scient. [4] 22. I. 5—22. Januar.) HENLE.

Wm. L. Dudley, *Der Einfluß des Kohlendampfes auf die Korrosion schmiedeeiserner, in der Erde befindlicher Röhren*. Aus Verss. des Vf. geht hervor, daß die Korrosion schmiedeeiserner, in der Erde befindlicher Rohrleitungen dem Cl-Gehalte der Erde entspricht, und daß wahrscheinlich auch die Ggw. von Nitraten die Korrosion stark befördert. Durch die Ggw. von Kohlendampf wird die Korrosion unter sonst gleichen Bedingungen sehr stark verlangsamt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 247—50. Febr. Nashville, Tenn. Vanderbilt Univ.) ALEXANDER.

Patente.

Kl. 10a. Nr. 196803 vom 14/12. 1905. [21/3. 1908].

Bernhard Kittler, Memel, *Verfahren nebst Einrichtung zur Erzeugung von Gas und Koks aus Torfbriketts unter Gewinnung der Nebenerzeugnisse in Retorten*. Um bei der Bedienung dieser Retorten, die in bekannter Weise aus einem gemeinsamen Vorraum, vor welchem ein Füllraum mit wechselweise sich schließenden u. öffnenden, luftdicht abschließenden Schiebern liegt, gespeist werden, Gasverluste zu vermeiden, wird das Gas und die Luft, die beim Öffnen der Schieber in den Füllraum eindringen, mittels einer Luftpumpe oder einer sonstigen Saugvorrichtung abgesaugt, bevor einer der beiden Schieber des Füllraums geöffnet wird. Dazu können die den Füllraum abschließenden Schieber in ihrer Größe zu den durch sie zu verschließenden Öffnungen so bemessen sein und durch eine geeignete Vorrichtung, z. B. ein gemeinsames Hebelwerk o. dgl., so bewegt werden, daß stets der eine Schieber bereits vollständig geschlossen ist, bevor der andere sich öffnet. Der aus den Torfbriketts gewonnene und kontinuierlich abgeführte Torfkoks ist steinhart und kann mit Erfolg als Ersatz für Anthracitkohle benutzt werden.

Kl. 12i. Nr. 196113 vom 17/6. 1906. [9/3. 1908].

Frederick Henry Loring, London, *Vorrichtung zur Erzeugung eines gas-*

förmigen Bleich- und Sterilisierungsmittels durch Einwirkung eines elektrischen Lichtbogens auf Luft. Diese Vorrichtung zur Erzeugung eines gasförmigen Bleich- u. Sterilisierungsmittels durch Einw. eines elektrischen Lichtbogens auf Luft, wobei durch hin und her gehende Elektroden intermittierende Lichtbogen erzeugt werden, durch welche die Luft mittels einer Luftpumpe hindurchgeführt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtbogen in der Pumpenkammer selbst erzeugt werden, und daß die Bewegung der Elektroden gegeneinander durch den Pumpenkolben bewirkt wird, so daß also nur eine Bewegungsrichtung erforderlich ist, und eine direkte Verb. zwischen den Bogen und der Außenluft vermieden wird. Im besonderen Falle können die Lichtbogen zwischen einer hin und her gehenden Elektrode und einer Anzahl feststehender Elektroden gebildet werden; diese Endelektroden, d. h. Elektroden, die direkt mit einer Elektrizitätsquelle verbunden sind, treten in den Pumpenzylinder ein und sind so angeordnet, daß sie periodisch kurzgeschlossen werden können, um mittels der Gegenelektrode, die von dem Kolben getragen wird, aber vorteilhaft von ihm isoliert ist, einen oder mehrere Lichtbogen zu erzeugen. Die Kolbenbewegung veranlaßt also nicht nur die Bewegung der Luft durch die Vorrichtung hindurch, sondern bewirkt auch ein Ausziehen des oder der Lichtbogen, die zwischen den gegenüberstehenden Elektroden sich bilden. Dabei können die Endelektroden die Gestalt von Rohren haben, so daß sie als Zuführungsleitungen für die zu behandelnde Luft dienen.

Kl. 121. Nr. 196114 vom 20/6. 1906. [9/3. 1908].

A. Gorboff und Vladimir Mitkevitch, St. Petersburg, Ofen zur Erzeugung von Stickstoffoxyden aus Luft im elektrischen Lichtbogen mit von außen gekühlter Lichtbogenkammer und an diese anschließender Kühlschlange. Um die Abkühlung der im Lichtbogen gebildeten Stickoxyde möglichst schnell u. in vorteilhafter Weise zu erreichen, geht bei dieser Vorrichtung einerseits die mit gewisser Geschwindigkeit eingblasene Luft durch eine von außen gekühlte Kammer von verhältnismäßig kleinen Dimensionen, die vom Lichtbogen möglichst vollständig ausgefüllt wird, andererseits gehen die Prodd. des Ofens nach ihrem Austritt aus der Kammer mit großer Geschwindigkeit durch eine sich unmittelbar an die erwähnte Kammer anschließende Kühlschlange, wo sie schnell auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt werden. Zu dem Zweck ist die unmittelbar mit der Kühlschlange in Verb. stehende Decke der Lichtbogenkammer über dem Lichtbogen zu einem nach der Einmündung der Kühlschlange sich verzweigenden Kanal ausgebildet, welcher von dem durch den eingeführten Luftstrom nach oben geblasenen Lichtbogen vollkommen ausgefüllt werden kann, so daß einerseits die gesamte, den App. passierende Luft der Einw. des Lichtbogens unterliegen muß, andererseits die Reaktionsprodukte sofort nach Passieren des Lichtbogens der Einw. der Kühlvorrichtung unterliegen, ohne nochmals mit dem Lichtbogen in Berührung zu kommen. Diese Ausbildung des Ofens hat den Vorteil, daß das Volumen der durch den Ofen hindurchgeblasenen Luft bedeutend verringert und den tatsächlich bestehenden Bedürfnissen angepaßt wird, so daß der prozentuale Gehalt an Stickstoffoxyden in den aus dem Ofen tretenden Gasen ganz erheblich erhöht wird.

Kl. 121. Nr. 196323 vom 3/6. 1906. [11/3. 1908].

Wilh. Borchers und Erich Beck, Aachen, Verfahren zur Darstellung von Nitriden aus Metalloxyden oder Metallsalzen mit Hilfe von Luftstickstoff. Dieses Verf. arbeitet in analoger Weise wie die Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Quecksilberkathoden, bzw. Kathoden aus geschmolzenen Schwermetallen, wozu im Elektrolyseur das Kathodenmetall mit Alkalimetall beladen (legiert), im Zersetzungsraum davon befreit u. von dort wieder zur Aufnahme von neuen Mengen

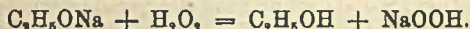
Alkalimetall in den Elektrolyseur zurückkehrt. Hier wird das nitridbildende Metall, z. B. *Magnesium*, aus einer elektrolytisch gebildeten Metallegierung, z. B. *Zinn-Magnesium*, in einem besonderen Raume durch die Einw. von Stickstoff auf dieselbe als Nitrid (*Magnesiumnitrid*) entnommen, worauf die an Nitridmetall (Mg) verarmte Legierung (Sn-Mg) in den Elektrolyseur zurückkehrt, um dort als Kathode von neuem elektrolytisch abgeschiedenes Nitridmetall (*Magnesium*) aufzunehmen. Dieser Kreislauf wird am zweckmäßigsten durch den Strom des in die geschmolzene Legierung im Nitridbildungsraum eingeblasenen Stickstoffs unter Benutzung einer Zirkulationswand erzielt. — Hat sich eine hinreichende Menge von *Magnesiumnitrid* an der Oberfläche des Metallbades angesammelt, so ist es am zweckmäßigsten, dasselbe abzuschöpfen u. in einem besonderen Gefäße in Ammoniumverb. umzusetzen. Das geschieht entweder durch Eintragen des Nitrids in W. oder durch Behandlung desselben mit Wasserdampf, und kann in letzterem Falle die Wasserdampfzufuhr so bemessen werden, daß *wasserfreies Ammoniak* und *wasserfreies Magnesiumoxyd* entstehen, während im ersteren Falle aber auch *Magnesiumhydroxyd* gebildet wird neben den Ammoniumverb. Sowohl *Magnesiumhydroxyd* wie das *Magnesiumoxyd* werden nun scharf getrocknet und geglüht, um etwa vorhandenes Hydratwasser auszutreiben, und wandern dann wieder in den Elektrolysierapp. zurück.

Kl. 121. Nr. 196369 vom 10/10. 1906. [11/3. 1908].

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Perhydratbasen und ihren Salzen*. Die Darst. der bisher unbekanntenen Perhydratbasen beruht auf der Beobachtung, daß sich die *Perhydrate der Alkalien wie der alkalischen Erden* von der allgemeinen Formel $XOOH$ — wobei X ein Alkali oder ein alkal. Erdalkalimetall vorstellt — bilden, wenn man die *Alkoholate* der betreffenden Alkalien, bzw. Erdalkalien mit *Wasserstoffsperoxyd* behandelt:



Statt des fertigen Alkoholats, z. B. des Natriumalkoholats, kann man übrigens auch Ätznatrium, in A. gel., anwenden. Das entstandene *Natriumperhydrat*, welches in A. unl. ist, scheidet sich daraus in quantitativer Ausbeute ab:



Die Perhydrate stellen starke Basen vor u. bilden dementsprechend allgemein Salze, welche in üblicher Weise dargestellt werden. So geschieht z. B. die Überführung des Natriumperhydrats in das *kohlensaure Salz* so, daß man das abgekühlte Natriumperhydrat mit Kohlensäure sättigt, zweckmäßig mit fester Kohlensäure behandelt. Die Analyse der so erhaltenen Verb. zeigt die glatte B. von NaHCO_3 an: $\text{NaOOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$. — Mit dem von TAFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2297) aus Natriumsperoxyd u. a. dargestelltem Natriylhydrat, NaOOH , ist das vorliegende nicht identisch (vgl. a. a. O. S. 2300). Die neuen Prodd. sollen zu Bleicherei- und therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 121. Nr. 196370 vom 19/4. 1907. [12/3. 1908].

Joseph Arndts, Paderborn, *Verfahren zur Haltbarmachung von Wasserstoffsperoxydlösungen*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Körper aus der *Klasse der Gerbsäuren*, sowie *Pyrogallussäure* und *Gallussäure*, die bekanntlich die Eigenschaft haben, namentlich bei Ggw. von Alkalien größere Mengen von Sauerstoff zu absorbieren, imstande sind, der Neigung des Wasserstoffsperoxyds, Sauerstoff abzuspalten, entgegenzuwirken. Dabei wurde festgestellt, daß schon ein geringer Zusatz dieser Körper zu Wasserstoffsperoxydlsgg. die Zers. des Wasserstoffsperoxyds wesentlich aufhält. So zeigt z. B. 3 $\frac{1}{2}$ ig. Wasserstoffsperoxyd, dem ge-

ringe Mengen Tannin oder Ratanhiagerbsäure zugesetzt wurden, nach 6 Monaten noch keinerlei Zers.

Kl. 12i. Nr. 196371 vom 16/6. 1907. [12/3. 1908].

Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei, Sachsenburg-Heldrungen, Thüringen, Ofen zum Verbrennen, bezw. Schmelzen von Schwefel und sich ähnlich verhaltendem Material. Dieser Ofen zum Verbrennen, bezw. Schmelzen von Schwefel und sich ähnlich verhaltendem Material ist dadurch gekennzeichnet, daß in beliebiger Anzahl angeordnete, erforderlichenfalls gekühlte Nachfüllöffnungen mit derart tief bis in den unteren Teil des Ofens sich erstreckenden Rohransätzen versehen sind, daß im unteren Teile der Rohransätze eine das nachgefüllte Material von dem Ofeninhalt trennende Schicht von geschmolzenem Material erhalten werden kann. Dabei ragt das untere offene Ende des zum Nachfüllen dienenden Rohransatzes in einen offenen, zweckmäßig in einiger Entfernung vom Boden des Ofens angeordneten Behälter hinein, eine Art Flüssigkeitsverschluß bildend. Auch können die Nachfüllöffnungen oder die Rohransätze mit einer Druckgasleitung in Verb. stehen, um mit Hilfe eines geeigneten Druckgases das Einströmen des schmelzenden Materials in den im Ofen befindlichen Behälter und von dort in den Ofen selber zu unterstützen. Durch diese Einrichtung der Einfüllschächte soll ein Zusammenbacken des Materials in demselben u. damit Verstopfen der schleusenartig wirkenden Verschlußvorrichtungen vermieden werden.

Kl. 12i. Nr. 196604 vom 4/9. 1904. [21/3. 1908].

Société anonyme métallurgique, Procédés de Laval, Brüssel, Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus schwefliger Säure mittels Kohlenoxyd. Schwefel läßt sich bekanntlich aus schwefliger S. durch Einw. von Kohlenoxyd in der Wärme herstellen, doch war es bisher nicht möglich, die betreffenden Gase in genügender Mischung aufeinander einwirken zu lassen. Diese innige Mischung soll nun mit Hilfe eines rotierenden Stromes von Kohlenoxyd oder Luft u. der zur B. von Kohlenoxyd erforderlichen Menge Brennstoff in der Weise bewirkt werden, daß der tangential eingeführte Kohlenoxydstrom die in das betreffende Gefäß gleichzeitig, und zwar zentral eingeführte schweflige S. in Umdrehung versetzt, sich hierdurch innig mit ihr mischt und dabei die gebildeten schwefelhaltigen Dämpfe mit fortführt.

Kl. 12k. Nr. 196260 vom 29/1. 1907. [11/3. 1908].

Emil Naumann, Köln, Verfahren zur Herstellung von Salmiak durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in heißer wässriger Lösung. Um bei der Darst. von Salmiak durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in h (etwa 70° und darüber), wss. Lsg. die gleichzeitige Ausscheidung von Glaubersalz neben Salmiak beim Erkalten der Umsetzungslauge zu verhindern, soll man unter Verwendung überschüssig bemessenen Kochsalzes solche Konzentrationsverhältnisse wählen, daß die schließlich erhaltene h. Lauge einen Salmiakgehalt von weniger als 75 Teilen auf 100 Teile W. aufweist. Das überschüssig angewendete Kochsalz verdrängt dann in der Hitze so viel von dem bei der Umsetzung gel. Glaubersalz, daß das vorhandene Lösungswasser genügt, das in der Umsetzungslauge verbliebene Glaubersalz auch beim Erkalten in Lsg. zu halten, so daß sich nur glaubersalztreyer Salmiak ausscheidet.

Kl. 12k. Nr. 196372 vom 7/2. 1907. [11/3. 1908].

G. Müller, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Nitraten oder Nitriten. Bei der Darst. von Cyanid durch Erhitzen, bezw. Ver-

brennen oder Verpuffen eines Gemenges von Salpeter oder Nitrit mit überschüssiger Kohle — bei Ggw. oder Abwesenheit von Metallen, Metalloxyden oder -hydroxyden — war bisher eine geringe Zersetzung des gebildeten Cyanids und damit Verluste selbst bei raschestem Verlauf der Rk. nicht zu vermeiden. Um den hierbei freigewordenen Stickstoff wieder in Rk. zu bringen, wird nun das *Gemenge von Kohle und Salpeter* in drucksicheren geschlossenen Gefäßen zur Entzündung gebracht. Hierdurch wird erreicht, daß das Gemenge auf einmal zur Glut kommt (*verpufft*) und etwa freigewordener Stickstoff auf die schm. M. wieder einwirken kann.

Kl. 121. Nr. 196500 vom 1/2. 1906. [18/3. 1908].

Gustav Saeger, Bernterode, *Verfahren zur Verarbeitung von sulfathaltigen Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation auf Kaliumsulfat*. Bisher wird Kaliumsulfat stets auf dem Umwege über die schwefelsaure Kalimagnesia (Schönit) aus Kainit oder Kieserit gewonnen, indem der Schönit mit Chlorkalium umgesetzt wird. Um diesen Umweg zu vermeiden, sollen nun die *Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation*, soweit sie schwefelsaure Salze in Lsg. enthalten, auf Kaliumsulfat verarbeitet werden.

Zu diesem Zweck wird die Chlorkaliummutterlauge, die beispielsweise von der Verarbeitung von sylvinitischen Salzen herrührt, eingedampft u. der Krystallisation unterworfen. Die Krystallisationsprodd. werden alsdann bei einer Temperatur von etwa 70° mit W. oder einer Decklauge gerührt und der gebildete Rückstand durch Nutschfilter von der entstandenen Lauge getrennt. Der Rückstand besteht dann bereits zu etwa 68—75% aus Kaliumsulfat mit etwa 5—8% Chlorkalium, bildet also bereits ein recht brauchbares Prod. Wird während des Rührens mit W. oder Decklauge noch ein Zusatz von Kieseritlauge gemacht, so ist die Ausbeute noch höher. Indessen muß vermieden werden, daß man zuviel Kieseritlauge zusetzt oder daß das Salz zuviel NaCl enthält, weil sonst leicht nebenbei ein Doppelsalz von schwefelsaurem Natriumkalium entstehen könnte. — Das abgeschiedene Vorprod. mit etwa 68—75% K_2SO_4 kann nun noch weiter gereinigt werden. Zu diesem Zweck wird es im bestimmten Verhältnis mit W. in einem Rührwerk bei einer Temperatur von etwa 55° behandelt u. gleichzeitig Chlorkalium eingetragen. Entsprechend dem Zusatz von Chlorkalium wird aus dem Gemisch Kaliumsulfat als solches direkt zur Abscheidung gebracht, während dafür hauptsächlich äquivalente Mengen Chlorkalium in Lsg. gehen. Da Kaliumsulfat in gesättigter oder konz. Chlorkaliumlg. nur relativ wl. ist, so wird der größte Teil der schwefelsauren Salze als Kaliumsulfat ausgeschieden, so daß das abgenutzte Prod. etwa 90—95% K_2SO_4 enthält; durch Decken mit wenig W. kann es noch vom anhaftenden Chlorkalium gereinigt werden.

Kl. 120. Nr. 194034 vom 7/8. 1906. [20/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181593 vom 11/5. 1905; C. 1907. I. 1231.)

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther*. Die Abänderung des durch Pat. 181 593 geschützten Verf. zur Darst. von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther besteht darin, daß man nicht vom Carbaminsäurechlorid ausgeht, sondern auf die Salze der Pyrogallol-1,3-dialkyläther zunächst Phosgen einwirken läßt u. dann die gebildeten Zwischenprodd. mit Ammoniak behandelt. Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Darst. des *Carbaminsäureesters* von *Pyrogallol-1,3-dimethyläther* vom F. 148—152°.

Kl. 12^o. Nr. 194767 vom 27/10. 1906. [30/1. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184 635 vom 5/9. 1905; frühere Zus.-Pat. 185 933, 187 684 und 189 261; vgl. C. 1908. I. 74.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid*. Gemäß Pat. 184 635 wird Pinenhydrochlorid mit Fettsäuren (Eg.) und den Fettsäuresalzen von Metallen und Metalloiden bei Ggw. von Halogenzink in Isobornylacetat übergeführt. Halogenzink allein bildet zwar auch beim Kochen mit Essigsäure u. Pinenhydrochlorid Isobornylacetat, aber die Ausbeute ist dabei verhältnismäßig gering. Es hat sich nun ergeben, daß auch Halogenzink eine ausgezeichnete Ausbeute an Isobornylfettsäureestern liefert, wenn man es bei Ggw. einer ganzen Reihe der verschiedenartigsten Metallsalze von stärkeren SS. als Essigsäure auf das Gemisch von *Pinenhydrochlorid* mit einer *Fettsäure* einwirken läßt. In vielen Fällen kommen die erzielten Ausbeuten an *Isobornylfettsäureestern* der Theorie sehr nahe, so daß ein auffälliger Fortschritt ersichtlich ist gegenüber der alleinigen Anwendung des Halogenzinks. Kobaltchlorür z. B. kann tagelang mit einer Eisessiglg. von Pinenhydrochlorid gekocht werden, ohne daß Isobornylacetat gebildet wird. Andererseits bewirkt Chlorzink schon nach kurzem Erwärmen mit einer Lsg. von Pinenhydrochlorid in Eg. eine tiefgreifende Veränderung des Pinenhydrochlorids; neben großen Mengen wertloser Harze sind geringe Mengen Isobornylacetat entstanden, die aus einer beträchtlichen Menge nebenher entstandener, wertloser KW-stoffe durch fraktionierte Dest. herausgearbeitet werden müssen. Läßt man aber gleichzeitig Kobaltchlorür und Chlorzink auf eine Eisessiglg. von Pinenhydrochlorid einwirken, so erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an Isobornylacetat; Harze und sonstige unbrauchbare Nebenprodd. sind nicht nachweisbar.

Statt des Kobaltchlorürs kann man auch andere Schwermetallverbb. zusammen mit Chlorzink für die Herst. der Isobornylfettsäureester anwenden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Isobornylacetat* aus Pinenchlorhydrat, Chlorzink oder Bromzink und Kupferchlorür, Kupferchlorid, Eisenchlorür, Bleichlorid, Aluminiumchlorid, Cadmiumchlorid, Kobaltchlorür, Nickelchlorür, Ferrooxalat, Mangansulfat oder Aluminiumsulfat, sowie Isobornylformiat aus Pinenhydrochlorid, Ameisensäure, Manganchlorür und Chlorzink.

Kl. 12^o. Nr. 194810 vom 28/6. 1905. [4/2. 1908].

Krewel & Co., G. m. b. H., Cöln, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Thymols und seiner Derivate*. Das Verf. zur Herst. von Kondensationsprodd. des Thymols und seiner Derivate ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Embelia-* oder *Albizziaarten*, gegebenenfalls nach vorhergehender Entfettung mit A., dem Alkali zugesetzt sein kann, extrahiert u. das in Lsg. gegangene Prod. mit *Thymol* oder Derivaten davon, wie *Bithymol*, *Thymolsalicylsäureester* u. a. in Ggw. eines Kondensationsmittels erhitzt. Man kann hierbei vor der Extraktion zunächst mit Wasserdampf behandeln oder vorhandene Gerbstoffe unl. machen. Eine Abänderung des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle eines ungereinigten Extraktes die reine *Embeliasäure* mit Thymol oder dessen Derivaten in Ggw. eines Kondensationsmittels und eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt. Die Prodd. sollen als Heilmittel gegen Wurmkrankheiten verwendet werden.

Kl. 12^o. Nr. 194811 vom 11/12. 1906. [1/2. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrosobenzylalkohol u. Anthranil*. Läßt man Natronlauge einige Zeit auf *o-Nitrotoluol* bei höherer Temperatur einwirken und treibt alsdann mit Wasserdampf die flüchtigen Bestandteile ab, so bleibt in der Reaktionsmasse der Hauptsache nach

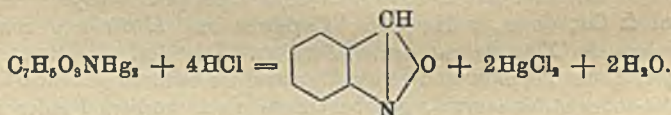
anthranilsaures Natrium zurück, während das Destillat neben unverändertem o-Nitrotoluol verschiedene, namentlich zwei Prodd. enthält, welche als Zwischenglieder zwischen dem o-Nitrotoluol und der Anthranilsäure anzusehen sind. Trennt man das Destillat von dem übergegangenen W. und versetzt das Öl mit Metallsalzen, z. B. Quecksilberchlorid oder Chlorzink, so erhält man das entsprechende Metallderivat des *Nitrosobenzylalkohols*. Trennt man von diesem, so kann man dem Filtrate durch starke Salzsäure ein weiteres Prod. entziehen, welches sich als *Anthranil* erwiesen hat. Aus der Quecksilberchloridverb. des o-Nitrosobenzylalkohols kann durch Einw. konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Verdünnen mit W. der Nitrosobenzylalkohol isoliert und der verd. M. durch Ä. oder Wasserdampfdestillation entzogen werden. Das in der Patentschrift 114839 (C. 1900. II. 1092) beschriebene Verf. behandelt auch die Einw. von Alkalien auf o-Nitrotoluol. Dort ist aber lediglich das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Reaktionsprod. von Alkali auf o-Nitrotoluol untersucht worden.

Kl. 12o. Nr. 194812 vom 15/1. 1907. [1/2. 1908].

Victor Joseph Garin, Annemasse, und Fernand David, Cette, Frankreich, *Verfahren zum Unlöslichmachen der Farbstoffe in weinsteinhaltigen Rohstoffen*. Das Verf. zum Unlöslichmachen der Farbstoffe in weinsteinhaltigen Rohstoffen ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit *Formaldehyd* behandelt u. dann trocknet. Es wird angewandt auf die frischen oder trockenen *Weinhefen*, den rohen *Weinstein*, die Retortenkristalle etc. und ganz allgemein auf alle Substanzen, welche Weinstein enthalten. Ist das Verhältnis der vorhandenen Eiweißstoffe mit Bezug auf die Farbstoffe zu schwach, wie z. B. beim Weinstein oder den Retortenkristallen so kann man vorher Eiweißstoffe in Form von Blut, Eiweiß, Kasein, Bierhefe etc. zusetzen. Das erzielte Material kann bei der Fabrikation der *Weinsäure* u. ihrer Salze wie die gewöhnlichen Ausgangsmaterialien Anwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 194364 vom 28/11. 1906. [20/1. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthranil*. Die *Diquecksilberverb.* des o-Nitrotoluols (vgl. Pat. 182218; C. 1907. I. 1295) wird von starker Salzsäure schon in der Kälte leicht gespalten. Dabei entsteht einerseits Quecksilberchlorid und andererseits *Anthranil*:



Beim Versetzen mit konz. Salzsäure scheidet sich das Anthranil in Gestalt seines Chlorhydrats als farblose Krystallmasse aus der Reaktionsflüssigkeit größtenteils aus. Dieses Salz zersetzt sich an feuchter Luft u. selbst im Exsiccator unter Ausstoßung von Salzsäuredämpfen und Hinterlassung eines Öles, welches aus Anthranil besteht. Man kann für die Zers. sowohl die freie Quecksilberverb. als auch deren Chlorhydrat verwenden. Im letzteren Falle wird etwas weniger Salzsäure für die Zers. gebraucht als im ersteren.

Kl. 12p. Nr. 194533 vom 17/3. 1907. [22/1. 1908].

F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, *Verfahren zur Herstellung von Doppelsalzen aus Kaffein und metaphosphorsauren Alkalien*. Es wurde gefunden, daß *Kaffein* mit metaphosphorsaurem Natrium u. anderen Alkalisalzen der *Metaphosphorsäure* (Kalium- und Lithiummetaphosphat) leicht wasserlösliche, schwach sauer

reagierende Doppelsalze bildet. Wird Kaffein mit der molekularen Menge von saurem metaphosphorsauren Natrium (NaHP_3O_6) bei gelinder Wärme, zweckmäßig im Vakuum, eingedampft, so erhält man ein gegen Lackmus schwach sauer reagierendes Doppelsalz, welches leicht wasserl. ist. Diesem Salze kommt die Formel:

$(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{HO})\cdot\text{PO}\langle\text{O}\rangle\text{PO}\cdot(\text{ONa})$ zu. Die Kaffeindoppelsalze sind in W. gut l.;

die wss. Lsgg. reagieren schwach lackmussauer, fällen Eiweiß nicht und geben mit Silbernitrat einen weißen Nd. Schwerer l. sind die Doppelsalze in verd. A. Gegenüber den organ. Lösungsmitteln verhalten sie sich wie die Doppelsalze des Kaffeins mit Natriumsalicylat und Natriumbenzoat.

Gegenüber der Wrkgg. anderer Kaffeindoppelsalze kommt für die Prodd. des vorliegenden Verf. neben dem therapeutischen Wert der in ihnen enthaltenen Metaphosphorsäure besonders in Betracht, daß eine Reizwirkung auf den Magen, die Fällung von Eiweiß und damit zusammenhängende Verdauungsstörungen ausgeschlossen sind.

Kl. 12p. Nr. 194950 vom 6/6. 1906. [4/2. 1908].

Alberto Ascoli, Mailand, *Verfahren zur Darstellung eines eisenreichen Nucleins aus Hefe*. Das Verf. zur Darst. von eisenreichem Nuclein aus Hefe besteht darin, daß man Hefe mit wss. Alkalien behandelt, die so erhältliche alkal. Lsg. zunächst teilweise mit wss. Eisenchloridlsg. neutralisiert, von dem entstandenen Eisenhydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure bis zur neutralen oder schwach sauren Rk. versetzt u. von neuem mit Eisenchlorid fällt, worauf der Nd. abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet wird. Man erhält ein graues Pulver, das 6,63% Eisen und 9,5% P_2O_5 enthält, fleischbrühartig schmeckt, in W. wl. ist und durch Trypsin gelöst wird.

Kl. 12p. Nr. 195352 vom 19/4. 1904. [20/2. 1908].

Leon Lillienfeld, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen*. Das Verf. zur Darst. von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen aus solchen organischen Verbb., welche die Gruppe $\text{R}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ (worin R Phenyl und dessen Homologe bedeutet) ein- oder mehreremal im Molekül enthalten, besteht darin, daß man die genannten Verbb. mit Gemischen von Alkalihydroxyden und Magnesium, event. unter Zusatz von Erdalkalioxyden, verschmilzt. Man kann entweder die betreffenden aromatischen Verbb. mit den Gemengen der Kondensationsmittel mischen und dann zusammen auf die Reaktionstemperatur erhitzen, oder man kann in die erhitzten, bezw. geschmolzenen Kondensationsmittelmische die aromatischen Glycine eintragen. In beiden Fällen wird nach vollzogener Rk., welche man unter anderem an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen kann, das letztere bei Luftab- oder -anwesenheit in W. gel. u. die filtrierte oder nichtfiltrierte Lsg. entweder in bekannter Weise auf Indoxyl oder unmittelbar auf Indigo verarbeitet. Als vorteilhaft erweist sich der Vollzug der Rkk. bei Luftabschluß; zweckmäßiger noch bei Ggw. von über oder durch das Reaktionsgemisch geleiteten Gasen (nach Patent 179759; C. 1907. I. 435), insbesondere Ammoniakgas (s. Pat. 166447; C. 1906. I. 618), oder im luftleeren oder luftverd. Raume (nach Patent 189021; C. 1908. I. 76). Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von Phenylglycinnatrium und -kalium.

Kl. 12q. Nr. 196634 vom 7/12. 1906. [20/3. 1908.]

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Succinylsalicylsäure oder deren Methylhomologen*. Die unbekannt

Succinylsalicylsäure der Formel: $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ oder deren Methylhomo-

logen werden nun erhalten, wenn man auf *Salicylsäure* oder die ihr homologen *Kresotinsäuren* oder auf ihre Salze die *Dihalogenide der Bernsteinsäure*, wie *Bernsteinsäuredichlorid* in Ggw. geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel einwirken läßt. Bei Anwendung der freien SS. fügt man der Reaktionsmasse zweckmäßig halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Chinolin, Dimethylanilin etc. hinzu.

Die so aus Salicylsäure und Bernsteinsäuredichlorid dargestellte Succinylsalicylsäure bildet, aus Eg. oder A. weiße, geschmack- und geruchlose Nadeln, F. 176—178°, swl. in W., wl. in k. A. und Eg. Durch die Einw. von Alkali wird das Prod. in Bernstein- und Salicylsäure gespalten. — *Succinyl-o-kresotinsäure*, $\text{COOH} : \text{CH}_3 = 2 : 6$, geschmackfreies, krystallinisches Pulver, F. 163—164°, ll. in A., Aceton und Eg. — *Succinyl-m-kresotinsäure*, $\text{COOH} : \text{CH}_3 = 2 : 5$, F. 195—197°, bedeutend schwerer l. als die Succinyl-o-kresotinsäure. — *Succinyl-p-kresotinsäure*, $\text{COOH} : \text{CH}_3 = 2 : 4$, farblose Krystalle, F. 193—195°, unl. in W., l. in h. A. und Eg. — Die neuen Prodd. besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften. Sie verbinden mit hervorragender Reizlosigkeit gegenüber der Magenschleimhaut die Eigenschaft, noch leichter spaltbar u. besser resorbierbar zu sein wie die bekannten Acidylsalicylsäuren. Für ihre therapeutische Verwendung ist dabei noch von besonderer Bedeutung, daß sie im Gegensatz zu diesen Körpern die Schweißsekretion bedeutend stärker aregen und daher *Diaphoretica* von hervorragender Wrkg. darstellen.

Kl. 12r. Nr. 196240 vom 11/11. 1906. [10/3. 1908].

Aug. Klönne, Dortmund, *Verfahren zum Entwässern von Teer*. Das neue Verf., welches das Entwässern des Teers beschleunigen und einen *absolut wasserfreien Teer* schaffen will, besteht im wesentlichen darin, daß man den Teer mittels eines nötigenfalls heizbaren Walzenganges mahlt, zum Zwecke, die eingeschlossenen Wasserteilchen durch Zerdrücken und Zerreiben des umgebenden Teeres zu befreien, um dann die vollkommene Trennung von Teer und W. in bekannter Weise vornehmen zu können.

Kl. 21r. Nr. 196906 vom 6/2. 1907. [19/3. 1908].

Glühlampenwerke Anker G. m. b. H., Bixdorf, *Verfahren zur Herstellung von Graphitfäden für elektrische Glühlampen nach dem Pasteverfahren*. Als Grundstoff dieser *elektrischen Glühfäden* dient ein durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure in *aufgeblähtem Zustande erhaltener Graphit*, welcher mit einem Bindemittel, wie Acetylcellulose, Ammoniumviscose, Furfurol, Schellacklsg. Lsgg. von Pech, dünnem Kohlentee etc. zu einer Paste verarbeitet wird, aus welcher dann Fäden von gewünschtem Durchmesser gepreßt werden. Diese werden leicht vorgetrocknet und noch ehe sie gänzlich hart und spröde geworden, durch Wickeln auf Kohleformen auf die gewünschte Form gebracht. Die Kohleformen werden dann in üblicher Weise in Graphit eingebettet und entsprechend erhitzt. Die so erhaltenen Fäden, die dann noch in bekannter Weise egalisiert werden können, halten eine Belastung bis zu einem Wattverbrauch von 1—1,5 Watt pro Kerze bei einer relativen Brenndauer von 500—600 Stunden aus.

Kl. 22a. Nr. 196349 vom 27/4. 1907. [11/3. 1908].

Basler chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung bromhaltiger roter Küpenfarbstoffe*. Wird der durch Kondensation von *Acenaphthenchinon* und *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* oder *3-Oxy(1)thionaphthen* erhaltliche Farbstoff in

fein verteiltem Zustand in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, suspendiert und in der Kälte mit Brom versetzt, so färbt er sich alsbald dunkelgrün, ohne daß ein Entweichen von Bromwasserstoff bemerkbar wäre. Eine Bromwasserstoffentw. tritt aber ein, wenn man das Reaktionsgemisch auf höhere Temperatur (etwa 140°) erwärmt, und zwar werden je nach der angewandten Menge Brom, Temperatur und Dauer der Einw. einfach- und höherbromierte Farbstoffe erhalten. Aus der braunroten Reaktionsflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Hauptmenge des neuen Farbstoffes in rotbraunen Kryställchen aus; durch Waschen mit A. und Umkrystallisieren aus h. Bzl. werden braunrote, krystallinische Pulver erhalten. In Bzl. löst sich das Reaktionsprod. mit intensiv oranger, in dünner Schicht und im durchfallenden Licht roter Farbe u. bräunlicher Fluorescenz. Die Schwefelkohlenstofflg. zeigt gelbliche Fluorescenz. H. A. löst es schwer mit gelbroter Farbe. In gewöhnlicher konz. Schwefelsäure löst es sich zum Unterschied vom nicht bromierten Farbstoff in der Kälte schwer, leichter bei gelindem Erwärmen mit olivgrüner Farbe. Monohydrat löst es dagegen auch in der Kälte leicht mit reingrüner Farbe. W. fällt aus diesen Lsgg. den Farbstoff unverändert in braunroten Flocken aus. In fein verteiltem Zustande wird der Farbstoff durch alkal. Natriumhydrosulfidlg. bei gelindem Erwärmen leicht in eine violette Küpe verwandelt, welche ungebeizte Baumwolle in der Kälte in blauvioletten Tönen anfärbt. Diese gehen an der Luft, rascher bei höherer Temperatur oder beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie z. B. Chlorkalklg., in gelbrote Töne über, welche in der Übersicht gelbstichiger als die mit dem Ausgangsmaterial erhältlichen Färbungen sind.

Kl. 26b. Nr. 196209 vom 3/8. 1906. [9/3. 1908].

Alexander Bastian, Hagen i. W., *Verfahren zur Erzeugung von Acetylgas auf trockenem Wege aus Carbid und Soda*. Die Erzeugung von Acetylgas auf trockenem Wege mittels Carbid und Soda hatte bisher wegen der Langsamkeit der Gasentw. keinen praktischen Wert; eine *rapide Gasentwicklung* soll nun erzielt werden, wenn ein großer Prozentsatz *pulverisierten Steinsalzes* der fein krystallisierten Soda vor dem Gebrauch beigemischt wird oder wenn eine Soda, die von Haus aus einen Salzgehalt hat, benutzt wird.

Kl. 29b. Nr. 196730 vom 11/4. 1906. [18/3. 1908].

Knoll & Co., Ludwigsbafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Cellulosederivate und deren Lösungen*. Die z. B. nach dem Verf. des Pat. 159524 (vgl. C. 1905. II. 527) mittels Kontaksubstanz, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Sulfosäuren und Essigsäure hergestellten *Acetylcelluloselösungen* geben nur brüchige oder rasch brüchig werdende Massen. Dies soll nun vermieden werden, wenn man gleich die Lsgg. oder die daraus hergestellten Fäden oder Häute mit geeigneten Basen oder deren Salzen mit schwachen SS., insbesondere *Natriumacetat*, *Ammoniumacetat* oder *Ammoniak* behandelt. Die so behandelte Acetylcelluloselg. kann unmittelbar, ohne Waschung u. Umlösung, auf Fäden, Films oder Celluloidmassen verarbeitet werden.

Kl. 30h. Nr. 196261 vom 5/11. 1904. [9/3. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines therapeutisch verwertbaren flüssigen Gemisches von Salicylglykolsäuremethylester und Salicylglykolsäureäthylester*. Die *Methyl- und Äthylester der Salicylglykolester* (F. 29, bezw. 39°), die leicht durch Erhitzen von Natriumalicylat mit überschüssigem Chloressigsäuremethyl-, bezw. -äthylester in reiner krystallisierter Form gewonnen werden, lassen sich wegen ihrer Eigenschaft, auf der Haut zu

krystallisieren, und der dadurch bedingten mangelhaften Resorbierbarkeit äußerlich als Antirheumatika nicht verwenden. Weit besser eignen sich nun hierzu Gemische dieser Ester, da sie fl. sind und erst unter 0° zum Erstarren gebracht werden können, und da sie in den verschiedenen Lösungsmitteln erheblich löslicher sind. Die Darst. dieser fl. Gemische erfolgt durch Zusammenschmelzen der reinen krystallisierten Ester in geeigneten Verhältnissen, z. B. von 60 Teilen Methyl ester und 40 Teilen Äthylester.

Kl. 30 h. Nr. 196262 vom 18/2. 1905. [13/3. 1908].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung flüssiger Gemische von Salicylglykolsäuremethyl- und -äthylester*. Die fl. Estergemische des Patents 196261 (vgl. vorstehend) werden auch erhalten, wenn man die durch Erhitzen von *Natriumsalicylat* mit einem Überschuß eines Gemisches von *Chloressigsäuremethyl ester* und *Chloressigsäureäthylester* erhaltlichen Reaktionsprodd. der Vakuumdestillation unterwirft.

Kl. 30 h. Nr. 196281 vom 6/3. 1907. [10/3. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 178902 vom 17/10. 1905; vgl. C. 1907. I. 1473.)

Sioco med.-chem. Institut Friedr. Gustav Sauer, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung klarer, haltbarer, rot bleibender Hämoglobinpräparate. Um die für das Klären des Hämoglobins erforderliche Glycerinmenge bei dem Verf. des Hauptpat. wesentlich herabsetzen zu können, wird nun das durch Zentrifugieren gewonnene Hämoglobin nach dem Zusatz des Glycerins nochmals zentrifugiert.

Kl. 30 h. Nr. 196440 vom 30/12. 1906. [16/3. 1908].

R. H. Deutschmann, Hamburg, Verfahren zur Herstellung von tierischem Heilserum. Zur Erlangung dieses Heilserums werden die Tiere zunächst nicht mit Krankheitserregern, sondern mit gutartiger oder nicht virulenter lebender Hefe systematisch, und zwar durch Fütterung mit allmählich steigenden Dosen, behandelt. Auf diese Weise werden in dem Blute der Tiere Schutzstoffe gegen menschliche und tierische Krankheiten, oder Stoffe, die den Organismus im Kampfe gegen diese in wirksamer Weise zu unterstützen vermögen, angehäuft, die sich dann in dem Serum konzentriert vorfinden. Sollen diese Stoffe gegen bestimmte Krankheiten spezifisch wirksam werden, so werden die Tiere gleichzeitig mit den Erregern der betreffenden Krankheiten, gegen die das Serum spezifische Heilwirkung besitzen soll, infiziert.

Kl. 40 a. Nr. 196216 vom 29/5. 1906. [9/3. 1908].

Hugo Petersen, Wilmersdorf b. Berlin, Gefäßöfen zum Rösten von Zinkblende und anderen geschwefelten Erzen. Der neue Ofen unterscheidet sich von den bisherigen gleicher Best. dadurch, daß zwar auch hier für je zwei zusammenstoßende Öfen nur eine einzige Feuerung benutzt wird, die Feuerungsgase aber nicht wie bisher nacheinander jede Etage von Feuerungsmuffeln der aneinanderstoßenden Öfen durchstreichen, sondern, nachdem sie zunächst in der gewöhnlichen Weise die für das Tötrösten bestimmte unterste Blindemuffel des ersten, dann die unterste, demselben Zweck dienende Blindemuffel des zweiten Ofens in ihrer ganzen Länge erwärmt haben, sich teilen und nunmehr in zwei getrennten Strömen zwischen den unteren und den nächst höheren Blindemuffeln der beiden Öfen hindurchgeleitet werden. Hierdurch wird ohne Beeinträchtigung der Abröstung eine bedeutende Kohlenersparnis und ein besseres Ausbringen gegen früher erzielt.

Kl. 40 a. Nr. 196284 vom 27/9. 1904. [10/3. 1908].

Max Liebig, Gelsenkirchen, Westf., Verfahren zur Verhütung von Eisen, Zink,

Blei etc. enthaltenden Erzen. Zur Verhüttung dieser sogenannten *Mischerze* werden dieselben zunächst durch Röstung in Metalloxyde und durch darauffolgende Reduktion der Eisenoxyde in *Eisenschwamm* übergeführt, wobei *Zinkoxyd* u. *Bleioxyd* unberührt bleiben. Die so vorbereiteten Erze, denen schon vor dem Reduktionsprozeß die zur Schlackenbildung notwendigen Zuschläge, gegebenenfalls auch Eisenerze, beigegeben sind, werden sodann eingeschmolzen, wobei die Beschickung so eisenhaltig gewählt wird, daß bei der Einschmelzung in einem von dem Reduktionsraume getrennten, geschlossenen, kesselförmigen, dem unteren Teil eines Hochofens ähnlichen Gebläseofen fortdauernd ein *Bad von geschmolzenem Eisen* gehalten wird, welches bei seiner Entstehung die übrigen Metalloxyde zu Metall reduziert, bezw. den Sauerstoff derselben auf den vorhandenen Kohlenstoff (Schmelzkohle im Überschuß) gemäß den Gleichungen: $ZnO + Fe = FeO + Zn$; $FeO + C = CO + Fe$ überträgt. Das vorhandene Blei sammelt sich zum Teil unter dem Eisen, zum Teil entweicht es dampfförmig aus dem fl. Eisen mit dem aufsteigenden Zinkdampf. Die Metalldämpfe werden in ringförmig um den Ofen angeordneten Kondensationsräumen (Vorleger) verdichtet und so in der Hauptsache als Metall in fl. oder Staubform gewonnen. Die nicht kondensierten Metalldämpfe entweichen mit den Schmelzgasen, welche wegen des geringen Sauerstoffgehalts der Erzposten (Eisenschwamm) ein sehr gutes Heiz- und Kraftgas geben. Ein Teil dieser Gase wird ohne vorherige Wäsche und weitere Kühlung zur Reduktion des Erzes verwendet, wobei letzteres für die mitgerissenen Metalldämpfe nach deren Verbrennung zu Oxyden als Filter dienen u. die Oxyde zurückhalten. Der Rest der Gase durchzieht einen Staubreiniger oder Wäscher und wird als Heiz- oder Kraftgas verwendet, so u. a. beim vorausgegangenen Röstprozeß. Das Eisen und ein Teil des Bleis werden als Metall von Zeit zu Zeit aus dem Ofenherd abgestochen, ebenso die Schlacke, wenn deren Menge nicht für ununterbrochenen Abfluß reicht.

Kl. 40 a. Nr. 196473 vom 7/4. 1906. [17/3. 1908].

Wittwe Eduard Blaß, Paula, geb. Austmann, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Reduzieren von Zink aus gepulvertem Erz, gemischt mit gepulverter Kohle, durch Einblasen des Gemisches in einen Ofenraum.* Um bei diesem bekannten Verfahren (franz. Pat. 356097) eine Wiederoxydation der schon gebildeten Zinkdämpfe zu Zinkoxyd sicher verhindern zu können, wird nun die zur Verbrennung der Kohle erforderlichen Last auf 800–1000° vorgewärmt, damit diejenige Temperatur (1200–1300°) mit Sicherheit erreicht wird, welche nötig ist, um Kohlensäure durch Kohlenstoff zu Kohlenoxyd zu reduzieren, um dadurch die B. von Kohlensäure, welche die Oxydation einer entsprechenden Menge Zink veranlassen würde, zu verhindern.

Kl. 80 b. Nr. 195533 vom 19/8. 1906. [17/2. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173066 vom 24/4. 1904; vgl. C. 1906. II. 1028 u. früheres Zus. Pat. zu Nr. 183133; vgl. C. 1907. II. 1136.)

Chemisch-Elektrische Fabrik „Prometheus“, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid.* Die Abänderung des Verf. des Haupt- und des ersten Zus.-Pat. besteht darin, daß man der zur Herst. der zu silicierenden Stücke dienenden *Kohle Carborund*, andere siliciumreiche Stoffe, wie z. B. *Siloxylon*, reinen *Quarzsand* u. dgl. oder auch *reines Silicium* zur Beschleunigung des Prozesses zusetzt. Dabei verfährt man nun in der Weise, daß man die aus mit solchen Stoffen gemischter Kohle geformten Stücke brennt und dann nochmals in dem elektrischen Ofen, in eine Mischung aus Kohle und Sand oder in amorphes Carborund eingebettet, brennt und siliciert.

Kl. 80b. Nr. 195772 vom 13/11. 1906. [25/2. 1908].

Erich von Seemen, Paris, *Verfahren zur Herstellung keramischer Gegenstände aus durch Schmelzen künstlich hergestellten krystallinischen Verbindungen*. Dieses Verf. zur Herst. keramischer Gebrauchsgegenstände aus durch Schmelzen bei hohen Temperaturen künstlich krystallinisch hergestellten Verbb. von Kieselsäure und Tonerde, Kieselsäure und Magnesia, Magnesia u. Tonerde, gegebenenfalls in Ggw. von Kalk, ist dadurch gekennzeichnet, daß der zur Verformung der gekörnten genannten Stoffe (Verbb.) erforderliche plastische Zustand und die Bindung im Brande durch Beimengung der geschmolzenen Verbb. in staubförmiger Zerkleinerung herbeigeführt wird. Denselben Zweck kann man auch dadurch erreichen, daß die zu verarbeitende M. zusammengesetzt wird aus geschmolzenen Verbb. von verschiedenen hohem F., die durch Abänderung der Mengenverhältnisse ihrer Bestandteile erhalten werden. — Dieses Verf. verdient vor dem bisher üblichen, wonach man die erforderliche Plastizität der genannten Verbb. durch Beigabe eines Bindemittels, wie Kaolin, erzielte, den Vorzug, weil bei ihm keine Fremdkörper, die die wertvollen Eigenschaften der fertigen Prodd. beeinträchtigen können, der zu formenden M. als Bindemittel zugemischt werden.

Kl. 82a. Nr. 196335 vom 15/6. 1906. [10/3. 1908].

Carl Wendel, Potsdam, *Verfahren zum Trocknen von Braunkohle*. Bei diesem Trockenverfahren wird das *Vortrocknen der Braunkohle* in mit mechanisch betriebenen Rührern versehenen Trommeln oder Schächten vorgenommen.

Kl. 85c. Nr. 196390 vom 25/4. 1906. [12/3. 1908].

Alfred Vogelsang, Dresden, *Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern mittels Oxydationskörper, durch welche das Wasser im Gegenstrom zur Luft hindurch fließt*. Bei diesem bekannten Verfahren wird nun der Luft, um die Größe des Oxydationskörpers soweit wie möglich (bis auf ein Viertel) zu verringern, *Ozon* in den biologischen Prozeß nicht hindernder Menge zugesetzt. Um etwa in dem geklärten W. vorhandene gesundheitsschädliche Keime abzutöten, kann der Zusatz des Ozons für kurze Zeit erhöht werden.

Bibliographie.

- Pharmacopoea Danica. 1907. Hafniae 1907. 8. 518 pg. Leinenband. Mark 6.
 Révillon, L., Les Aciers spéciaux. Paris 1907. 8. 188 pg. av. 36 figures. Mark 2,20.
 Revue de Métallurgie, dir. H. Le Chatelier. Paris. gr. in-8. av. figures. —
 Année 1908 (12 livraisons). Mark 30.
 Scheid, K., Chemisches Experimentierbuch. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1908.
 8. VIII und 209 SS. mit 79 Figuren. Leinenband. Mark 3,20.
 Tidsskrift for Kemi og Farmaci, redig. af E. Koren. Kristiania. — Jahrgang
 1908 (24 Nrn.). Mark 7.
 Tiffeneau, M., Carbures benzéniques à chaîne latérale pseudo-allylique. Méthoviny-
 benzène et ses homologues. Etude de quelques moléculaires. Paris 1907. gr.
 in-8. 116 pg.
 Tsakalotos, D. E., et Mettler, E., Tables numériques et logarithmiques à l'usage
 des Chimistes. Paris 1907. 8. 108 pg. Mark 2,80.