

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 15.

14. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Thiesen, *Berichtigung zu der Arbeit: „Die Zustandsgleichung der Metalle“*. Vgl. S. 278. Die aufgestellten Beziehungen sind keine Folge des GRÜNEISENSchen Satzes, daß das Verhältnis zwischen der spezifischen Wärme der Metalle u. ihrem Ausdehnungskoeffizienten von der Temp. fast unabhängig ist; vielmehr müssen die Beziehungen, wie es für Pt eingehender geschehen ist, direkt an der Erfahrung geprüft werden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 604. 30/8. [6/8.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.)
W. A. ROTHE-Greifswald.

C. Doelter, *Über die Dissoziation der Silicatschmelzen*. Bei der Fortsetzung der früher (Monatshefte f. Chemie 28. 1313; C. 1908. I. 981) begonnenen Verss. wurde ein Trog von 1 qcm Querschnitt benutzt, der aus einer Mischung von Kaolin und Ton bestand, und in den die Elektroden bei 24—25 mm Abstand völlig eintauchten. Die Verwendung von Wechselstrom liefert bessere Resultate als die von Gleichstrom. Um die Polarisation zu messen, wurde ein Strom von 0,005—0,5 Ampère 5—15 Minuten durch die Schmelze geschickt, dann wurde der Hauptstrom ausgeschaltet, mit dem D'ARSONVALSchen Spiegelgalvanometer Verb. hergestellt u. der Abfall beobachtet. Der dabei unvermeidliche Thermostrom ergibt sich aus der Konstanz des Galvanometerausschlages. Bei der Polarisationsbeobachtung wurde der Strom umgekehrt. Die Verss. erstreckten sich auf Augit, Albit, Labradorit, hellen u. dunklen Diopsid. Über die Resultate ist bereits berichtet worden (S. 1079). (Monatshefte f. Chemie 29. 607—44. [2/4.*] Wien.)
ETZOLD.

C. E. Guye und **S. Mintz**, *Untersuchung über die Viscosität einiger Metalle als Funktion der Temperatur*. Die Analogien u. die Verschiedenheiten zwischen festen und fl. Körpern werden rekapituliert; die verschiedenen Arten von innerer Reibung bei festen Körpern werden besprochen. Die Vf. untersuchen *Drähte von Platin, Silber, Gold, Kupfer u. Stahl* bei verschiedenen Temp. auf ihre innere Reibung. Die einschlägigen früheren Arbeiten, die die Torsionsschwingungen von Drähten behandeln, werden ausgiebig diskutiert.

Der App. der Vf. gestattet eine weitgehende Evakuierung, die den Einfluß der Luftreibung ausschaltet, und eine elektrische Heizung (15—400°). Der Draht wird elektromagnetisch in Torsion versetzt; die Temp. wird mittels zweier Platinwiderstandsthermometer gemessen.

Alle Eigenschaften der festen Körper sind von ihrer Vorgeschichte abhängig. Die zeitlichen Änderungen des logarithmischen Dekrements werden nach einer starken Erwärmung kleiner. Die Werte selbst nehmen dadurch ab. Der Luftdruck hat keinen sehr großen Einfluß (bei Atmosphärendruck 10%), so daß die Vf. bei einem partiellen Vakuum arbeiten. Der Einfluß der Amplitude ist nur im Vakuum und nach langer Suspension Null. Für kleine Schwingungen ist die innere Reibung, die sich in den Drähten bei der Torsion bildet, der Geschwindigkeit proportional.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die definitiven Resultate mitgeteilt und besprochen. Man findet beim Pt, wenn man von der hohen Temp. zur niedrigen Anfangstemperatur zurückkehrt, nicht die ursprünglichen Werte des logarithmischen Dekrements wieder. Doch sind die Änderungen (die zugleich von Änderungen der Molekularstruktur zeugen) um so geringer, je höher die Temp. war, zu der man erhitzt hat. Mit steigender Temp. steigt das Dekrement erst langsam, dann rapid, sobald die Temp. so hoch sind, daß die Last den Faden erheblich deformieren kann. Bessere Resultate erhält man mit kleineren Belastungen.

Beim Ag ist die Änderung des logarithmischen Dekrements schon bei gewöhnlicher Temp. relativ groß. Das Gold steht zwischen dem Pt und dem Ag. Der Temperaturgang des Dekrements hängt von der Belastung ab u. ist um so steiler, je höher die Belastung ist. Das Verhalten des Cu ähnelt durchaus dem des Au. Der Stahl zeigt anfangs ein Verhalten wie die anderen Metalle; doch oberhalb 180° fällt das Dekrement wieder, um oberhalb 240° wieder rasch anzusteigen. Das Verhalten ist reproduzierbar. Eine Andeutung eines solchen intermediären Maximums zeigt auch das Pt. In der Schwingungsdauer, die bei allen Metallen ohne Ausnahme mit steigender Temp. steigt, findet sich auch beim Stahl kein Maximum oder Minimum. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 26. 136—66. [15/8.] 263—78. [15/9.]
W. A. ROTH-Greifswald.

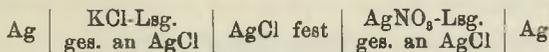
Eduard Jordis, *Über die Erscheinung der „Adsorption“, des „Alterns“ und der „Gewöhnung“ bei Kolloiden.* Vf. diskutiert auf Grund seiner Anschauungen über die Konstitution der Kolloide (Ztschr. f. Elektrochem. 10. 509; C. 1904. II. 753; Moniteur scient. [4] 18. 797; C. 1904. II. 1683) und der experimentellen Ergebnisse von JORDIS, HENNIS u. LINCKE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 226 u. 238; C. 1908. I. 1366; HENNIS, Diss., Erlangen 1907; LINCKE, Diss., Erlangen 1908), sowie von MYLIUS und GROSCHUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 116; C. 1906. I. 639) die in der Überschrift genannten Erscheinungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1982—86. 18/9. [11/7.]
GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz, *Über die Ausflockung kolloidaler Lösungen innerhalb galvanischer Ketten.* Es wurde beobachtet, daß kolloidale Lsgg. von Eisenhydroxyd bei Berührung mit 2 verschiedenen, kurz geschlossenen Metallen ausgeflockt wurden. Zur näheren Unters. dieser Erscheinung, die zweifellos auf die elektrische Wrkg. dieses galvanischen Elements zurückzuführen ist, wurden Lsgg. von *Eisenhydroxyd*, *Gold* und *Antimonsulfid* und die verschiedensten Metalle und Metallkombinationen verwendet. Manche Metalle, besonders Blei, fällen auch ohne Ggw. eines zweiten Metalles. Bei den Metallpaaren wird die Ausflockung gewöhnlich nach mehreren Stunden beträchtlich; das Gel setzt sich am Boden oder an einem der Metalle ab, es findet stets nach einer Richtung hin eine Anreicherung statt. Eisenhydroxyd wandert zum edleren, Gold und Antimonsulfid zum unedleren der beiden Metalle. Wird das Metallpaar nicht leitend verbunden, so findet nur eine minimale Fällung statt. Die Kataphorese allein ist zur Erklärung der Ausflockung nicht ausreichend. Offenbar kommt auch den in Lsg. gehenden Ionen eine spezifische Wrkg. zu, die sich auch durch ihre Adsorption an das gefällte Kolloid bemerkbar macht. Auch organische Kolloide, wie Milch u. Hühnereiweiß, werden gefällt, jedoch nur in geringerem Grade. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 567—71. 4/9. [12/8] Klausthal. Chem. Lab. Bergakademie.)
SACKUR.

F. Haber, *Über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung durch den Strom und ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten.* Die Abhandlung bringt zu nächst eine Zusammenfassung der Unterss. von HABER und TOLLOCZKO (Ztschr. f.

anorg. Ch. 41. 407; C. 1904. II. 1364), HABER u. MOSER, FOSTER u. FLEISCHMANN (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 593; C. 1905. II. 1903; Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 245. 289. 356; 57. 170; C. 1906. II. 199; 1907. I. 320), HABER, RIEFF u. VOGT (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 154; C. 1908. I. 1022). In Fortsetzung dieser Verss. wurde mit G. Birstein die Elektrolyse von festem *Kaliumchlorid*, seines eutektischen Gemisches mit *Natriumchlorid*, sowie das Eutektikum von *Natriumchlorid* mit *Natriumcarbonat* untersucht. Die festen Salze besitzen tief unter ihrem F. ein beträchtliches Leitvermögen; reines KCl liefert an der Kathode eine violette, die Na-Salze eine braune Salzmasse, die beim Behandeln mit W. Wasserstoff entwickeln. Verschiedene Überlegungen führen zu dem Schluß, daß nicht metallisches Na oder K, sondern ein Subchlorid gebildet wird.

Mit E. Beutner werden die Potentialdifferenzen, die an der Berührungsstelle fester Elektrolyte, sowie fester Salze und ihrer gesättigten Lsgg. auftreten, behandelt. Der Nachweis ihrer Existenz wird thermodynamisch u. experimentell erbracht. Es läßt sich z. B. zeigen, daß eine Kette von der Form:



die EMK. Null besitzt. (Zum experimentellen Beweis wurde AgCl in einem U-Rohr geschmolzen und nach dem Erstarren an beiden Seiten mit den betreffenden Lsgg. überschichtet.) Ist dagegen der feste Mittelelektrolyt nicht wasserundurchlässig, sondern rissig, so besitzt die Kette die EMK. der resultierenden Ag-Konzentrationskette. Es ist also durch diesen Vers. die Existenz der Potentialdifferenz des festen *Silberchlorids* gegen die beiden verschiedenen Lsgg. bewiesen. Für die Größe dieser EMK. gelten Formeln, die der NERNSTschen analog sind. Zur Herst. rißfreier, fester Elektrolyte aus Kalomel und Kalkhydrat wurden diese Stoffe zu Pastillen gepreßt und durch Tränken mit einem Gemisch von Vaseline und Paraffin wasserundurchlässig gemacht.

Die weiteren Überlegungen und Verss. befassen sich mit Ketten, die nur aus festen Elektrolyten bestehen u. für die die Gültigkeit des Spannungsgesetzes nachgewiesen wird. Es lassen sich Ketten angeben, die einen Strom liefern ohne Mitwrgk. von an den Elektroden sitzenden Kräften, und in denen sich nur die freie Energie einer Salzumsetzung elektromotorisch betätigt. Ein Beispiel für eine solche Kette ist die Kombination: Ag | AgCl | NaCl | Na₂SO₄ | Ag₂SO₄ | AgCl | Ag. Ihre EMK. läßt sich, da bei Bkk. zwischen festen Stoffen freie Energie u. Gesamtenergie nahezu gleich sind, nach der THOMSONSchen Regel aus der Wärmetönung berechnen. Die Verss., die mit den Ketten Cd | CdCl₂ | LiCl | Li₂SO₄ | CdSO₄ | Cd u. mit den oben beschriebenen mittels eines DOLEZALEKschen Quadrantelektrometers ausgeführt wurden, führten zu folgenden Werten:

Kette I	gef. 0,52	Volt bei 250°	
	0,5255	„ „ 310°	ber. 0,54 Volt
Kette II	gef. 0,42	„ „ 125°	
	0,41	„ „ 235°	ber. 0,37 Volt.

Eine größere Abweichung von der THOMSONSchen Regel ergab eine Kette III.: Ag | AgCl | NaCl | LiCl | Li₂SO₄ | Na₂SO₄ | Ag₂SO₄ | Ag, nämlich gef. 0,695 Volt bei 200–310° und ber. 0,82 Volt. Durch Umstellung der Salze kann bei ungeänderten Elektroden das Vorzeichen der EMK. umgekehrt werden.

Durch eine Reihe von Messungen, die E. Heller ausgeführt hat, wurde einwandsfrei bewiesen, daß die benutzten Salze, zu Pastillen gepreßt, bei etwa 300° alle den Strom elektrolytisch leiten; denn nach Unterbrechung des primären Stromes wurde eine ziemlich beständige Polarisation beobachtet. (Ann. der Physik [4] 26.

927—73. 25/8. [29/6.] Karlsruhe. Physik.-Chem. u. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Adolphe Minet, *Über Lichtbögen, die in einer von festen Wänden begrenzten Höhlung brennen.* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 227; C. 1908. I. 1353.) Der einfachste Fall wird untersucht, wo der Bogen in einem zylindrischen Hohlraum eines Magnesiablocks brennt. Für eine gegebene Stromstärke und gegebenen Durchmesser sind bei veränderlichen Längen die EMK.EMK. durch den Ausdruck: $E = e + \varepsilon L$ gegeben, wo E die Potentialdifferenz an den Elektroden, e die Gegenkraft an der Anode (14—18 Volt) u. ε die Potentialdifferenz bei 1 cm Bogenlänge ist. Ist I die Stromintensität, so wird pro Sekunde die Wärmemenge EI frei, von der sich eI in der Anode u. der benachbarten Wand, εIL in den den Bogen umgebenden Wänden verteilt. Einige Formeln mit empirischen Konstanten werden für die verschiedenen elektrischen Konstanten der Bögen aufgestellt, die mit dem Befund namentlich bei Bögen größeren Durchmessers gut übereinstimmen. (Elektrochem. Ztschr. 15. 98—100. Aug.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Tissot, *Die verschiedene Betätigungsweise von Detektoren elektrischer Wellen, die auf Kontakten variablen Widerstandes und auf thermoelektrischen Strömen beruhen.* Vf. betont nochmals, daß die von ihm konstruierten Detektoren (S. 663) auf thermoelektrischen Erscheinungen beruhen, da sie auch ohne äußere Stromquellen funktionieren. Als weiterer Beweis hierfür dient der Umstand, daß ihre Angaben denen eines Bolometers u. daher der auftreffenden Energie proportional sind. Sie können daher zur Entdeckung von Intensitätsdifferenzen wie von Potentialdifferenzen in gleicher Weise benutzt werden. Außer den schon früher beschriebenen Tellurkontakten hat sich neuerdings ein Kontakt Platin-Chalkopyrit vorzüglich bewährt, nämlich zum Empfang der Signale vom Eiffelturm in Brest. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 237—39. [27/7.*]) SACKUR.

Bodenstein, *Messung von Gasgleichgewichten.* Die Dissoziation von Gasen kann man durch Messung des Gasdruckes bei konstantem Volumen verfolgen. Zur Unters. von Gasen, die Quecksilber angreifen, dient ein Gefäß aus Glas oder Quarz, das ein Manometer nach LADENBURG und LEHMANN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4. 20; C. 1906. I. 886) trägt und eine Genauigkeit von 1 mm Hg gewährleistet. Oberhalb 550° ist die direkte Ablesung des Ausschlages nicht mehr zulässig. Man umgibt daher das Gefäß mit einem ebenfalls aus Quarz geblasenen Mantelgefäß u. stellt innen und außen auf gleichem Druck ein, der dann an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 544—45. 28/8. [31/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Wien-Berlin.) SACKUR.

H. Bordier und **T. Nogier**, *Untersuchungen über die Ursache des Geruches, den Luft bei der Einwirkung der ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe annimmt.* Die Vf. hatten ursprünglich angenommen, daß der Geruch, den Luft bei Bestrahlung mit der Quecksilberquarzlampe annimmt, durch Ozon verursacht wird. Nach dem Durchsaugen solcher Luft durch reines oder alkal. W. konnten in diesem auch mit den schärfsten Reagenzien weder Ozon, noch Stickoxyde nachgewiesen werden. Der charakteristische Geruch entsteht auch in reinem Stickstoff u. Kohlendioxyd, also bei Abwesenheit von Sauerstoff, lediglich durch die Einw. der elektrischen Ladungen auf gewisse Nervenendigungen in der Nase. Nach Beseitigung der Ionen durch eine geerdete Metallröhre verschwindet der Geruch. Dies Phänomen ist ähnlich der Geschmacksempfindung, die man bei Berührung der Zunge mit Kupfer und Zink erweckt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 354—55. [10/8.*]) SACKUR.

Sem Saeland, *Über die photographische Wirkung von Metallen und Wasserstoffperoxyd. (Sogenannte Metallstrahlung.)* Es ist bekannt, daß sowohl viele unedle Metalle wie Lsgg. und Dämpfe von Wasserstoffperoxyd nach Art einer Strahlung auf die photographische Platte einwirken. Der Vf. hat durch neue Verss. den Beweis erbracht, daß es sich bei allen diesen photographischen Erscheinungen, wie bereits mehrfach angenommen wurde, um die gleichen chemischen Rkk. handelt. Durch die Exposition wird auf der Platte ein wirksamer Stoff aufgespeichert, dessen Rk. bei gewöhnlicher Temp. langsam vor sich geht, durch Temperaturerhöhung aber stark beschleunigt wird. Im luftverdünnten Raum bei vollständiger Trocknung und in der H-Atmosphäre tritt keine Metallstrahlung auf; diese ist stets an die Möglichkeit einer H_2O_2 -Bildung geknüpft. Die Strahlung breitet sich nicht geradlinig, sondern nach Art einer Gasdiffusion aus u. kann durch einen Luftstrom weggesaugt werden. Nach WILSON bilden die photographisch wirksamen Metalle Kondensationskerne für Wasserdampf (Phil. Trans. A. 152. 431), Wasserstoffperoxyd dagegen nicht (R. v. HELMHOLTZ u. RICHARZ, Ann. der Physik [3] 40. 192). Diese Differenz ist dadurch zu erklären, daß im H_2O_2 das photographisch wirksame Agens bereits fertig vorliegt, während es durch die Metalle erst gebildet wird. Offenbar ist die Kondensation an den chemischen Vorgang geknüpft. (Ann. der Physik [4] 26. 899—917. 25/8. [10/6.] Heidelberg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Harry F. Keller, *Die Umwandlungen der Elemente. Zusammenfassender Vortrag über die wichtigsten Tatsachen der Radioaktivität.* (Journ. Franklin Inst. 166. 213—25. Sept. [5/3.*].) SACKUR.

L. Zehnder, *Über die Polarisation des Lichtes bei der Glasreflexion.* Vf. schließt aus Verss. mit einem neuen, von ihm konstruierten Halbschattenpolarimeter, daß gewöhnliches, unpolarisiertes Licht durch Reflexion von Glas niemals in linear polarisiertes, sondern nur in elliptisch polarisiertes Licht verwandelt wird. Nach einer die Brechung benutzenden Methode kann nur der Brechungswinkel, nicht aber der Polarisationswinkel nach dem BREWSTERSchen Gesetz berechnet werden. (Ann. der Physik [4] 26. 998—1018. 28/8. [1/7.] Halensee-Berlin.) SACKUR.

Heinrich Erfle, *Bemerkung zu der Arbeit von Herrn Fr. Schön: Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen.* (cf. S. 568.) Der Vf. hält SCHÖNS Experimentalmethode für sehr brauchbar. Nur über die Darst. der Kurven herrschen Differenzen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 591—96. 30/8. [28/7.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Haber, *Über die Bunsenflamme.* Nach den Unterss. von HABER mit RICHARDT u. ALLNER (Ztschr. f. anorg. Ch. 38. 5; C. 1904. I. 342; Journ. f. Gasbeleuchtung 48. 1035 ff.; C. 1906. I. 309) stellt sich im Innenkegel einer mit hohem Luftgehalt brennenden Bunsenflamme das Wassergasgleichgewicht $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ein, wenn die Temp. höher als 1250° ist. Aus der Analyse der abgesaugten Gase kann man daher die Temp. berechnen, da das Gleichgewicht bekannt ist. Empfindlicher aber ist die Best. der Temp. mit Hilfe des Gleichgewichtes $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$, das man durch Absaugen der Gase aus einer Kohlenoxydflamme erhalten kann. Aus den Verss. des Vf. und seiner Mitarbeiter folgt, daß die Temp. in dieser Flamme rund 2600° beträgt; in Übereinstimmung mit dieser Angabe wurde ein dünnes Iridiumblech in der Flamme gerade zum Schmelzen gebracht. Mit steigendem Sauerstoffgehalt wächst die „Konstante“; offenbar geht mit dem Sauerstoff eine endotherme Veränderung vor.

Das grüne Licht, das der Innenkegel der Bunsenflamme ausstrahlt, ist eine

sogenannte Reaktionsstrahlung; die Ggw. von unverbranntem Methan kann, wie besondere Verss. zeigten, die Lichtwirkung nicht erklären. Die Gase im Innenkegel besitzen eine erhebliche Leitfähigkeit, etwa wie die einer 0,01-n. Elektrolytlösung. Eine Überschlagsrechnung lehrt, daß mindestens der 10⁹. Teil des Gases ionisiert sein muß. Es ist wohl möglich, daß diese Ionen die Einstellung des Gleichgewichtes katalytisch beschleunigen. Mit steigender Temp. dürfte diese elektrolytische Dissoziation zunehmen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 571—74. 4/9. [3/8.*] Vortrag auf dem Südwestdeutschen Chemikertag in Heidelberg.) SACKUR.

B. L. Vanzetti, *Hydrolyse gelöster Salze.* (Vorlesungsversuch.) Die Hydrolyse läßt sich leicht und schnell demonstrieren, wenn man die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Hydrolysenprodd. benutzt. Ein Reagensglas wird zu $\frac{3}{4}$ mit einer 5—10%ig., mit schwach basischer Phenolphthaleinslg. versetzter Gelatine gefüllt u. eine ca. 10%ige *Eisenchloridlsg.* darüber geschichtet. Dann bilden sich sofort in der Gelatine zwei verschieden schnell wandernde Schichten. — Bei *Kupfersulfat* tritt dasselbe Phänomen schwächer auf, bei *Kobalt-* und *Nickelsalzen* gar nicht. Bei FeCl_3 und CuSO_4 ist die Trennung schon im Verlauf einer Stunde deutlich sichtbar. (Gaz. chim. ital. 38. II. 98—99. 23/7. [15/4.] Mailand. Chem. Lab. d. K. Landwirtsch. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

L. Holborn und **F. Henning**, *Über das Platinthermometer und den Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 50 und 200°.* HENNING hat den Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 0 und 200° bestimmt (Ann. der Physik [4] 22. 607; C. 1907. I. 1565), jedoch nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ$. Die neuen Verss. der Vf. streben eine Genauigkeit von $0,01^\circ$ an. Die Temp. wurden mittels Platinwiderständen bestimmt, die bei 150 und 200° mit dem Stickstoffthermometer verglichen wurden. Dieses selbst wurde durch Best. der Kpp. von Naphthalin, Benzophenon und Schwefel geeicht. Die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes wurden nach einer dynamischen Methode bestimmt; zur Druckmessung dienten bei allen Temp. Quecksilbermanometer bis zu 12 m Höhe. Die Temp. der Quecksilbersäule wurde durch die Widerstandsbest. eines innerhalb des Hg geführten Nickeldrahtes gemessen. Auf die Einzelheiten der Siedepunktsapparate kann im Referat nicht eingegangen werden; es wurden zur Erhöhung der Genauigkeit alle erdenklichen Korrekturen berücksichtigt. Die Resultate werden in einer Tabelle mitgeteilt, die eine auf $0,01^\circ$ genaue Interpolation erlaubt. Ein Vergleich mit den Messungen REGNAULTS ergibt zwischen 50 u. 200° eine Übereinstimmung der Temp. für gleiche Drucke innerhalb $0,02^\circ$. Unterhalb 50° sind die Bestst. REGNAULTS wohl nicht so zuverlässig, weil die benutzte statische Methode ungenau ist.

Es wurde ferner der Kp. von *Schwefel* zwischen 650 und 850 mm Druck bestimmt und zu $t = 445,00 + 0,0912(p - 760) - 0,000042(p - 760)^2$ gefunden. (Ann. der Physik [4] 26. 833—83. 25/8. [9/7.] Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

SACKUR.

Chr. Ries, *Einfluß der Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften des Selens.* (Cf. Chem.-Ztg. 9. 164. 228; C. 1908. I. 1247. 1519.) Die bisherigen mit Selenzellen erhaltenen Resultate widersprechen sich vielfach. Widerstand u. Lichtempfindlichkeit des Se sind vollständig abhängig von der Art des Erhitzungsprozesses (Höhe der Erhitzungstemp. u. Dauer des Abkühlens) u. von der Feuchtigkeit des Se, bezw. der Luftfeuchtigkeit, während alle anderen Umstände untergeordneter Bedeutung sind. Der Vf. arbeitet mit MERCK'schem Se u. mit Kohlenelektroden.

Der Widerstand einer längere Zeit auf über 200° erhitzten Se-Zelle nimmt in vielen Fällen allmählich bis zu einem Maximum zu. Das ist mitunter durch Schlechterwerden der Kontakte erklärt worden. Neue Verss. zeigen nun, daß die Widerstandszunahme auf einer Verdampfung beruht und der Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Vergleicht man zwei Präparate, von denen das eine bei 140° kristallisiert ist, während das andere amorph bleibt, bei höherer Temp., so leitet das vorher kristallisierte besser.

Die Literaturangaben über die Hygroskopizität des Se widersprechen einander vielfach.

Der Vf. stellt mit demselben reinen Material Zellen nach 6 verschiedenen Erhitzungsarten her und stellt die zeitlichen Leitfähigkeitsänderungen im Hellen und Dunklen tabellarisch und graphisch dar.

Erhitzt man das amorphe Se gleichmäßig von der Zimmertemp. bis kurz vor den F., hält bei 200° längere Zeit konstant u. kühlt sehr langsam ab, so beobachtet man folgendes: Die Präparate nehmen allmählich Feuchtigkeit auf, wodurch ihr Leitvermögen bis zu einem Maximum wächst. Mit der Zunahme des Feuchtigkeitsgehalts steigern sich die anomalen Vorgänge. Die negative Lichtempfindlichkeit, bezw. die Leitfähigkeitsabnahme bei Belichtung ist nur eine scheinbare, da die durch die Feuchtigkeit verursachten Vorgänge (Polarisation etc.) die positive Lichtempfindlichkeit überdecken. Erst bei der Abdunklung kommt der Photoeffekt durch die sofortige Leitfähigkeitsabnahme momentan wieder zur Geltung. — Kühlt man die Präparate, die sonst wie oben hergestellt sind, sehr rasch ab, so sind sie gegen Luftfeuchtigkeit unempfindlich. Erhitzt man die Präparate weniger hoch, nicht bis auf 200°, und kühlt langsam ab, so sind sie weniger anomal als die ersten. Der Feuchtigkeitsgehalt der Präparate nimmt mit der Erniedrigung der Erhitzungstemp. ab; die scheinbare Leitfähigkeitsabnahme bei Belichtung ist an hohe Erhitzungstemp. gebunden. Kühlt man die nicht bis auf 200° erhitzten Präparate rasch ab, so verhalten sie sich ganz normal. Ganz allgemein haben die empfindlichsten Präparate den höchsten Widerstand, und weisen solche mit niedrigem Widerstand nur geringe Empfindlichkeit auf.

Schließlich stellt sich der Vf. Zellen in der Weise her, daß geschmolzenes Se 4 Stdn. lang konstant auf 200° gehalten wird, bis es kristallisiert; dann wird es langsam oder rasch abgekühlt. Langsam gekühltes Se verhält sich auch hier wie hygroskopisches, rasch gekühltes normal, doch war alsdann die Lichtempfindlichkeit meist gering. — Der Vf. schließt, daß es sich bei der (namentlich bei langsamem Abkühlen großen) Hygroskopizität des Se empfiehlt, die Präparate in evakuierte Röhren einzuschließen. Die metallische Leitfähigkeit u. die sogen. negative Lichtempfindlichkeit stehen in keinem Zusammenhang.

Zum Schluß wird die *photoelektromotorische Kraft* behandelt. Tauchen die Se-Elektroden in eine Fl., so fließt der Photostrom stets in der Richtung der Lichtstrahlen: von der beschatteten Se-Elektrode durch die Fl. zu der belichteten. Polarisation hat nur auf die Stärke des Stroms, nicht auf seine Richtung Einfluß (direkte Erregung einer EMK. durch das Licht). Ist das Se zwischen zwei durchsichtigen Metallfolien eingeschmolzen, so entsteht eine EMK. nur bei Belichtung und verschwindet beim Abdunkeln sofort. Die Natur der Elektroden ist ohne Einfluß auf die Richtung des Stroms, der von der belichteten Selenseite nach der unbelichteten fließt. Preßt man dünne Selenscheibchen zwischen zwei Drahtnetze, so handelt es sich bei Belichtung nur um Leitvermögensänderungen, nicht um die Erregung einer EMK. Diese Zellen nehmen bei ihrer Herst. Feuchtigkeit auf und zeigen ein anomales Verhalten. (Physikal. Ztschr. 9. 569—82. 1/9. [19/6.] Uffenheim in Bayern.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Walter Peters, *Über die Beziehungen zwischen Affinitätsresiduum und Addi-*

tionsvermögen. In den sogenannten Molekularverbb. bewirken die in den Molekülen noch vorhandenen Nebenvalenzen den Zusammenhalt; bei den Ammoniakaten tritt diese Erscheinung besonders deutlich hervor. Vf. hat im Anschluß an seine Arbeiten über die Zunahme der Valenz bei tiefer Temperatur (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1478; C. 1907. I. 1314) das Verhalten von Salzen schwerer und edler Metalle gegen NH_3 in der Kälte studiert. Eine wohldefinierte Zunahme der Molekülzahl ließ sich nur bei $AgCl$, dessen Pt-Doppelsalzen, $AgBr$ und Silberplatincyannür feststellen. Bei anderen Salzen, z. B. Kaliumgoldrhodanid, Silberrhodanid, fand keine bei einer bestimmten Temperatur plötzlich eintretende und durch eine ganze oder halbe Molekülzahl ausdrückbare, sondern eine mit dem Sinken der Temperatur gleichmäßig fortschreitende Aufnahme von NH_3 statt, oder es bildete sich ein fl. Ammoniakat von großem NH_3 -Gehalt. Manche Salze, bei denen NH_3 -Addition bisher nicht beobachtet wurde, zeigten eine solche in dem App. von LEY und WIEGNER, in welchem die Vers. ausgeführt wurden; andere erreichten eine höhere Molekülzahl, als beim Arbeiten in offenem Gefäße. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Kolonne a enthält die Zahl der NH_3 -Moleküle, welche der Körper im Eudiometer aufnimmt; b die der Moleküle, welche das Ammoniakat im evakuierten Exsiccator behält; c. die Zahl jener Moleküle, welche letzteres Prod. von neuem im Apparat addiert ($a = b + c$).

Nr.		a	b	c
1	Kobaltcyanür, $Co(CN)_2$	2	0	
2	Kobaltrhodanür, $Co(SCN)_2$	6	2	4
3	Nickelrhodanür, $Ni(SCN)_2$	6	3	3
4	Nickeldithionat, NiS_2O_6	6	4	2
5	Quecksilberrhodanid, $Hg(SCN)_2$	4	1	3
6	Quecksilberacetat, $Hg(C_2H_3O_2)_2$	4	2	2
7	Quecksilberpropionat, $Hg(C_2H_5O_2)_2$	4	2	2
8	Silberchlorid, $AgCl$	1,5 + 1,5	0	
9	Silberbromid, $AgBr$	1,5 + 1	0	
10	Silberjodid, AgJ	0,5	0	
11	Silbercyanat, $AgCNO$	1	0	
12	Silberrhodanid, $AgSCN$	2 + v	0	
13	Kaliumgoldchlorid, $KAuCl_4$	3	0	
14	Kaliumgoldrhodanür, $KAu(SCN)_4$	5	2	3
15	Kaliumgoldrhodanid, $KAu(SCN)_4$	v	4	v - 4
16	Platinchlorür, $PtCl_2$	5	4	1
17	Silberplatinchlorür, Ag_2PtCl_4	6 + 1,5	3	3 + 1,5
18	Kaliumplatincyanür, $K_2Pt(CN)_4$	1	0	
19	Silberplatincyanür, $Ag_2Pt(CN)_4$	4 + 1	2	2 + 1
20	Kobaltplatincyanür, $CoPt(CN)_4$	6	2	4
21	Kaliumplatinrhodanür, $K_2Pt(SCN)_4$	2	2	0
22	Silberplatinrhodanür, $Ag_2Pt(SCN)_4$	6	4	2
23	Natriumplatinchlorid, Na_2PtCl_6	6	5	1
24	Silberplatinchlorid, Ag_2PtCl_6	8 + 2	4	4 + 2
25	Kaliumplatinrhodanid, $K_2Pt(SCN)_6$	12	6	6
26	Silberplatinrhodanid, $Ag_2Pt(SCN)_6$	14	6	8

Steht in a oder c die Summe zweier Zahlen, so bedeutet die erste die bei Zimmertemperatur addierten Moleküle, die zweite das in der Kälte aufgenommene Gas. v ist eine von der Temperatur abhängige Variable.

Aus der Tabelle ergeben sich folgende Regelmäßigkeiten. Bei den Oxydsalzen ist die Molekülzahl stets größer, als bei entsprechenden Oxydulsalzen; bei den Gold- und Platinsalzen ist die Molekülzahl stets größer, als bei den entsprechenden Verbb. des Ag und Hg, da letztere, als die elektropositiveren Metalle, die Säure-

reste mehr absättigen. Ersetzt man in einem Alkaliplatindoppelsalze mit der Molekülzahl x die 2 Mol. Alkalisalz durch 2 Mol. eines Ag-Salzes derselben Säure mit der Molekülzahl y , so ist die Molekülzahl des resultierenden Ag-Pt-Doppelsalzes $z = x + 2y$ nur bei Nr. 22. Ist hingegen x groß, so hat z einen kleineren Wert als den berechneten (23, 24); ist $x = 0$ oder klein, so fällt z größer aus (18, 19, 20). — PtCl_2 addiert 5 Mol., K_2PtCl_6 gar kein NH_3 ; da also der Affinitätsrest des PtCl_2 ausreicht, um 5 Mol. NH_3 oder 2 Mol. KCl zu binden, so muß die Bindung zwischen PtCl_2 und KCl weit stärker sein, als die zwischen PtCl_2 und NH_3 , womit die verschiedene Beständigkeit beider Verbb. in Einklang steht. — Die Bindung zwischen 1 Mol. Salz und 1 Mol. Krystallwasser ist im allgemeinen jener zwischen 1 Mol. Salz und 1 Mol. NH_3 gleichwertig. — Bei den Halogenverbb. des Ag zeigt sich eine ähnliche Abstufung in der Tendenz zur Ammoniakatbildung wie bei den Halogeniden des Hg (LEY, WIEGNER); während die Tension des $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sich nicht messen läßt, ist die des $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bei 35° bereits 2 mm u. die des $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bei 35° sogar 72 mm. Bei den Ag-Halogeniden macht sich die verminderte Neigung zur NH_3 -Addition schon in den Molekülzahlen bemerkbar.

Um während der Rk. ein Zusammenballen der Substanz (infolge der Bildungswärme) zu verhindern, wurde diese mit der gleichen Gewichtsmenge Seesand gemischt. Bei in der Kälte vollzogenen Additionen tauchte man das Kölbchen zur Hälfte in Ä., der durch feste CO_2 auf höchstens -20° abgekühlt war (NH_3 kondensiert sich bei -33°). — Kobaltcyanür, aus KCN und Kobaltacetat, sehr hygroskopisch; das graugrüne Ammoniakat entsteht in langsam verlaufender Rk. — Kobaltrhodanür; das dunkelbraune Salz wird langsam hellrotviolett, im Vakuum zuerst graublau, dann dunkelblau. — Ni-Rhodanür; das grüne Salz wird durch NH_3 langsam hellblau. — Ni-Dithionat; das blaue Ammoniakat entsteht beim Einleiten von NH_3 in die wss. Lsg.; verliert bei 100° oder im Vakuum 2 Mol. NH_3 u. wird blaugrün. — Hg-Rhodanid; bekannt war das FLEISCHERSche Ammoniakat $4\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [nicht, wie EHRENBURG angibt, $4\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$]; in dem neuen, gelblichen Ammoniakat ist 1 Mol. H_2O durch NH_3 ersetzt. — Hg-Acetat; bekommt durch NH_3 langsam einen Stich ins Blaue. — Propionat; F. 110° . — AgCl addiert bei 22° 1,5 Mol. und beim Eintauchen in 10° kalten Ä. weitere 1,5 Mol. NH_3 ; letztere werden jedoch über 3° wieder abgegeben. — AgBr wird während der ziemlich rasch verlaufenden Addition schwach rosa. — AgJ wird sehr schnell weiß, im Vakuum wieder gelb. — Ag-Cyanat reagiert langsam. — Ag-Rhodanid gibt keine konstante, ganze Molekülzahl. — K-Au-Chlorid; gelb, wird langsam orange. — K-Au-Rhodanür; das ziegelrote Salz ist nach der langsam verlaufenen Rk. braun. — PtCl_2 ; graugrün, wird langsam hellgrau bis weiß. — Ag-Pt-Chlorür; hellrot, wird langsam weiß. — K-Pt-Cyanür; gelb; ist nach schnell verlaufener Addition weiß. — Ag-Pt-Cyanür, reagiert schnell. — Co-Pt-Cyanür, ist nach der schnell verlaufenen Rk. hellrosa und wird im Vakuum hellblau. — Das rote K-Pt-Rhodanür ist nach der bei Zimmertemperatur sich ziemlich langsam vollziehenden Addition hellgelb und bildet bei -10° ein schwach grünes, fl. Ammoniakat. — Die gelbe Farbe des Ag-Pt-Rhodanürs hellt sich während der rasch verlaufenden Addition auf; bei -20° bildet sich ein fl. Ammoniakat. — Na-Pt-Chlorid, orange, ist nach schneller Rk. hellgelb. — Ag-Pt-Chlorid, ist nach langsamer Rk. heller. — K-Pt-Rhodanid, orangerot, durch NH_3 ziemlich schnell hellgelb. — Ag-Pt-Rhodanid; das orangerote Salz wird ziemlich schnell dunkelgrün und gleicht oberflächlich einem fl. Ammoniakat. — Keine Addition zeigten Kaliumgoldcyanid, Kaliumplatinchlorür und -chlorid und Kaliumiridiumchlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3175—86. 26/9. 14/8. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

A. de Gramont und C. de Watteville, *Über das ultraviolette Spektrum des*

Siliciums. Luft wurde über Siliciumchlorid geleitet und mit Leuchtgas gemischt. Die Flamme dieses Gemisches wurde mittels eines Quarzspektrographen photographiert. In gleicher Weise wurde ein zwischen zwei Siliciumstücke überschlagender Funke photographiert; die erhaltenen Wellenlängen u. Banden werden zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 239—42. [27/7.*]) SACKUR.

H. Goldschmidt, Neue Thermitreaktionen. Der Vortragende demonstriert eine Reihe von Vers., in denen an Stelle des Aluminiums andere Elemente oder Legierungen die „Thermitk.“ hervorrufen. Reines *Silicium* ist im allgemeinen nicht zu verwenden, nur mit einem Gemisch von CuO u. PbO reagiert es vollständig, jedoch erheblich langsamer als der gewöhnliche Thermit. *Calcium* kann das Aluminium vertreten, doch erhält man eine schwerfl. Schlacke von CaO, welche die B. eines einheitlichen Regulus verhindert. Dagegen bewähren sich Legierungen von Ca mit Si oder Al und von Mg mit Si sehr gut. Für die praktische Bedeutung dieser Legierungen ist nicht nur der calorische Effekt, sondern auch die Geschwindigkeit, mit der sie reagieren, maßgebend. Ein nach einem neuen patentierten Verfahren (DRP. 199193; C. Seite 271) dargestelltes *Calciumsilicid* dient in der Stahlindustrie als neues Raffinationsmittel, das dem Al gegenüber den Vorzug besitzt, eine sehr leichtfl. Schlacke zu bilden, und außerdem den Schwefelgehalt nahezu vollständig entfernt. Auf die Zus. der einzelnen vorgeführten Thermitmischungen kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 558—64. 28/8. [31/5.*] Votr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Wien-Essen.) SACKUR.

Erich Beck, Studien über die Darstellung von Legierungen nitridbildender Metalle. Zur Darst. von *Nitriden* der alkal. Erden u. des Magnesiums lassen sich Oxyde oder ähnliche billige Verbb. nicht direkt verwenden. Vf. suchte deshalb nach einem billigen Verf., um die für die Nitride gewünschten Metalle als solche oder als Legierungen zu gewinnen. Die Reduktion mit Kohle scheiterte daran, daß Carbide gebildet wurden. Vf. studierte danach solche elektrolytische Verff., bei denen ein Metall, das so gut wie keine Neigung zur Nitridbildung hat, in geschmolzenem Zustand als Kathode und Lösungsmittel für das andere Metall dienen u. der Elektrolyt aus einem Salze oder Salzgemisch mit möglichst großem Lösungsvermögen für MgO bestehen sollte. Durch Einblasen von Stickstoff in die geschmolzene Legierung sollte dann das eine Metall (Mg) in Nitrid übergeführt werden. Von fertigen Magnesiumlegierungen absorbierten Legierungen mit 50,1% Sn 40% N₂, mit 49,16% Pb 11% N₂, mit 49,95% Cu 43% N₂, mit 50,1% Sn 30% N₂ als Nitrid, während Al-Mg-Legierungen unbrauchbar waren.

Die Verss. des Vfs. zur Darst. von Mg-Sn- und Mg-Pb-Legierungen aus den Oxyden unter Anwendung von Fluoriden als Lösungsmittel hatten bei der kleinen Versuchsanlage des Vfs. nicht den gewünschten Erfolg, weil die hohe D. des Elektrolyten das quantitative Legieren des leichten Mg mit dem Kathodenmetall (Sn, resp. Pb) nicht gestattete. Bewegung des Kathodenmetalls erwies sich als vorteilhaft. Wegen der hohen FF. der Fluoride wird verhältnismäßig viel elektrische Energie verbraucht. Zur Auffindung niedrig schmelzender Gemische wurden deshalb einige Schmelzverss. ausgeführt u. Schmelzdiagramme ausgearbeitet, bei denen technische Salze in Kohletiegeln im Kryptolofen zusammengeschmolzen wurden. Der F. (702°) des *Eutektikums* aus *Kaliumfluorid* (60%) u. *Natriumfluorid* (cf. KURNAKOW, Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 186; C. 1907. I. 867) wurde durch *Zusatz von Magnesiumfluorid* (20% F. 789°, 30% 877,5°), bezw. *Calciumfluorid* (20% 770°, 30% 863°), sowie Gemischen dieser beiden (je 10% 813°, je 15% 867°) stets erhöht. Auf *Zusatz von Magnesiumoxyd* steigt der F. des Eutektikums (KF + NaF) bis zu einem Gehalt von 1% MgO, fällt dann bis 10% MgO (680°), um dann steil anzusteigen (bei 15%

MgO 951°). Zusatz von MgO zu einem Gemisch des Eutektikums (KF + NaF) mit 20% MgF₂ ließ den F. dieses Gemisches (789°) langsam ansteigen (1% MgO 810°, 5% MgO 826°). — *Calciumfluorid und Magnesiumfluorid*: F. (extrapoliert) von MgF₂ 1396°, von CaF₂ 1264°, Eutektikum bei 945° mit 48% CaF₂. — *Barium- u. Strontiumfluorid* bilden Mischkristalle miteinander; F. (extrapoliert) von SrF₂ 1190°, BaF₂ 1280°. — *Bariumfluorid u. Eutektikum von Calcium- u. Magnesiumfluorid* scheinen bis ca. 17% BaF₂ Mischkristalle zu bilden; ternäres Eutektikum bei 790° mit 70% BaF₂, 15% CaF₂ u. 15% MgF₂. Durch Zusatz von MgO wird der ternäre eutektische Punkt erniedrigt (764°); die Temp. des Beginns der Krystallisation steigt ziemlich rasch (schon bei 2% MgO 841°).

Die Verss. mit Chloriden (Carnallit aus 41,66% MgCl₂, 32,66% KCl, 25,66% NaCl) als Elektrolyten verliefen wesentlich günstiger, insofern als die Abscheidung des Mg infolge der geringen D. des Carnallits vollatändiger war.

Weitere Ausführungen beschäftigen sich mit der Rentabilität im Vergleich mit anderen bekannten Verf. zur Gewinnung von Stickstoff aus der Luft. (Metallurgie 5. 504—21. 8/9. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

John Koch, *Über die Wellenlänge der Reststrahlen von Gips*. Das Licht einer NERNSTschen Lampe wurde mehrfach von polierten Gipsflächen reflektiert u. durch ein JAMINsches Interferentialrefraktometer mit planparallelen Steinsalzplatten auf eine Thermosäule geworfen. Aus den Verss. ergibt sich, daß Gips ein Reflexionsmaximum von 8,68 μ besitzt. (Ann. der Physik [4] 26. 974—84. 25/8. [22/6.] Upsala. Physik. Inst. d. Univ.)
SACKUR.

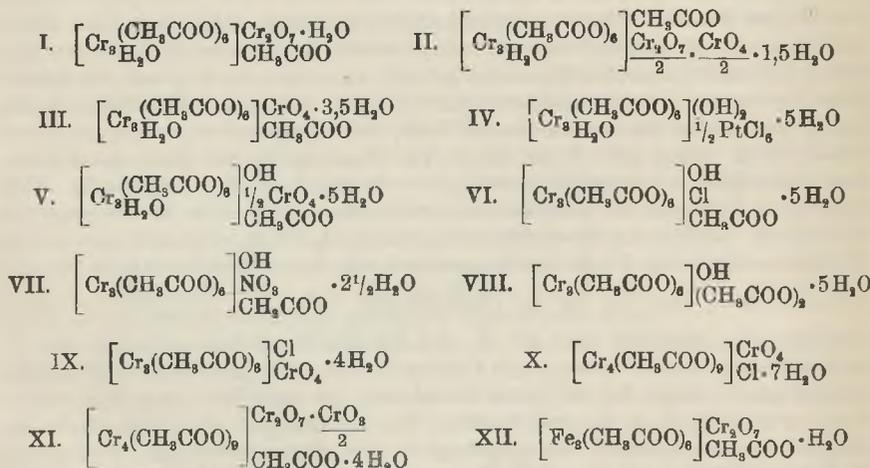
Walter Peters, *Über ein Zirkonquecksilberdoppelsalz*. Metallisches Zr bleibt beim Erhitzen mit Jodäthyl oder Quecksilberäthyl im Rohr auf 200° unverändert, ebenso ZrCl₄ mit Quecksilberäthyl oder -phenyl, wenn man das Rohr mit der Quecksilberluftpumpe auf 1 mm evakuiert. Arbeitet man jedoch mit der Wasserstrahlpumpe und erhitzt das Schießrohr mit ZrCl₄ und Hg-Phenyl einen Tag lang auf 140—150°, so bildet sich durch Einw. von Feuchtigkeit ein Zirkonquecksilberdoppelsalz: $ZrCl_4 + 2Hg(C_6H_5)_2 + H_2O = 2C_6H_5 + ZrOCl_2 \cdot 2HgClC_6H_5$. Daß nicht etwa das Hg an Zr gebunden ist, erhellt daraus, daß beim Erhitzen auf 170 bis 210° im Vakuum das *Quecksilberphenylchlorid*, HgClC₆H₅, fortsublimiert. Nach WERNER erklärt sich die B. des Doppelsalzes aus dem Affinitätsresiduum der Cl-Atome in ZrCl₄ und des Hg im Phenylchlorid: $ZrO \left\langle \begin{array}{l} Cl \cdots HgClC_6H_5 \\ Cl \cdots HgClC_6H_5 \end{array} \right.$ — Nach beendeter Rk. extrahiert man mit Ä. und filtriert; der Körper scheidet sich in weißen Nadeln aus, die sonst nur in Pyridin l. sind; zers. sich oberhalb 200°; sehr hygroskopisch; nimmt bei 100° fortwährend stark ab unter Entw. von HCl und ist dann nicht mehr l. in Ä. und Pyridin. Er stellt alsdann eine Verb. $Zr_3O_4Cl_4 \cdot 6HgClC_6H_5$ dar, während der ursprüngliche äth. Auszug wohl das Doppelsalz $ZrOCl_2 \cdot 2HgClC_6H_5$ enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3173—75. 26/9. [14/8.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)
JOST.

R. F. Weinland, *Über Salze einer Acetatochrombase*. (Vorläufige Mitteilung.) In Gemeinschaft mit M. Fiederer hat Vf. festgestellt, daß sich durch Erwärmen von Chromsäure mit Eg. gut krystallisierte Verbb. gewinnen lassen. Übergießt man 1 Tl. H₂CrO₄ mit 2 Tln. Eg. und erwärmt, so erstarrt die M. nach dem Erkalten und nach Hinzufügen von wenig Eg. krystallinisch. Das entstandene *Dichromacetat der Acetatochrombase* (I.) bildet im auffallenden Licht braunschwarze, u. Mk. braungüne Kryställchen, die als doppeltbrechende, vierseitige Prismen mit

Domen erscheinen. — Der Nachweis der Konstitution dieses Salzes wie auch des dunkelgrünen Chromatacetat wurde, zugleich mit der weiteren Unters., gemeinsam mit Th. Schumann und P. Dinkelacker ausgeführt. — Außer den von der genannten Base dargestellten Salzen existieren noch wl. Salze der Zinnchloridchlorwasserstoffsäure und der Hexachlorantimonsäure.

Verreibt man das Dichromatacetat mit wenig W., so löst es sich zunächst, dann aber scheidet sich das dunkelolivengrüne Chromatacetat (II.) aus in länglichen Täfelchen von rhombischem Umriss. — Durch Umkrystallisieren des Dichromatacetat aus W. gewinnt man das — zuerst aus H_2CrO_4 u. Eg. bereitete — dunkelgrüne Chromatacetat (III.) in teils kleinen, teils großen, ungleich sechsseitigen Säulen oder Platten. — Setzt man zur konz. wss. Lsg. eines der Chromatacetate $PtCl_4$, so scheidet sich ziemlich rasch ein in grünen, vierseitigen, gerade abgeschnittenen, häufig zu Büscheln vereinigten Säulen krystallisierendes basisches Salz der Base aus (IV.); verhältnismäßig wl. — Beim Versetzen der konz. Lsg. des Dichromatacetat mit so viel Pb-Acetat, daß auf 1 Mol. Base nur noch $\frac{1}{4}$ Mol. H_2CrO_4 in Lsg. enthalten ist, erhält man das basische Chromatacetat (V.). Die basischen Salze derselben Sättigungsstufe werden dargestellt, indem man aus einem der Chromatacetate mit Pb-Acetat in mäßigem Überschuß die Chromsäure fällt, das überschüssige Pb mit H_2S beseitigt, konzentriert und dann die betreffende S., wenig über die theoretische Menge, hinzufügt. Das so gewonnene Chloridacetat (VI.) bildet grüne, 4- und 6-seitige Blättchen; verliert beim Umkrystallisieren aus W. HCl unter B. basischerer Salze. — Nitratacetat (VII.), grüne, längliche 6-seitige Täfelchen.

In der mit Pb-Acetat von Chromsäure befreiten Lsg. befinden sich Acetate



der Base; aus der bis zur Sirupdicke konzentrierten Lsg. ließ sich das Diacetat (VIII.) abscheiden; hellgrünes, feinkrystallinisches Pulver; u. Mk. 4- und 6-seitige Täfelchen. — Eine konz. Lsg. des Dichromatacetat liefert mit konz. HCl das Chloridchromat (IX.) in dunkelgrünen, mkr., 6- oder 8-seitigen, bezw. langen, gerade abgeschnittenen Tafeln. — Bezüglich der Konstitution der Salze ist auf Grund der Bildungsweisen der Schluß berechtigt, daß man es mit einem stets gleich bleibenden positiven Komplexe von 3 Atomen Chrom mit 6 Essigsäureresten und W. zu tun hat. — In der konz. Lsg. des Diacetats erzeugt eine konz. Lsg. von $AgNO_3$ sogleich eine Ausscheidung von Ag-Acetat, ein Beweis, daß in der

Lsg. Essigsäureionen vorhanden sind. Unter den gleichen Bedingungen liefert das Nitratacetat keinen Nd. von Ag-Acetat; der außerhalb der Koordinationssphäre stehende Essigsäurerest ist also in konz. Lsg. wenig dissoziiert. Damit stimmt überein, daß dieser bei manchen Umsetzungen der Salze dem negativen Teil erhalten bleibt; zum Kation ist er aber nicht zu rechnen; die Zus. des Chloroplatinats, des Chloridchromats und eines Chlorids spricht dafür, daß 6 Essigsäurereste zum Kation gehören.

Um die Zahl der zum Kation zu rechnenden Wassermoleküle zu bestimmen, wurde im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; bisher sind nur die Chromatacetate untersucht. Gleichfalls noch nicht entschieden ist die Frage, ob die eine OH-Gruppe von einem Teil der basischen Salze oder die 2 OH-Gruppen beim Chloroplatinat und Chlorid innerhalb oder außerhalb der Koordinationssphäre sich befinden. — Die n. Salze reagieren in wss. Lsg. stark, die basischen mit einer OH-Gruppe schwach sauer; das Chloroplatinat (2 OH-Gruppen) ist zuerst neutral, dann schwach sauer. Alle Salze der Base mit farblosen SS. sind grün. — Aus der wss. Lsg. des Chloridacetats erhält man durch Ag_2O eine dunkelgrüne, alkalische Lsg. der freien Acetatochrombase; die Lsg. wird allmählich neutral, schließlich schwach sauer; es wandern Essigsäurereste aus dem Kation, und die Lsg. liefert Diacetat. — In Gemeinschaft mit E. Gußmann wurde festgestellt, daß die Base auch in einer Lsg. von Chromhydroxyd in Eg. enthalten ist; durch H_2CrO_4 scheidet sich daraus das dunkelgrüne Chromatacetat ab. Ferrihydroxyd liefert eine entsprechende Eisenbase. Auch wurden Chromatpropionate einer Propionatbase dargestellt. — Durch Erhitzen von Chromylchlorid u. Eisessig entstand ein Chloridchromat (X.), von H_2CrO_4 und Eg. ein sehr saures Chromatacetat der ETARDschen Base (XI.). — Aus Chromsäure, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und Eg. gewinnt man das Salz $\{Cr[Fe(CH_3COO)_2OH]_3\}Cl_2$; schwarze, 4-seitige Prismen mit rhombischem Querschnitt. Ein ähnlicher Aluminiumacetatkörper scheint gleichfalls zu existieren. — Beim Erhitzen von H_2CrO_4 , Eg. und H_2SO_4 bildet sich ein sehr hygroskopisches, grünes Pulver, das 3-wertiges Chrom, Eg. und H_2SO_4 enthält. — Löst man breiiges Ferriacetat und H_2CrO_4 in Eg., so erhält man beim Eindunsten das Dichromatacetat der Ferriacetatbase; dunkel granatrote, 4-seitige Prismen mit Domen (XII.); aus der wss. Lsg. fällt NH_3 sofort Ferrihydroxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3236—45. 26/9. [15/8] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

I. Bellucci und P. de Cesaris, *Über die Roussinschen Salze*. VI. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. 88. II. 285—99. — C. 1908. I. 1922; II. 21.) ROTH-Cöthen.

K. A. Hofmann und Karl Buchner, *Verbindungen von Kobaltnitriten mit p-Toluidin, Diazoaminotoluol, Hydrazin und Nitrosohydrazin*. (Vgl. K. A. Hofmann, BURGEE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3298; C. 1907. II. 1053.) Die Salze der Hexanitritokobaltisäure, $[Co(NO_2)_6]H_3$, mit NH_3 und Äthylamin sind auffallend beständig, zeigen jedoch bei erhöhter Temp. die für die Komponenten n. Umsetzungen. Solche Rkk. zwischen den Nitritgruppen des Komplexes u. den außerhalb, in zweiter Sphäre, festgehaltenen Salzteilen lassen Schlüsse zu über die Bindung der letzteren an den Komplex. — Tetranitritoditoluidinokobaltisaures Toluidin, $[N_4O_6Co(C_7H_7N)_2] \cdot HC_7H_7N$, bereitet man durch 12-stdg. Stehenlassen von Kobaltnatriumnitritlsg., $Co(NO_2)_6Na_3$ (aus $CoSO_4$, $NaNO_2$ u. Eg. in W.), p-Toluidin, Na-Acetat u. Eg. in verd. A. unter Eiskühlung; das abgeschiedene Krystallgemisch wird abgesaugt, mit W. und wenig A. gewaschen und das gelbe Diazoaminotoluol mit Ä. herausgelöst. Das Salz bildet bräunlichrote, spitz zulaufende, derbe Prismen; wl. in W. und A.; fast unl. in Ä. Nach dem Verf. von ROSENHEIM, KOPPEL

(Ztschr. f. anorg. Ch. 17. 49) wurde mittels Harnstoff und H_2SO_4 die Anwesenheit von 4 Nitritgruppen festgestellt.

Daß keine Diazogruppe, sondern p-Toluidin als solches vorhanden ist, geht aus der Spaltung mit alkoh. NH_3 hervor, die neben Ammoniakcobaltnitrit nur p-Toluidin liefert; auch KNO_2 -Lsg. treibt Toluidin aus unter B. von Kobaltkaliumnitrit. Obwohl also 1 Mol. p-Toluidin salzartig an die Nitritsäure gebunden ist, erfolgt doch keine Diazotierung; die Nitritgruppe in diesem Salz ist also weniger reaktionsfähig als sonst. Beim Kochen mit W. entsteht unter N-Entw. Nitrokresol, durch Einw. von NH_3 Aminonitrit. — Arbeitet man ohne Essigsäure, so erhält man *Nitritoquodidiazooaminotoluolkobalt*, $[NO_2Co(H_2O)(C_{14}H_{13}N_3)_2]$; glänzenschwarze, dicke Tafeln von rhombischem Umriß und bisweilen pyramidaler Ausbildung (aus w. A.); unl. in W., l. in w. A. (grünbraun); Ä. färbt sich grün mit gelbem Ablauf. Die Substanz ist beständig gegen SS., Laugen, Schwefelalkali u. starkes NH_3 , das nur bei langem Erhitzen angreift. Eine Nitritgruppe wurde mit Harnstoff + H_2SO_4 nachgewiesen; die Abspaltung von 2 Mol. Diazoaminotoluol gelang durch Hydroxylaminchlorhydrat + NH_3 in verd. A. — Die B. dieses Salzes aus Kobaltinatriumnitrit bedeutet eine tiefgehende Änderung des Komplexes, und doch bleibt die Koordinationszahl 6 erhalten, wenn man dem Diazoaminotoluol die Fähigkeit zuschreibt, je 2 Stellen zu besetzen.

Natriumdiammoniumkobaltnitrit (hexanitritokobaltisaures Natriumdiammonium), $[Co(NO_2)_6]Na_2N_2H_6$; aus Hydrazinsulfat, Na-Acetat, $NaHCO_3$ u. Natriumkobaltnitritlsg. in W.; gelbe, viereckige Krystalle; wl. in k. W. (gelb). Durch w. W. werden 2 Atome N_2 abgespalten; verd. HCl löst zu Kobaltchlorür unter Entw. von N_2 , NO und N_2O ; Cu-Acetat und NaOH liefern neben N_2 Cu_2O ; das Salz explodiert nicht beim Erhitzen. — Durch 16-stdg. Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 erhält man unter Abspaltung von 2 Mol. W. *Natriumnitrosohydrazinkobaltnitrit*, $[N_4O_2Co(NONH)_2]Na$. Da hier die außerhalb des Komplexes stehenden Hydrazingruppen mit 2 Nitritresten des Komplexes reagiert haben, so ist zu schließen, daß auch die in zweiter Sphäre befindlichen Teile zu einzelnen Komponenten des Komplexes Föhlung, also auch bestimmte räumliche Stellung haben. — *Hydroxodinitritohydrazinkobalt*, $[(HO)(N_2O_4)Co(N_2H_4)NH_2]_2$, aus Hydrazinsulfat in W., durch NaOH alkal. gemacht, und Natriumkobaltnitritlsg.; fast schwarze, nadelige Aggregate (in dünner Schicht purpurrot); fast unl. in W.; liefert mit h. W. unter N_2 -Entw. blaugrüne Flocken. Durch Kochen mit NaOH erhält man schließlich Kobaltohydroxyd, mit NaOH und Cu-Acetat N_2 und Cu_2O , mit HCl oder verd. H_2SO_4 N_2 , N_2O und Kobaltsalz. Trocken aufbewahrt, ist die Substanz beständig, erhitzt, verpufft sie unter starker Lichterscheinung. Ähnliche Prodd. entstehen auch mit Hilfe ammoniakalischer Hydrazinsalzlsgg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3084–90. 26/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) JOST.

M. Mayer und V. Altmayer, *Über die Beziehungen zwischen Nickel und Wasserstoff*. Zwecks näherer Beleuchtung der üblichen Annahme, daß bei der Reduktion nach SABATIER das Ni als Nickelhydrür katalytisch wirkt, haben Vff. die *Absorption von H_2 durch Ni* untersucht. Vergleichbar sind die von den Vff. gewonnenen Resultate mit den Daten von SIEVERTS (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 169; C. 1907. II. 1769). — Die in Figg. dargestellte Versuchsanordnung wird eingehend beschrieben. Das in einem elektrischen Horizontalofen ruhende Rk.-Gefäß ist aus Jenenser Glas gefertigt; es besteht aus einem zylindrischen Teil zur Aufnahme des Ni-Pulvers, der an einer Seite geschlossen ist, während er an der anderen in eine längere Capillarröhre ausläuft, die am Ende einen Schliff trägt und so an den übrigen App. angeschlossen werden kann. — Zur Darst. des Ni-Pulvers erhitzt man Co-freies $Ni(NO_3)_2$ und reduziert dann das Oxyd durch H_2 bei 500° , bis keinerlei

Wasserbildung mehr nachzuweisen ist. — Nach Einfügen des Reaktionsrohres in die Apparatur evakuiert man, steigert die Ofentemperatur auf etwa 550° u. läßt dann eine bestimmte Menge H_2 eintreten. Zeigen sich Wassertröpfchen am Austritt der Capillare aus dem Ofen, so muß noch mehrfach evakuiert und mit H_2 behandelt werden.

Nachdem vollkommen oxydfreies Ni erzielt ist, gestaltet sich die Durchführung der Vers. folgendermaßen. Man hält die Temperatur, z. B. 360° , konstant, evakuiert, läßt aus der Bürette ein gemessenes Volumen H_2 eintreten, verschließt und stellt mit dem Manometer Verb. her. Solange der Druck im Manometer sich nicht ändert, wird auch die Temp. konstant gehalten. Nimmt der Druck einen anderen Wert an, so wird er abgelesen und die Temp. erhöht. Die Geschwindigkeit der ersten Einstellung ist sehr verschieden und hängt stark von der angewandten Menge H_2 ab. Von 20 zu 20° wird die Einstellung des Gleichgewichtes beobachtet; die Dauer der einzelnen Einstellungszeiten beträgt, vom Erreichen der Temp. ab gerechnet, etwa 20 Min. Bis zu 560° wurden Beobachtungen ausgeführt; die beim Steigern der Temp. erhaltenen Druckwerte wurden während der Abkühlungsperiode kontrolliert und demgemäß das Gleichgewicht von beiden Seiten bestimmt. Nach Beendigung des Vers. wurde der vom Ni aufgenommene H_2 wieder abgespalten, indem man unter gleichzeitigem Evakuieren die Temp. auf etwa 560° steigerte.

Die Menge des zugeführten H_2 , vermindert um das noch im Reaktionsgefäß befindliche Gas, gibt das Volumen des vom Ni absorbierten H_2 . An einem Versuchsbeispiel erläutern Vff. die Berechnung der gesuchten Gasmenge. — Die ausgeführten Versuchsreihen sind in einer Tabelle zusammengestellt; sie erstrecken sich auf das Temperaturintervall von 360 — 560° . Bei stets konstantem Volumen wurde der Druck des H_2 variiert ($\frac{1}{15}$ — $\frac{4}{5}$ Atmosphären); hierbei nahm, z. B. bei 360° , 1 Vol. Ni $5,5$ — 50 Vol. H_2 auf. — Aus den in einer Fig. graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersieht man, daß die Kurven geradlinig verlaufen, entsprechend dem HENRYschen Gesetz; d. h. die aufgenommenen Mengen sind direkt proportional den Wasserstoffdrucken. Das System Ni- H_2 ist also bivariant. — Eine weitere Tabelle veranschaulicht die Einstellungszeiten des Gleichgewichtes nach Zugabe des H_2 ; die Zeiten wachsen außerordentlich mit steigender H_2 -Konzentration. — Die Abhängigkeit der H_2 -Aufnahme des Ni vom Partialdruck des H_2 läßt sich durch das Verhältnis des im Ni gebundenen und des im Gasraum frei vorhandenen H_2 darstellen; eine Tabelle zeigt die Konstanz der Zahlenwerte für gleiche Temp., d. h. die Geltung des HENRYschen Absorptionsgesetzes. — Schließlich sind in einer Tabelle die für die einzelnen Versuchstemperaturen berechneten Löslichkeitskoeffizienten zusammengestellt, d. h. das Verhältnis von gebundenem H_2 (mg) in 1 l Ni (= 8900 g) zu dem in 1 l Gasraum frei vorhandenen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3062—74. 26/9. [12/8.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.) JOST.

S. Curie, *Über die Bildung von Nebeln in Gegenwart von Radiumemanation*. In einer früheren Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1145; C. 1908. I. 512) war mitgeteilt worden, daß sich Wasserdampf in Gegenwart von Radiumemanation kondensiert, daß aber die Kondensationszentren weder aus Ionen, noch aus Molekeln der Emanation bestehen. Möglicherweise entstehen in dem Gas chemische Verbb., die den Dampf kondensieren. Mit Luft und reinem W. bildet sich unter den gewählten Versuchsbedingungen, d. h. in Glaskolben von 150 ccm und einer Emanationsmenge entsprechend 0,03 g $RaCl_2$, ein sehr schwacher Nebel, aus Kohlendioxyd und W.-Dampf gar kein Nebel. Benutzt man aber an Stelle des reinen W. eine 50%ig. Schwefelsäure, so entsteht ein intensiver und beständiger Nebel. Arbeitet man nicht mit zugeschmolzenen, sondern durch einen Gummistopfen verschlossenen Gefäßen, so wird der Nebel stets dichter, ebenso wenn man ein

Stück geschmolzenen Schwefels in das W. bringt, ferner bei Ggw. von Petroläther oder Schwefelkohlenstoff. Auch mit festen Stoffen, wie Jod, erhält man mit Emanation einen Nebel, desgleichen in Ggw. von Aktiniumemanation. Aus der Einw. eines elektrischen Feldes geht hervor, daß die Nebeltröpfchen nicht geladen sind, obwohl sich die Teilchen rasch zu den Elektroden bewegen. Die chemischen Verbb., die unter dem Einfluß der Emanation entstehen und die Kondensation veranlassen, sind nach vorläufigen Verss. Kohlenoxyd, Stickoxyd, Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd (mit S u. organischen S-Verbb.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 379—82. [17/8.*]) SACKUR.

W. Geibel, Platin. *Vorkommen, Gewinnung, Anwendung.* Die ältesten Fundorte des Platins liegen in Südamerika. Da die spanische Regierung im 18. Jahrhundert fürchtete, die Goldmünzen könnten damit verfälscht werden, ließ sie das Gold begleitende Platin ins Meer werfen. Heute liefert der Ural 95% der gesamten Platinmenge. Außer dem gediegenen Metall ist seit 1889 ein zweites Pt-Mineral bekannt, der Sperrylit, PtAs₂. Das gediegene Rohplatin enthält eine Legierung, die aus 70—85% Pt, einigen Prozenten Fe, häufig etwas Au u. aus den 5 Platinbegleitmetallen Pd, Rh, Ru, Ir u. Os (Legierung Osmiridium) besteht. Zur Trennung von den Begleitmetallen wird das Erz mit Königswasser behandelt, wodurch Sand u. Osmiridium im Rückstand bleiben. Durch Oxydationsmittel werden dann Os und Ru als flüchtige O-Verbb. entfernt, Pt und Ir liefern mit Salmiak wl. Verbb., aus denen man durch Glühen die Metalle erhält, die einer besonderen Trennung unterworfen und dann durch Schmelzen in kompakte Form übergeführt werden müssen. Reinstes käufliches Pt enthält höchstens 0,01% Verunreinigungen. — Von Anwendungen, teils für sich, teils in Form von Legierungen, seien genannt die Anwendung für Kontakte an Induktionsapp., elektrischen Klingeln etc., für Brillantfassungen, Schmuckgegenstände, Ketten etc., als Elektrodenmaterial, zur elektrischen Heizung, zur Glühlampenfabrikation, zu Zündspitzen für Explosionsmotoren. Bei der Verwendung zu Geräten für chemische Laboratorien u. Fabriken ist zu berücksichtigen, daß es sich mit leicht schmelzenden Metallen (auch Pb) zu niedrig schmelzenden Legierungen vereinigt. Den größten Verbrauch, 2000 kg jährlich, etwa $\frac{1}{3}$ des gesamten Verbrauchs, haben die Fabriken künstlicher Zähne. Sein Ausdehnungskoeffizient ist wie gleich dem des Glases auch etwa gleich dem der Zahnmasse. — Der Preis betrug 1880 600 M. für das kg, stieg 1890 auf 2500, fiel 1892 auf 700, stieg dann bis 1906 auf 5000 M. und fiel 1907 auf 3300 M. Nur etwa $\frac{1}{3}$ des angewendeten Metalls wird umgeschmolzen, $\frac{2}{3}$ gehen für den Gebrauch verloren. (Sonderabdruck aus der Festschrift zur Feier des 100jährigen Bestehens der Wetterausischen Ges. f. d. gesamte Naturkunde zu Hanau a. M. 1908. 11—28. Sep. vom Vf.) BLOCH.

Bruno Weiß, Über pyrophore Legierungen. Nach älteren Beobachtungen geben die Metalle der Ceritgruppe beim Ritzen mit Eisen an der Luft selbstentzündliche Späne. Nach den Unterss. von AUER v. WELSBACH geben jedoch die reinen, elektrolytisch an Kohlen dargestellten Metalle keine Funken, sondern nur die Legierungen, die Eisen enthalten. Das Optimum liegt bei einem Gehalt von 30% Fe; schon bei leiser Berührung mit dem Reibstahl erhält man intensive Lichtwrkg. Die pyrophoren Legierungen sind luftbeständig, hart und spröde; ihr F. ist nahe gleich dem des Gußeisens. Das Fe kann durch Ni, Co oder Mn ersetzt werden, doch verringert sich der pyrophore Charakter bei vollständigem Fehlen des Fe. Die *Cer-Eisen-Legierungen* geben die am besten zündenden Funken. Die *Lanthanlegierungen* eignen sich besonders zur intensiven Lichtentw. Die pyrophoren Legierungen können vielfache Anwendung zur Entzündung von Gasflammen, Grubenlampen etc. finden.

(Ztschr. f. Elektrochem. 14. 549—51. 28/8. [31/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellsch. Wien-Treibach.) SACKUR.

G. Hindrichs, Über einige Chrom- und Manganlegierungen. Die Herst. von Legierung des Cr und Mn bieten ungewöhnliche experimentelle Schwierigkeiten. Um eine Durchmischung des fl. Cr mit anderen fl. Metallen zu erreichen, muß die Schmelztemp. des Cr (1550°) erheblich überschritten werden, da Cr (98,7%_{ig.}) bei seinem F. noch sehr zähflüssig ist. Die Legierungen wurden im elektrischen Kohlerohren zusammen geschmolzen. Während bis etwa 50% Cr noch Porzellanschmelzröhren angewendet werden konnten, mußten die Cr-reicheren Legierungen in Magnesiagefäßen hergestellt werden; infolge der Porosität der Magnesiaröhren wird jedoch eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlenstoff aus den beim Abbrand des elektrisch geheizten Kohlerohres entstehenden Gasen aufgenommen. Ferner mußte auf Schärfe bei der Best. der Temp. und der Zeitdauer der Krystallisation an Haltepunkten verzichtet werden, da die Wärmeeffekte meist kleine waren und wegen der geringen Widerstandsfähigkeit der Schutzröhren (Porzellan) des Thermo-elementes gegen den Angriff der Schmelze schnell abgekühlt werden mußte. Zur Eichung des Thermo-elementes, welche infolge Zerstörung durch die Schmelze häufig wiederholt werden mußte, dienten die FF. des Sn 231,5°, Sb 630,6°, Au 1064°, Ni 1451°, Pd 1541°.

Zinn und Chrom zeigen fl. eine Mischungslücke von 0—87% Cr bei 1420°. Cr gibt mit Sn Mischkrystalle von etwa 0—5% Sn. Sn (13%_o) erniedrigt den F. des Cr bis auf 1420°, Cr den des Sn nicht wesentlich. Zuletzt krystallisiert praktisch reines Sn.

Kupfer und Chrom sind fl. nur wenig (Lücke von etwa 2—98% Cr?) mischbar. Cr (schon 0,5%_o) erniedrigt den F. des Cu um etwa 8°, Cu den des Cr um etwa 80°. Trotz ihrer verschiedenen D.D. geben die beiden fl. Metalle eine recht beständige Emulsion.

Silber und Chrom zeigen fl. eine Mischungslücke, die sich von weniger als 25% bis etwa 92% bei ca. 1464° erstreckt. Ag (8%_o) erniedrigt den F. des Cr bis ca. 1464°. Zuletzt krystallisiert praktisch reines Ag.

Zink, bezw. Cadmium geben mit *Chrom* keine homogenen Legierungen. Auf den Abkühlungskurven mit Zn und Cr fand sich 10—15° über dem F. des Zn ein Knick und in der Nähe des F. von Zn ein Haltepunkt. Der F. des Cd wurde durch Cr nicht geändert.

Blei und Chrom haben fl. eine Mischungslücke von etwa 10 (jedenfalls weniger als 25) bis ca. 73% Cr bei 1470°. Pb (27%_o) erniedrigt den F. des Cr bis etwa 1470°. Zuletzt krystallisiert praktisch reines Pb (F. 324°).

Aluminium und Chrom bilden eine hochschmelzende [Legierungen mit 96, bezw. 85,7% Cr waren bei 1900° (gemessen mit WANNESCHEM Pyrometer) noch nicht geschmolzen] Verb. (wahrscheinlich AlCr₃), die (nach mkr. Beobachtung) mit Cr Mischkrystalle bildet, mit fl. Al aber nur wenig (Lücke von weniger als 5 bis 55% Cr bei ca. 975°) mischbar ist. Der F. des Al wird durch Cr (weniger als 5%_o) um 19° erniedrigt. Schmelzen mit 2 und 5% Cr zeigten bei 563° einen kleinen Haltepunkt, für den eine befriedigende Erklärung nicht gefunden wurde (cf. auch die Haltepunkte der Ni-Al- und Co-Al-Legierungen bei 550°: GWYER, Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 146; C. 1908. I. 1034). — Bei der Herst. der Legierungen ist das Oxydationsbestreben des Al sehr störend. Ferner geht *Aluminium* bei 1650° eine lebhaft *Reaktion mit Magnesia* ein unter B. einer grauen M., die innerhalb einiger Tage in ein gelblichgraues Pulver zerfällt. Legierungen mit mehr als 70% Cr konnten deshalb nicht im elektrischen Ofen hergestellt werden, sondern wurden nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. aus Cr₂O₃ u. Al gewonnen [um die Bk. zu beschleu-

nigen, wurde $K_2Cr_2O_7$ (nach OLIE JUN., Chemisch Weekblad 3. 662; C. 1906. II. 1755) zugesetzt]. Die im elektrischen Ofen hergestellten Legierungen sind an der Luft nicht haltbar; die untere (Cr-reichere) Schicht zerfällt nach einigen Tagen zu einem grauen, krystallinischen Pulver.

Für die Manganlegierungen wurde *Mangan* [98% ig.; F. 1207°; eine Verflüchtigung (cf. LORENZ u. HEUSLER, Ztschr. f. anorg. Ch. 3. 225; C. 93. I. 463) in der Nähe des F. wurde nicht beobachtet] aluminothermisch aus Manganoxydul hergestellt. Die Legierungen wurden in Porzellanröhren unter N_2 im elektrischen Kohlerohofen zusammengeschmolzen.

Mangan und Silber zeigen fl. eine Mischungslücke von weniger als 2—37% Mn bei 1145° (die Ag-reichere Schicht ist die schwerere). Ag (12%) erniedrigt den F. des Mn auf 1145°, Mn (weniger als 2%) den F. des Ag auf 945°.

Aluminium und Mangan bilden zwei Verb., denen vielleicht die Formeln $MnAl_2$ (?) und Mn_2Al (?) zukommen. Mn_2Al (F. 1279°) zeigt ein breites Maximum (von 5—20% Al), so daß sich nicht entscheiden läßt, ob die Verb. unzers. schm. oder dabei in zwei Fll. zerfällt, und bildet mit Mn und Al Mischkrystall von 100 bis 38% Mn; der gesättigte Mischkrystall mit 38% Mn ist mit Al nur beschränkt mischbar und bei 980° mit zwei Fll. (ca. 14 und 42% Mn) im Gleichgewicht; bei 1040—1050° treten bei 70—100% Mn kleine Haltepunkte (Maximum 85% Mn) auf, die wahrscheinlich auf eine chemische Bk. (Zerfall der Mischkrystalle von 70—100% Mn in Mn und eine Krystallart mit 70% Mn) zurückzuführen sind. — $MnAl_2$ (?) schm. bei 670° unter Zers., wobei sich ein Mischkrystall mit etwa 38% Mn u. eine Schmelze mit etwa 6% Mn bildet, u. krystallisiert mit Al eutektisch. Die Wärmeeffekte bei der Krystallisation sind recht gering, so daß die Ergebnisse der thermischen Analyse nicht immer genügend sicher waren. Legierungen mit 25 u. 30% Al zeigten bei 710° weitere sehr kleine Wärmeeffekte, deren Ursache nicht aufgeklärt wurde. — HEUSLER (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 260; C. 1904. I. 1181) fand, daß Legierungen, die Mn u. Al im Verhältnis der At.-Geww. enthielten, die größte Magnetisierbarkeit besaßen. Nach Vf. sind Al-Mn-Legierungen mit 100—25% Al (AlMn entspricht 32,5% Al) unmagnetisch; dagegen zeigten Legierungen von 25 bis 15% Al schwache Suszeptibilität, welche bei 15% ein Maximum erreichte und bei 10% Al nicht mehr nachweisbar war. — Die Al-Mn-Legierungen sind infolge Oxidation des Al schwierig herzustellen, saigern stark und zerfallen langsam zu einem grauen Pulver. Die Legierungen von 0—60% Al waren so spröde, daß sie beim Schleifen zersprangen.

Bei den vom Vf. untersuchten Metallpaaren ist die Löslichkeit des niedriger schmelzenden Elements in dem Metall mit höherem F. bei der Temp. des oberen nonvarianten Gleichgewichts (Gleichgewicht einer Krystallart mit zwei Fll.) größer als umgekehrt. Die von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 113; 53. 446; 55. 289; C. 1906. I. 1475; 1907. II. 118 und 1289) aufgestellten Regeln werden bestätigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 414—49. 7/9. [16/7.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

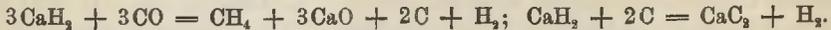
H. Stanley Redgrove, *Über thermochemische Beziehungen, die zugunsten der Baeyerschen Spannungstheorie sprechen*. Nimmt man an, daß die vier Valenzen des C-Atoms normalerweise dieselbe Richtung, haben wie vier vom Mittelpunkt nach den Ecken eines regulären Tetraeders gezogene Gerade, so beträgt bekanntlich der Winkel φ , um welchen die zwei benachbarte C-Atome verknüpfenden Valenzen aus ihrer natürlichen Lage abgelenkt werden, beim Äthylen $54^\circ 44'$, beim Tri-

methylen 24° 44', beim Tetramethylen 9° 44', beim Pentamethylen 0° 44', beim Hexamethylen —5° 16', beim Acetylen 70° 32'. Aus den von STOHMANN ermittelten Werten für die molekulare Verbrennungswärme der Polymethylenverb. und der entsprechenden Verb. mit offener Kette ergeben sich nun unter Berücksichtigung früherer Überlegungen (Chem. News 95. 193. 301; C. 1907. I. 1616; II. 677) als thermochemischer Ausdruck der in den genannten Polymethylenverb. herrschenden intramolekularen Spannung die folgenden Zahlen: für Äthylen der Wert $T_2 = 15$ Cal., für Trimethylen $T_{III} = 20,8$ Cal., für Tetramethylen $T_{IV} = 23,1$ Cal., für Pentamethylen $T_V = 0$ Cal., für Hexamethylen $T_{VI} = -1,8$ Cal. Für Acetylen ergibt sich aus den Beobachtungen THOMSENS der Wert $T_3 = 44,5$ Cal. Dividiert man diese Zahlen durch die Anzahl der Bindungen, die sich in dem betreffenden Ring im Zustand der Spannung befinden, so erhält man die Werte $t_2 = \frac{1}{2} T_2 = 7,5$ Cal., $t_{III} = \frac{1}{3} T_{III} = 6,9$ Cal., $t_{IV} = \frac{1}{4} T_{IV} = 5,8$ Cal., $t_V = 0$ Cal., $t_{VI} = -0,3$ Cal., $t_3 = 14,8$ Cal. Diese Werte für t sind zu betrachten als die thermischen Äquivalente der Spannung, die erzeugt wird durch Ableitung einer C-C-Bindung aus ihrer normalen Lage; sie zeigen eine bemerkenswerte Abhängigkeit von den oben angeführten Ablenkungswinkeln φ u. sprechen für die Richtigkeit der BAYERSchen Spannungstheorie. — Als thermochemisches Maß der im Äthylenoxyd herrschenden intramolekularen Spannung (vgl. hierzu S. 476) ergibt sich aus der Differenz zwischen der berechneten (293,7 Cal.) und beobachteten (311,7 Cal.) molekularen Verbrennungswärme der Wert von 18 Cal. (Chem. News 98. 25—27. 17/7. London W.) HENLE.

M. Mayer und **V. Altmayer**, *Methansynthesen mit Calciumhydrür*. Um festzustellen, ob Hydrüre befähigt sind, Wasserstoffübertragung herbeizuführen, haben Vff. die Einw. von CO, CO₂ und C auf Calciumhydrür studiert. Die Darst. des Calciumhydrürs geschieht durch Überleiten von H₂ über erhitztes Ca. Das Reaktionsgefäß, das auch für die Methansynthesen benutzt wurde, ist ein in der Mitte erweitertes Rohr aus Jenenser Glas; damit die Endgase den Ofen schnell verlassen können, ist das eine Ende des Rohres capillar gehalten. Zur Heizung dient ein elektrischer Horizontalofen. — Man bringt Ca-Drehspäne in das Rohr, verdrängt die Luft durch H₂ und heizt an. Bei etwa 240° beginnt die Absorption des H₂ und nimmt mit steigender Temp. beträchtlich zu; solange die Aufnahme noch lebhaft ist, erhöht man die Temp. nicht. Zum Schluß ist die Rk. träge, und man muß zur Beendigung noch längere Zeit H₂ überleiten. — Wird rasch auf über 300° erhitzt, so verläuft die Absorption stürmisch unter erheblicher Temperaturzunahme (über 600°). Zweckmäßig steigert man also die Temp. von 270° ab ganz langsam. — Das CaH₂ ist grau, leicht pulverisierbar, zerfällt schnell an der Luft und zers. sich mit W. und verd. SS. unter lebhafter H₂-Entw.

Bei den Verss. zur Methansynthese passieren die Gase nach Verlassen des Rohres einen Blasenähler und werden dann in einer Pipette über Hg aufgefangen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2135; C. 1907. II. 28). Die Analyse der Endgase geschieht mittels der Explosionspipette. — Leitet man Kohlenoxyd über Calciumhydrür, so ist zwischen 300 und 400° keine Rk. zu bemerken; erst von 400° ab findet Methanbildung statt. Aus den Vorverss. ist ersichtlich, daß bis etwa 600° erhebliche Mengen Methan gebildet werden, daß aber mit steigender Temp. die Ausbeute abnimmt. Bei 500, 550 und 600° ausgeführte Verss. sind in einer Tabelle zusammengestellt. CO ist im Endgase nur vereinzelt nachweisbar; bei derselben Temp. wachsen die gebildeten Methanmengen mit steigender Gasgeschwindigkeit. Z. B. enthält bei 500° und 0,5 ccm/Min. das Endgas 42,75% CH₄ und 51,86% H₂, dagegen bei 500° und 1,0 ccm/Min. 65,66% CH₄ und 29,46% H₂. Der Vorgang läßt sich nur dadurch erklären, daß CO und CaH₂ in verschiedener Weise zu

reagieren vermögen. — Der graue bis schwarze Rückstand entwickelt mit W. H₂ und C₂H₂, daneben starker Geruch nach NH₃ (Calciumnitrid); das mit W. behandelte Prod. löst sich in verd. HCl (wenig CO₂) bis auf einen Rückstand von C. Die Rk. verläuft also folgendermaßen:



In derselben Weise ließ man *Kohlensäure* auf *Calciumhydrür* einwirken. Die tabellarisch geordneten Verss. zeigen, daß in der Regel die CO₂ ganz verschwindet; bisweilen entsteht etwas CO; auch hier sinkt der Methangehalt mit steigender Temp. Der Reaktionsverlauf ist: $2\text{CO}_2 + 4\text{CaH}_2 = \text{CH}_4 + 4\text{CaO} + \text{C} + 2\text{H}_2$. Durch Unters. der Rückstände erkennt man, daß auch CO₂ verschieden reagiert; es finden sich dieselben Stoffe wie bei CO, doch in anderem Mengenverhältnis; auch ameisen-saures und oxals-aures Ca ließen sich nachweisen. — Verreibt man *Calciumhydrür* innig mit *Kohlenstoff* (Ruß), bringt das Gemisch ins Reaktionsrohr, verdrängt die Luft durch H₂ und erhitzt, so zeigt bei 270° das Endgas die Ggw. von nur H₂ und N₂; oberhalb 270° erhält man hauptsächlich CH₄ und H₂. Es wurde mit und ohne Durchleiten von H₂ gearbeitet. Bei höherer Temp. hört die B. von CH₄ fast ganz auf. C wird also durch CaH₂ kräftig zu CH₄ reduziert. — Die Unters. der Rückstände ergab neben unverändertem C große Mengen von Calciumcarbid. — Zum Schluß bringen Vf. eine tabellarische Zusammenstellung der Unterss. der Rückstände, die bei der Einw. von CO, CO₂ und von C auf CaH₂ entstehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3074—80. 26/9. [12/8.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.)

JOST.

Paul Gaubert, *Über die flüssigen Krystalle der Ester des Ergosterins*. Vf. prüfte, ob das von TANRET (vgl. S. 716) studierte *Ergosterin* sich auch in bezug auf die physikalischen Eigenschaften vom Cholesterin scharf unterscheidet. Es ergab sich: 1. Die Ergosterinester besitzen eine fl. anisotrope Phase, aber zum Unterschied von den entsprechenden Cholesterinestern ist dieselbe beim Propionat und Acetat ziemlich schwer zu erkennen. 2. Die fl. Krystalle der Ergosterinester sind viel viscoser und deutlicher individualisiert als diejenigen der entsprechenden Cholesterinverb. 3. Cholesterin, Ergosterin und Fungisterin geben, mit Orcin erhitzt, je eine noch nicht untersuchte Verb., welche eine krystalline Fl. liefert. 4. Ein Tropfen Ergosterin und Fungisterin gibt, nach dem Schmelzen auf dem Objektglas erstarrt und mit einem Deckglas bedeckt, keinesfalls Sphärolithen mit schraubenartig eingewickeltem Aufbau und kann dadurch leicht von den Cholesterin- und Phytosterinverb. unterschieden werden (vgl. WALLERANT, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 605: C. 1907. I. 88). (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 498—500. [14/9.*].)

ERTZOLD.

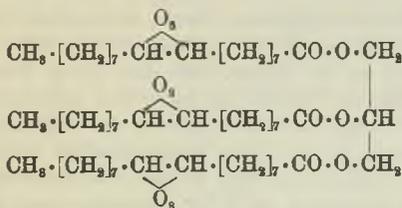
E. Molinari, *Über die Einwirkung des Ozons auf doppelte und dreifache Bindungen. Erwiderung an C. Harries*. Die abweichenden Mitteilungen von HARRIES einerseits und von MOLINARI und SONCINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2735; C. 1906. II. 1392) andererseits veranlaßten den Vf., in Gemeinschaft mit FENAROLI und BAROSI (vgl. die folgenden Ref.) zu einer erneuten Unters. des *Ölsäureozonids* und seiner Zersetzungsprodd. Durch diese werden die Ergebnisse der früheren Arbeiten des Vfs. bestätigt. — Der Vf. begründet nochmals das Recht zur Fortsetzung seiner Unterss. und weist die Einwendungen, die HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1227; C. 1908. I. 1970) gegen die Ergebnisse der Unterss. des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4154; 41. 585; C. 1907. II. 1905; 1908. I. 1261) über das Verhalten von organ. Verb. mit doppelter und dreifacher Bindung

gegen Ozon als unberechtigt zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2782—85. 26/9. [22/7.] Mailand. Chem. Lab. d. Ges. f. Förd. d. Künste u. Gewerbe.) SCHMIDT.

E. Molinari und P. Fenaroli, *Die doppelten Bindungen in der Formel der Cholesterine und Phytosterine*. Die von MOLINARI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2737; C. 1906. II. 1392) begonnenen Unterss. über die Einw. von O_3 auf Cholesterin sind von den Vf. fortgesetzt worden, um mit Hilfe der Ozonidrk. Aufklärung über die Doppelbindungen im Molekül dieses Alkohols zu erhalten. — *Phytosterin* (aus Calabarbohnen) nimmt in Chlf.-Lsg. $2O_3$ auf; seine Ozonzahl wurde zu 24,5, bezw. 25,2 (ber. 24,84) ermittelt. Das *Ozonid*, $C_{27}H_{46}O_7$, bildet eine weiße, krystallinische M., die sich oberhalb 100° zers., setzt J aus KJ in Freiheit und gibt eine schwache Aldehydrk. — Das *Phytosterin* besitzt zwei doppelte Bindungen, die 2 Mol. Ozon zu binden vermögen. — Die Bestimmung der Ozonzahl erfolgte bisher in der Weise, daß man die betreffende Verb. in einem geeigneten Lösungsmittel mittels eines ozonisierten Luftstromes ozonisierte, darauf den größten Teil des Lösungsmittels im ozonisierten Luftstrom entfernt und schließlich den Rückstand von den letzten Anteilen des Lösungsmittels durch wochenlanges Trocknen im Vakuum befreite. Da die Lösungsmittel meist leicht flüchtige Substanzen sind, und die Ozonide sich fast immer erst oberhalb 100° zers., so läßt sich obige Methode dadurch vereinfachen, daß man die letzten Anteile des Lösungsmittels im Vakuum bei 60° entfernt. — Die Ozonzahl eines *Phytosterins* (aus Nußöl) wurde zu 24,12 ermittelt. Das *Ozonid*, $C_{27}H_{46}O_7$, ist krystallinisch und besitzt die gleichen Eigenschaften wie das oben beschriebene. — Die Ozonzahl des *Cholesterins* wurde zu 24,7 (ber. für $C_{27}H_{46}O + 2O_3$: 24,87) gefunden. Auch das Cholesterin enthält demnach zwei doppelte Bindungen. — *Cholesterinozonid*, $C_{27}H_{46}O_8$. — *Bombyceterin* (aus Bombyx-Mori-Puppen) gab die Ozonzahl 24,93; es entspricht dies der Aufnahme von 2 Mol. Ozon ($C_{27}H_{46}O + 2O_3$). — Die Ozonzahl ist ein geeignetes Hilfsmittel zur Feststellung der wahren Doppelbindungen in organischen Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2785—88. 26/9. [22/7.] Mailand. Chem. Lab. d. Ges. f. Förd. d. Künste u. Gewerbe.)

SCHMIDT.

E. Molinari und P. Fenaroli, *Trioleinozonid und seine Zersetzungsprodukte*. Läßt man auf *Triolein* in Hexanlsg. Ozon einwirken, so nimmt es 3 Mol. Ozon auf, seine Ozonzahl wurde zu 16,45 (ber. für $C_{57}H_{104}O_{15}$: 16,27) gefunden. Das *Trioleinozonid* (siehe nebensteh. Formel) ist ein dickfl., fast gallertiges, farbloses Öl; zers. sich bei 136° und ist in Ä., Essigsäure, Bzl. und Chlf. l. — Das Ozonid wurde mit 20%ig., alkoh. KOH auf dem Wasserbade erwärmt, die Lsg. nach dem Verjagen des A. angesäuert u. das ausgeschiedene Öl von der Lsg. getrennt. Aus der letzteren krystallisierte die *Azelainsäure* aus; in dem wss. Filtrat derselben wurde das Glycerin



nachgewiesen. Das in der verd. S. unl. Öl gab bei der Dest. mit Wasserdampf in dem Dest. die *Nonylsäure* und in dem Rückstand die beiden von MOLINARI und SONCINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2741; C. 1906. II. 1392) beschriebenen SS. $C_{18}H_{36}O_8$ und $C_{18}H_{32}O_6$ (vgl. folgendes Ref.). — Das Ozonid zeigte ebenso wie das Ölsäureozonid bei der Zers. mit W. keine Wasserstoffperoxydrk., wodurch der Nachweis geliefert ist, daß diese Ozonide sich durch Addition von 3 Atomen Sauerstoff an die doppelte Bindung gebildet haben. Zur Prüfung auf H_2O_2 diente die von ARNOLD und MENTZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2902; C. 1902. II. 1240)

vorgeschlagene Benzidinrk. Die positive Rk. mit Bichromat und \ddot{A} ., die HARRIES erhalten hat, ist wahrscheinlich anderen Substanzen als H_2O_2 zuzuschreiben.

Die Vff. haben Verss. zur Best. neuer chemischer Konstanten zur Analyse der Fette und Öle angestellt. a) Jodzahl der Ozonide von Ölsäure, Elaidinsäure und Triolein. Löst man diese Ozonide in A. oder wenig Chlf. und fügt eine alkoh. Lsg. von KJ hinzu, so wird Jod in Freiheit gesetzt. Es wurde versucht, mit Hilfe dieser Rk. direkt die Menge der Ölsäure oder des Trioleins in Gemischen verschiedener Fettsäuren, bezw. in Fetten und Ölen zu bestimmen. Es zeigte sich aber, daß das anfangs in Freiheit gesetzte Jod in der Kälte in Verlauf einiger Stunden teilweise, in der Wärme wieder vollständig gebunden wird, und demnach seine Menge nicht genau festgestellt werden kann. — Ölsäureozonid setzt z. B. nach einer halben Stunde 39,03% J in Freiheit, nach 24 Stdn. 39,65%. Wenn für jedes Ozonmolekül ein Atom J frei gemacht wird, so berechnet sich eine Jodzahl von 38,45. Trioleinonid zeigte, wenn auch in geringerem Grade, die eben angeführte Eigenschaft. Bei der Zers. des Ozonids der Fettsäuren aus Olivenöl mit KJ wurden unter einander abweichende Resultate erhalten. Die Methode bedarf, um brauchbare Ergebnisse zu liefern, noch eines weiteren Ausbaues. — b) Verseifungszahl der Ozonide. Die direkte Best. der Ölsäure in Fettsäuregemischen wurde durch direkte Gewichtsbest. seiner Zersetzungsprodd. (Nonylsäure, Azelainsäure etc.) versucht; jedoch wurden keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Die Best. der Verseifungszahlen des Ozonids der Ölsäure und des Trioleins führte dagegen zu einem günstigeren Ergebnis. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2789—94. 26/9. [22/7.] Mailand. Chem. Lab. d. Ges. f. Förd. der Künste und Gewerbe.) SCHEIDT.

E. Molinari und C. Barosi, Die Zersetzungsprodukte des Ölsäureozonids. Während nach HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2844. 3732; C. 1906. II. 1394; 1907. I. 24) bei der Zers. des Ölsäureozonids mit W. ausschließlich H_2O_2 , Azelainsäurehalbaldehyd und Nonylaldehyd entstehen, erhält man (vgl. MOLINARI u. FENAVOLI, s. vorstehendes Ref.) bei der Zers. des Ozonids auf trockenem oder nassem Wege kein H_2O_2 ; es bilden sich Aldehyde nur in geringer Menge; als Hauptprodd. treten Azelainsäure, Nonylsäure und die Säuren $C_{18}H_{32}O_8$ und $C_{18}H_{30}O_8$ auf. Da es nicht ausgeschlossen schien, daß diese 4 SS. aus den Aldehyden durch Oxydation entstanden sind, so haben die Vff. die Zers. des Ozonids in Ggw. von Kaliumbisulfit ausgeführt, indem dieses jede Oxydation ausschließt, die Aldehyde fixiert und es ermöglicht die SS., die sich als direkte Zersetzungsprodd. bilden, unverändert abzuscheiden. — *Ölsäureozonid.* Dickes, gelbliches Öl, D.¹⁸ 1,0218; D.²² 1,0205; ll. in Bzl. und Chlf., l. in CS_2 und absol. A., wl. in Hexan, fast unl. in k. PAe.; scheidet J aus KJ aus. — Zur Zers. wurde das Ozonid mit einer fast gesättigten Kaliumbisulfitlsg. auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Extraktion der erhaltenen Lsg. mit \ddot{A} wurden die freien SS., die sich bei der Zers. direkt gebildet hatten, isoliert. Das so erhaltene Säuregemisch bestand aus den 4 oben erwähnten SS., von denen zunächst die *Azelainsäure* durch Ausziehen mit h. W. gewonnen, dann die *Nonylsäure* durch Dest. mit Wasserdampf isoliert und schließlich in dem Rückstand die beiden hochmolekularen SS. in der früher angegebenen Weise mit Hilfe ihrer Ca-Salze getrennt wurden. Die *Säure* $C_{18}H_{30}O_8$, F. 41°, ist vielleicht als eine *Oxystearinsäure*, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(OH) \cdot C_8H_{18} \cdot CO_2H$, aufzufassen. — Der *Säure* $C_{18}H_{32}O_8$ kommt vielleicht die Zus. einer *Bioxybiazelainsäure* (*Azelainsäurealdol*, siehe vorstehende Formel) zu.

Die bei der Zers. des Ozonids erhaltene Lsg. wurde nach der Extraktion mit \ddot{A} . und NaOH genau neutralisiert, darauf wurden die Aldehyde mit \ddot{A} . aufgenommen,

die zurückgebliebenen Halbaldehyde und Säuren mit H_2SO_4 in Freiheit gesetzt und mit \ddot{A} . ausgezogen. Aus den letzten Mutterlaugen wurde nach genauer Neutralisation mit H_2SO_4 durch $FeCl_3$ ein Gemisch zweier SS. gefällt, von denen die eine ein l. Ca-Salz, die andere ein unl. Ca-Salz bildet. — Die einfachen Aldehyde, die mit H_2SO_4 und \ddot{A} . aus ihren l. Bisulfitverb. abgeschieden wurden, sind nach der Trennung nicht mehr in Bisulfit l. und auch in Alkalien unl. Sie wurden also polymerisiert. — Bei der Dest. des Aldehydgemisches unter vermindertem Druck (50 mm) ging zunächst der *Paranonylaldehyd*, $(C_9H_{16}O)_3$, bei 85–105° über; kristallinische M., F. 28°; unl. in W., Alkalien, Bisulfit, l. in Chlf. und \ddot{A} . Bei weiterer Dest. ging zwischen 160 u. 230° eine Fl. über, aus der sich im CO_2 -Strome eine Fraktion vom Kp. 190° isolieren ließ. Diese gab ein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, das aus Methylalkohol in Krystallen vom F. 54° erhalten wurde und die Zus. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(OH) \cdot C_5H_{11} \cdot C : N_2H \cdot CO \cdot NH_2$ hat. — Die braune, ölige Fraktion, welche die Halbaldehyde (s. o.) enthalten mußte, gab nur eine schwache Aldehydrk. und scheint Oxydations-, bezw. Kondensationsprodd. des Azelinaldehyds zu enthalten. Aus ihr konnte das Azelinaldol neben einer anderen S., die ein unl. Ca-Salz gab, gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2794–99. 26/9. [22/7.] Mailand. Chem. Lab. d. Ges. f. Förd. d. Künste u. Gewerbe.) SCHMIDT.

Ph. Wagner, *Neues über die Zersetzung der Sulforicinusölsäure mit verdünnten Säuren*. Durch 2-stdg. Kochen von *Sulforicinusölsäure*, $C_{18}H_{30}O_2 \cdot SO_3H$, mit 10 bis 20% ig. H_2SO_4 wurde eine neue *Säure* von der Zus. $C_{18}H_{34}O_4$ erhalten, die im Gegensatz zu Ricinusölsäure bei -18° noch nicht erstarrt. Sie stellt ein dickes Öl dar, und ihr K-, Na- u. NH_4 -Salz bilden Gallerten. Das Pb-Salz ist amorph und unl. in \ddot{A} . (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 284–85. 1/9. Worms.) HENLE.

I. K. Phelps und E. W. Tillotson jr., *Über die Esterifizierung von Malonsäure*. Zur Darst. reiner *Malonsäure* wurde Malonsäurediäthylester unter Anwendung einer im Original eingehend beschriebenen *Modifikation* des *Hempelschen Glasperlenaufsatzes* rektifiziert u. das innerhalb $\frac{2}{10}^0$ übergehende Prod. bei ca. 50° mit sehr verd. HNO_3 verseift. Die Esterifizierungsverss. wurden in dem früher (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 368: C. 1907. II. 224) beschriebenen App. nach den l. c. angegebenen Prinzipien durchgeführt. Die Ausbeute an Ester wächst mit der angewandten Menge A. und der Dauer des Vers. (70,2% aus 50 g Malonsäure und 200 ccm A., 1^h 50'). Bei Anwendung von HCl-haltigem A. wächst die Ausbeute um mehr als 20%. Zusatz von $ZnCl_2$ bis zu 10 g auf 50 g Malonsäure erhöht die Esterausbeute progressiv, während ein Zusatz von 5 g H_2SO_4 gegenüber 2 g keinen Vorteil bietet. 2 g H_2SO_4 gaben mit 200 ccm absol. A. bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Einw. 93,3% der theoretischen Estermenge, 1 g $ZnCl_2$ mit 300 ccm A., der 1,25% HCl enthielt, bei 50 Minuten langer Einw. 92,7%, 10 g $ZnCl_2$ mit 200 ccm A. (1,25% HCl) bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Einw. 92,8%. H_2SO_4 und $ZnCl_2$ + HCl verkürzen vor allem den Reaktionsverlauf. Bei zu hoher Temp. zers. sich zuviel Malonsäure. Die beste Ausbeute (96,1%) wurde durch 8-stdg. Erwärmen einer alkoh. Malonsäurelg. mit H_2SO_4 auf 50° u. 2-stdg. Behandeln des Rückstandes mit einer neuen Portion A. erzielt. Die Verluste durch Zers. der S., bezw. des Esters oder Verflüchtigung des Esters erreichten dabei nur 2,1%. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 243–52. Sept. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. und M. A. Phelps und E. A. Eddy, *Über die Reinigung von Estern*. Die Vff. reinigten bei ihren quantitativen Esterifizierungsverss. die Rohester gewöhnlich durch Ausschütteln mit \ddot{A} . bei Ggw. von überschüssiger Na_2CO_3 -Lsg. und Abdest. der niedrig sd. Prodd. u. schließlich des Esters unter vermindertem Druck.

Sie prüfen nun an den Beispielen des *Bernsteinsäure-, Malonsäure- u. Benzoesäure-äthylesters*, ob sich unesterifizierte organische S. und anwesende Mineralsäure ohne Esterverluste durch überschüssiges festes Kaliumcarbonat entfernen lassen. Je 75 g der reinen Ester wurden mit 2 g der entspr. S., 2 ccm konz. HCl oder 1 ccm konz. H_2SO_4 , 10 ccm A. und 10 g K_2CO_3 -Pulver gemischt, unter vermindertem Druck abdest. und das Destillat im Vakuum rektifiziert. Die Verluste erreichten bei Bernsteinsäureester 0,6 g, bei Malonsäureester 1,25 g, bei Benzoesäureester 0,25 g. Bei der von den Vff. angenommenen speziellen Esterifizierungsmethode durch Einleiten von Alkoholdampf etc. (vgl. vorstehendes Ref.) ist diese Reinigungsmethode gut brauchbar. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 253—56. Sept. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. Phelps und E. W. Tillotson jr., *Über die Umwandlung von Cyanessigsäureester in Malonsäureester*. Ausgangsprod. war *Cyanessigsäureester* vom Kp. 205,6 bei 206° (korr.). Die Verseifung der Cyangruppe erfolgt durch H_2SO_4 bei Wasserbadtemp. noch nicht, bei Ggw. geringer Mengen HCl bei 110° nur langsam; dagegen verläuft die Rk. mit viel HCl bei Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren sehr rasch bei der Temp. der sd. alkoh. Lsg. Bei Ggw. von 1—2 Mol. W. können hohe Ausbeuten erzielt werden, höhere jedoch noch, wenn kein W. zugesetzt wird; in letzterem Fall entsteht W. durch eine Nebenrk., oder es zerfällt der zunächst entstehende Orthoester in den normalen Ester und Äthyläther. Katalysatoren, wie $ZnCl_2$ oder noch besser H_2SO_4 , erhöhen die Ausbeute beträchtlich. 96,3% der Theorie an *Malonsäureester* werden erhalten, wenn man 50 g *Cyanessigsäureester* mit 125 ccm absol. A. u. 4 g H_2SO_4 in einer Eis-Kochsalzkältemischung durch 4-stdg. Einleiten mit HCl sättigt und dann während 2 Stdn. bei 100—110° mit 2 ccm A. esterifiziert. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 257—63. Sept. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. Phelps und E. W. Tillotson jr., *Untersuchungen über den Einfluß von Katalysatoren bei der Esterbildung. Über die Esterifizierung von Cyanessigsäure*. Zur Darst. reiner *Cyanessigsäure* wurde innerhalb $\frac{1}{2}$ Grad sd. Ester mit dem doppelten Volumen W. und etwas HNO_3 bei ca. 60° verseift. Die S. bildet feine, weiße, hygroskopische Krystalle, F. 66,1—66,4° (korr.). — Durch ca. 1-stdg. Behandeln mit A. allein bei 100—110° wurden 63% der Theorie an Ester erhalten; die Ausbeute wächst mit der Dauer der Rk. und bis zu einem gewissen Grad mit der Menge von zugefügten Katalysatoren. Ein Gehalt des A. an 1,25% HCl bewirkt bei 100—110° teilweise B. von Malonsäureester, während mit H_2SO_4 diese Verseifung nicht erfolgt. Mit A. und H_2SO_4 ist die Esterifizierung vollständiger als mit A. und $ZnCl_2 + HCl$. Eine nahezu theoretische Esterausbeute (97,1%) erhält man durch 2-stdg. Behandeln von 50 g *Cyanessigsäure* mit 200 ccm absol. A. und 2 g H_2SO_4 . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 264—66. September. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. Phelps und E. W. Tillotson jr., *Über die Darstellung von Malonsäure oder ihrem Ester aus Monochloressigsäure*. Bei der Darst. von *Cyanessigsäure* aus *Chloressigsäure* (Ausgangsprod. war 95%ige *Chloressigsäure*) ist es wesentlich, daß man mit einem Überschuß von KCN und in alkal. Lsg. bei ca. 100° arbeitet. Die alkal. Lsg. des cyanessigsäuren Na soll nicht bei hoher Temp. eingedampft oder längere Zeit gekocht werden, da sich sonst Na-Malonat dabei bildet und wieder zers. Die wss. Lsg. der *Cyanessigsäure* wird am besten unter vermindertem Druck bei 70—80°, die alkoh. Lsg. bei ca. 60° eingedampft. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 267—74. September. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. Phelps und E. W. Tillotson jr., *Über die Darstellung von Cyanessigsäure und ihrem Ester aus Monochloressigsäure*. Die Vf. suchen, die bei der Umsetzung von Chloressigsäure mit KCN etc. (vgl. vorstehendes Ref.) als Nebenrk. erfolgende B. von Malonsäure möglichst hintanzuhalten. Soll reiner *Cyanessigsäure-ester* erhalten werden, so muß nach dem Ansäuern die wss. Lsg. der Cyanessigsäure unter vermindertem Druck eingedampft und die anwesende Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft werden. Die Ausbeute wird dadurch allerdings etwas geringer. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 275—80. September. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. und M. A. Phelps und E. A. Eddy, *Untersuchungen über den Einfluß von Katalysatoren bei der Esterbildung. Bromwasserstoffsäure und Zinkbromid bei der Bildung von Benzoesäureäthylester*. Die Vf. prüfen die katalytische Wrkg. von HBr und ZnBr₂ auf die Veresterung von Benzoesäure mit Äthylalkohol bei verschiedenen Temp. unter denselben Bedingungen wie bei der Einw. von HCl und ZnCl₂ (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 39; C. 1908. I. 727). Gewogene Mengen Benzoesäure und HBr wurden mit etwas A. bei Ggw. oder Abwesenheit von ZnBr₂ erhitzt und durch die Mischung HBr-haltiger Alkoholdampf geleitet. Es ergab sich, daß ZnBr₂ und HBr nicht in dem Maße die Veresterung befördern wie ZnCl₂ und HCl. Während HCl bei 100—110° ca. 10%, bei 125—150° ca. 25% Äthylchlorid bildet, liefert HBr schon bei 85—90° ca. 75% Äthylbromid. — Bei verschiedenen Verss. mit ZnCl₂ und HCl war die Esterausbeute der entstandenen Menge C₂H₅Cl umgekehrt proportional; dies spricht gegen die Annahme, daß die katalytische Wrkg. der HCl auf das nascierende C₂H₅Cl zurückzuführen sei. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 281—89. September. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. Phelps, H. E. Palmer und B. Smillie, *Untersuchungen über den Einfluß von Katalysatoren bei der Esterbildung. Die Wirkung gewisser Sulfate auf Benzoesäure und Bernsteinsäure*. Die katalytische Wrkg. der sauren Sulfate von *Kahum*, *Ammonium*, *Natrium*, *Pyridin* und *Anilin* auf die Veresterung von Benzoe- und Bernsteinsäure mit Äthylalkohol wird in derselben Weise geprüft wie früher die Wrkg. der Schwefelsäure (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 23. 368; C. 1907. II. 224). Mit keinem der Salze wurde die Wrkg. äquivalenter Mengen der freien H₂SO₄ erreicht. Nur NaHSO₄ wirkt fast ebenso gut; (NH₄)HSO₄ gibt schlechtere Ausbeuten, KHSO₄ beträchtliche Verluste; saures Pyridin- und Anilinsulfat wirken nur sehr wenig. Bei Bernsteinsäure wirkt das Pyridinsalz besser als das Anilinsalz, bei Benzoesäure geben beide gleich schlechte Resultate. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 290—95. September. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

I. K. und M. A. Phelps und E. A. Eddy, *Untersuchungen über den Einfluß von Katalysatoren bei der Esterbildung. Die Veresterung von Benzoesäure mit gewissen Chloriden*. Benzoesäure wurde mit HCl-haltigem Alkoholdampf bei 100 bis 110° und Ggw. der *Chloride* von Zn, Na, K, Li, NH₄, Cu, Ca, Sr, Ba, Hg, Al, Mn, Sn, Pb, Sb und Bi verestert. Dem am besten wirkenden ZnCl₂ kommen äquivalente Mengen CuCl₂ und SnCl₄ am nächsten. Ein Krystallwassergehalt des CuCl₂ verringert die Ausbeute nicht merklich. Sehr gute Ausbeuten bewirken auch BiCl₃, SbCl₃ und HgCl₂. Geringe Mengen CaCl₂ sind ohne Einw., größere Mengen behindern die Esterbildung. SrCl₂ behindert nicht so stark, BaCl₂ noch weniger. PbCl₂, Hg₂Cl₂, MnCl₂ und KCl befördern die Veresterung nicht; Hg₂Cl₂ zers. sich zum Teil. NaCl behindert etwas, LiCl mehr, NH₄Cl noch mehr und AlCl₃ fast so

sehr wie CaCl_2 . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 296—300. September. Kent Chem. Lab. d. Yale Univ.) HÖHN.

Francis W. Kay, *Spaltung des α -Methylisoserins in die optisch aktiven Komponenten*. Der Vf. spaltete auf Veranlassung von EMIL FISCHER die *Aminoxyisobuttersäure* (α -Methylisoserin), welche durch E. FOURNEAU leicht zugänglich geworden ist, in die optischen Komponenten, indem er die Benzoylverb. durch Krystallisation des Brucin- und Chininsalzes zerlegte und die aktiven Benzoylkörper nachträglich hydrolysierte.

dl-Benzoyl- α -methylisoserin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (Mol.-Gew. 223,1) = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$; aus der Aminosäure und einem erheblichen Überschuß von Benzoylchlorid u. Alkali; büschel- oder warzenförmig verwachsene, vier- oder sechsseitige Tafeln (aus 3 Tln. h. W.), F. 151° (153° korr.); ll. in A., h. Essigester, Eg., weniger l. in Aceton, Chlf., Ä. u. PAe.; mit Brucin in h. Alkohol gelöst, scheidet sich zuerst das *Brucinsalz der d-Verb.* aus (rosettenförmig angeordnete Nadeln), aus welchem mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und $\frac{1}{1}$ -n. HCl und bei dem Auskochen des Rückstandes mit Essigester *d-Benzoyl- α -methylisoserin* ausgezogen wird; feine, lanzettförmige, oft zu Büscheln verwachsene Nadeln (aus wenig h. W.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in etwa 10%ig. Lsg. in absol. A. = $+9,51^\circ$, bei stärkerer Verdünnung wird das Drehungsvermögen kleiner; es ist leichter löslich als der Racemkörper und hat F. 123 — 124° (124° korr.). — Aus den alkoh. Mutterlaugen vom Brucinsalz der d-Verb. wird nach Verdampfen des A. im Vakuum u. Entfernen des Brucins *l-Benzoyl- α -methylisoserin* in das *Chininsalz* verwandelt (Krystalle aus h. W.), aus diesem die l-Benzoylverb. mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und HCl hergestellt; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in ungefähr 10%ig., alkoh. Lsg. = $-9,23^\circ$, nimmt bei Verdünnung ebenfalls ab; zeigt in den sonstigen Eigenschaften Übereinstimmung mit dem Antipoden. — Bei der Hydrolyse der Benzoylverb. durch Kochen mit 30%iger HBr unter Rückfluß entstehen über die Hydrobromide (krystallinische, federartige MM., l. in k. A.) die aktiven α -Methylisoserine, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (119,1) = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$; mkr., rhombenähnliche Täfelchen. — *d-Verb.*; schm. gegen 230° unter Zers., zll. in h. Methylalkohol, weniger l. in h. A., l. in weniger als der doppelten Menge k. W., $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in etwa 10%ig., wss. Lsg. = $+4,34^\circ$. — *l-Verb.* Darst. und Eigenschaften im wesentlichen wie bei der d-Verb. (LIEBIGS Ann. 362. 325—32. 28/8. [9/6.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) BLOCH.

Demetrius Marko, *Spaltung der α -Amino-n-capronsäure in die optisch-aktiven Komponenten*. Bequemer als mit der Benzoylverb. (E. FISCHER, HAGENBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3764; C. 1902. I. 29) verläuft die Spaltung bei Anwendung der Formylverb. Diese läßt sich mit Brucin leicht zerlegen, u. die aktiven Formen sind leicht in die Aminosäuren überföhrbar.

Formyl-dl- α -amino-n-capronsäure, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (Mol.-Gew. 159,1). Darst. entsprechend dem Formylleucin (E. FISCHER, WARBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3997; C. 1906. I. 186); farblose Nadeln (aus 2 Tln. h. W.), F. 113 — 115° (korr.), ll. in A. und Aceton, schwerer l. in Essigester, Ä., Bzl. und PAe. Nach dem Erhitzen mit Brucin und A. bis zur Lsg. scheidet sich beim Erkalten zuerst das *Brucinsalz der l-Formylverb.* aus (Krystalle aus h. absol. A.), das mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH bei 0° u. HCl bei 0° *Formyl-l-aminocapronsäure* gibt; feine, seidenglänzende Nadeln (aus wenig h. W.), F. 115 — $118,5^\circ$ (korr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in absolut alkoh. Lsg. (1,338 g Substanz in 13,5 ccm A.) = $-17,53^\circ$. In den Mutterlaugen findet sich das Salz der *Formyl-d-aminocapronsäure*, welche, in gleicher Weise isoliert, im F., Aussehen der Krystalle, Löslichkeit und Größe der Drehung keinen Unterschied von der l-Verb. zeigt. Bei der Hydrolyse der Formylverb. mit der zehnfachen Menge wss. HBr von 10% entstanden *l-*, bezw. *d- α -Amino-n-capronsäure* von den von E. FISCHER

und HAGENBACH angegebenen Eigenschaften; $[\alpha]_D^{20}$ in 20%ig. HCl = $-22,99^\circ$, bzw. $+23,14^\circ$. Es ist fraglich, ob der Wert von SCHULZE u. LIKIERNIK ($-26,5^\circ$) nicht zu hoch ist. (LIEBIGS Ann. 362. 333—37. 28/8. [9/6.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin. Kasan.) BLOCH.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden*. XXV. *Derivate des Tyrosins und des Aminoacetals* (XXIV. vgl. ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1237; C. 1908. I. 2039). Diese Mitteilung ist eine Erweiterung der Abhandlung, die nach Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin S. 314 referiert ist. Neu ist folgendes: Auf die gleiche Art, wie a. a. O. ausgeführt, konnte mit Glycyl-d-alaninester (statt des Glykokollesters) ein Chloracetylcarbomethoxytyrosylglycyl-d-alaninmethylester, $\text{ClCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCO}_2\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$, erhalten werden, der bei der Verseifung und nachträglichen Amidierung ein (bisher nur amorph erhaltenes) Tetrapeptid liefert, wohl Glycyltyrosylglycylalanin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$. Diese Präparate sind zwar opt.-akt., aber ihre Homogenität ist sehr fraglich; wahrscheinlich bilden beide Körper ein Gemisch von zwei Stereoisomeren. — Weiter stellte der Vf. auch die Carboalkoxyderivate des Formyltyrosins her, deren Chloride zur Synthese von Polypeptiden geeignet sind.

Glycyl-d-alanin. Der Vf. verbessert die Darst. (vgl. E. FISCHER, SCHULZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 946; C. 1907. I. 1107); mit 5 Vol. Methylalkohol und gasförmiger HCl unter mäßiger Kühlung entsteht das *Hydrochlorid des Methylesters*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ (Mol.-Gew. 196,57), farblose, seidglänzende Prismen, F. etwa 160 bis 162° (korr.), sl. in W., recht ll. in A.; gibt, gel. in trockenem Methylalkohol, mit einer zur Bindung des Cl nicht ganz ausreichenden Menge Na-Methylat, gel. in Methylalkohol, unter Kühlung den freien Ester, der nach schnellem Abdampfen des Methylalkohols unter stark vermindertem Druck (Temp. nicht über 25°) mit gekühltem Chlf. ausgeschüttelt wird. In die chloroformische Lsg. wird die chloroformische Lsg. von Chloracetylcarbomethoxytyrosylchlorid unter starker Kühlung eingetragen, bis die Rk. der Lsg. neutral ist (der freie Methylester zers. sich äußerst leicht in Glycyl-d-alaninhydrat, besonders bei einem Überschuß von Na-Methylat). Der so entstehende *Chloracetylcarbomethoxytyrosylglycyl-d-alaninmethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$ (457,66), bildet konzentrisch verwachsene, gelbstichige Prismen (aus Methylalkohol + W.); sintert gegen 200° und schm. gegen 208° (korr.); swl. in W., ll. in Methylalkohol, A., Aceton, sl. in Chlf.; wird von verd. NaOH allmählich unter Verseifung mit gelber Farbe gel.; die verseifte M. gibt mit 25%ig. NH_3 nach 5 Tagen (bei 25°) *Glycyltyrosylglycyl-d-alanin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4$ (366,21), schwach gelbliches Pulver; bläht sich zwischen 180 und 190° auf, färbt sich gelb, gegen 225° (korr.) braun und verkohlt; sl. in W., wl. in A., swl. in anderen organischen Lösungsmitteln; gibt starke Biuret-Färbung; färbt sich mit MILLONs Reagens, namentlich bei gelindem Erwärmen, dunkelrot; die konz. wss. Lsg. wird in der Kälte durch gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gleich den Albumosen gefällt; die nicht zu verd. schwefelsaure Lsg. wird durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Formylcarbomethoxy-l-tyrosin, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (267,11) = $\text{HCO} \cdot \text{NHCH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$; aus 20 g entwässertem Formyltyrosin in 200 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 10,3 g Chlorkohlensäuremethylester unter Kühlung; dünne Blättchen (aus 10 Tln. h. W.), wandeln sich beim Stehen in kompakte, scharfkantige Krystalle um; F. 147° (korr.); swl. in k. W., ll. in A. und Aceton, schwerer l. in Essigester, Chlf., Bzl., Ä. und PAe.; ll. in verd. Sodalsg.; wird von Alkalien fast momentan partiell verseift zu Formyltyrosin; $[\alpha]_D^{20}$ in etwa 5%ig. alkoh. Lsg. = $+66,7^\circ$. Genau in gleicher Weise mit 11,8 g Chlorkohlensäureäthylester entsteht *Formylcarbäthoxy-l-tyrosin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ (281,12); seidglänzende Nadeln (aus 10 Tln. sd. W.), F. $177-179^\circ$

(korr.) unter Gasentw.; ll. in A. und Aceton, l. in Essigester, swl. in k. W., Chlf. und Ä.; dreht in alkoh. Lsg. auch stark rechts. — Im Referat S. 314 muß es in der unteren Hälfte der Seite statt *Chloracetyl-glycyltyrosin* heißen: *Chloracetyltyrosyl-glycin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2860—75. 26/9. [10/8.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.)
BLOCH.

Emil Fischer und Walter Kropp, Synthese von Polypeptiden XXVI. 1. Derivate der α -Aminostearinsäure. (XXV. vergl. vorstehendes Referat.) Um die Polypeptidsynthesen auf hochmolekulare α -Aminosäuren zu übertragen, studierten die Vf. die Kombination von Glykokoll mit α -Aminostearinsäure, $C_{18}H_{33} \cdot CH(NH_2)CO_2H$. Die Ester der letzteren liefern mit Chloracetylchlorid leicht Ester, welche sich durch alkoh. Kali ohne großen Verlust in *Chloracetylaminostearinsäure*, $ClCH_2CO \cdot NHCH(C_{16}H_{33})CO_2H$, verwandeln. Diese liefert mit alkoh. NH_3 *Glycylaminostearinsäure*, $NH_2CH_2CO \cdot NHCH(C_{16}H_{33})CO_2H$, welche im wesentlichen das Verhalten der gewöhnlichen Dipeptide zeigt.

α -Aminostearinsäure, Krystalle (aus Eg.); ihre Veresterung mit HCl u. Alkoholen geht schwerer als bei den einfachen Aminosäuren von statten; mit Methylalkohol und trockener HCl ohne Kühlung entsteht das *Methylesterchlorhydrat*, $C_{18}H_{40}O_2NCl$ (Mol.-Gew. 349,76), farblose, verfilzte, meist konzentrisch verwachsene Nadeln (aus h. Essigester), F. 112° (korr.), zll. in h. Bzl. und W., weniger l. in h. Aceton, sl. in h. A., wl. in Ä. und PAe. — *Äthylesterchlorhydrat*, $C_{20}H_{44}O_2NCl$ (363,78); bei 6—7-stdg. Erhitzen mit A. und HCl-Gas; zu kugeligem Aggregaten verwachsene Nadelchen (aus h. Essigester), sintert gegen 86° u. ist bei 89° (korr.) geschmolzen; ll. in h. Bzl. und A., swl. in Ä. und PAe., zll. in h. Aceton, l. in h. W. — *Chloracetylaminostearinsäuremethylester*, $C_{21}H_{40}O_3NCl$ (389,76); man dampft Aminostearinsäuremethylesterchlorhydrat mit methylalkoh. Na-Methylat zur Trockne, schüttelt mit Chlf., fügt zur Lsg. fast das Doppelte der berechneten Menge Chloracetylchlorid u. extrahiert mit h. Ä.; farblose, meist zu Warzen verwachsene Nadeln (aus PAe.), F. 78° (korr.), unl. in W., l. in den meisten organischen Solvenzien. Der auf gleiche Art entstehende *Äthylester*, $C_{23}H_{48}O_3NCl$ (403,78), bildet farblose, vielfach knollenartig verwachsene Nadeln (aus PAe.), F. 68° (korr.), ll. in den meisten organischen Solvenzien. — *Chloracetyl- α -aminostearinsäure*, $C_{20}H_{38}O_3NCl$ (375,75); farblose, vielfach büschelförmig vereinigte Nadeln, sintert bei 103° , ist bei 107° (korr.) geschmolzen, unl. in W., fast unl. in PAe., li. in Ä., A., Aceton, Eg. und Chlf.; gibt mit bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 bei 100° *Glycyl- α -aminostearinsäure*, $C_{20}H_{40}O_3N_2$ (356,32); kugelige Aggregate von mkr. Stäbchen (aus wenig h. Eg. + Ä.), färbt sich gegen 200° braun u. schm. gegen 218° (korr.) zu einer dunklen Fl., wahrscheinlich unter Übergang in das Anhydrid; swl., außer in Eg., l. in warmer alkoh. NaOH; l. in h., sehr verd. HCl unter Schäumen, schwerer l. in starker HCl; zll. in sehr verd., h. NaOH unter geringem Schäumen; durch stärkere NaOH wird das Na-Salz gefällt. — *Glycylaminostearinsäureanhydrid*, $C_{20}H_{38}O_2N_2$ (338,31; Formel nebenstehend); entsteht am besten bei vierstündigem Erhitzen von Chloracetylaminostearinsäureäthylester mit bei 0° gesättigtem alkoh. NH_3 auf 100° ; mkr. Stäbchen (aus h. Eg.); F. 219° (korr.); wird durch W. aus der essigsäuren Lsg. gefällt; recht wenig l. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W. u. in h., ganz verd. NaOH. (LIEBIG Ann. 362. 338—47. 28/8. [9/6.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)
BLOCH.

Francis W. Kay, Synthese von Polypeptiden XXVI. 2. Derivate der β -Aminobuttersäure und des α -Methylisoserins. (1. vgl. das vorstehende Ref.) Auf Veranlassung von EMIL FISCHER stellte der Vf. die Kombination der racemischen β -Aminobuttersäure mit inaktivem Leucin und Alanin, ferner die Verb. von race-

mischem α -Methylisoserin mit inaktivem Leucin dar. Im letzten Falle beobachtete er die beiden isomeren Racemkörper und unterschied sie, wie früher geschehen, als Verb. A und B.

α -Bromisocapronyl- β -aminobuttersäure, $C_{10}H_{19}O_3NBr$ (Mol.-Gew. 280,1) = $C_4H_9 \cdot CHBrCO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO_2H$; aus 10 g β -Aminobuttersäure, 100 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, 21 g inaktivem Bromisocapronylchlorid und 120 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH unter Kühlung; kleine Prismen oder lanzettförmige Nadelchen (aus Chlf. + PAe.), F. 97—98°; zwl. in h. W., zll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe. und Bzl. Die Einheitlichkeit ist unsicher. Gibt bei 3-tägigem Stehen mit der 5-fachen Menge von wss. NH_3 von 25% *Leucyl- β -aminobuttersäure*, $C_{10}H_{20}O_3N_2$ (216,2) = $C_4H_9CH(NH_2)CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2CO_2H$; farbloses, aus mkr. Körnern von krystallinischem Gefüge bestehendes Pulver, F. 230—231° (232° korr.), zll. in h. W., swl. in Methylalkohol und A. — Cu-Salz; $CuO \cdot Cu(C_{10}H_{19}O_3N_2)_2$ (573,6); tiefblaue, rhombenähnliche Platten oder sechsseitige Tafeln (aus h. A.), sl. in W. mit tieflauer Farbe. — Bei 225° (und beim Schmelzen) schäumt *Leucyl- β -aminobuttersäure* und geht über in das *Anhydrid*, $C_{10}H_{18}O_3N_2$ (198,2); schwach gelbes, sandiges Pulver von neutraler Rk., F. 195—197° (197—198° korr.), ll. in h. A., Methylalkohol und Eg., weniger l. in Aceton, Essigester und Ä., unl. in W. u. Alkalien. Das Mol.-Gew. ist viel größer als das der Diketopiperazine. — Aus 10 g β -Aminobuttersäure in 100 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 22 g Brompropionylbromid mit 120 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH entsteht *Brompropionyl- β -aminobuttersäure*, $C_7H_{13}O_3NBr$ (238,1) = $CH_3CHBrCO \cdot NHCH(CH_3)CH_2 \cdot CO_2H$; farblose, verfilzte Nadeln (aus h. W.), Nadeln oder büschelförmig vereinigte Prismen (aus h. Chlf. oder Bzl.), F. 130° (131° korr.), schmeckt stark sauer; zwl. in Ä.; gibt mit der 5-fachen Menge von 25%ig. wss. NH_3 bei 25° nach 4 Tagen *Alanyl- β -aminobuttersäure*, $C_7H_{14}O_3N_2$ (171,1) = $CH_3CH(NH_2)CO \cdot NHCH(CH_3)CH_2 \cdot CO_2H$; amorphe, schwach graue M., F. nicht konstant gegen 250°, zwl. in h. W., leichter l. in h. Eg. — Cu-Salz, $CuO \cdot Cu(C_7H_{13}O_3N_2)_2 \cdot 4H_2O$; tiefblaue, meist sechseckige, gewöhnlich warzenförmig verwachsene Plättchen (aus verd. A.), sl. in W., unl. in A. (Unterschied vom Cu-Salz der *Leucyl- β -aminobuttersäure*).

α -Bromisocapronyl- α -methylisoserin, $C_{10}H_{19}O_4NBr$ (296,1) = $C_4H_9CHBrCO \cdot NHCH_2(CH_2)C(OH)CO_2H$; aus 12 g α -Methylisoserin und 21 g inaktivem α -Bromisocapronylchlorid; es entsteht hauptsächlich Isomeres A, feine Nadeln (aus h. W.), F. 168° (173° korr.), zwl. in h. W., ll. in A., Aceton u. Essigester, in h. Chlf. und Bzl., weniger l. in Ä., fast unl. in PAe. In den wss. Mutterlaugen der Reinigung der Verb. A findet sich das Isomere B, rhombenähnliche oder sechsseitige Platten, F. 123° (125—126° korr.), leichter l. als A. — Aus Verb. A mit der 5-fachen Menge von wss. 25%ig. NH_3 (3-tägiges Stehen bei 25°) bildet sich *Leucyl- α -methylisoserin* A, $C_{10}H_{20}O_4N_2$ (232,2) = $C_4H_9CH(NH_2)CO \cdot NHCH_2(CH_2)C(OH)CO_2H$; mkr., meist vierseitig zugespitzte, gewöhnlich zu Büscheln verwachsene Prismen (aus verd. A.), wird gegen 230° braun, schm. nicht konstant gegen 240° unter Zers., l. in etwa 50 Tln. k. W., ll. in Eg., unl. in den übrigen organischen Solvenzien. — *Phenylisocyanatverb.*, $C_{17}H_{25}O_5N_3$ (351,2); derbe Prismen (aus wenig h. W.), F. 178—179° (180° korr.), zll. in Eg., Aceton und Essigester, weniger l. in A., Bzl. u. PAe. — *Leucyl- α -methylisoserin* B. Darst. wie A; farblose, dünne Platten oder Nadeln (aus W.), schm. in der Nähe von 250° unter Zers., l. in etwa 20 Tln. k. W., ll. in h. Eg., sonst fast unl. — *Phenylisocyanatverb.*; dünne, seidenglänzende Nadeln (aus viel h. W.), F. gegen 186° (187° korr.). (LIEBIGS Ann. 362. 348—60. 28/8. [9/6.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

H. E. Armstrong und W. H. Glover, *Untersuchungen über Fermentwirkungen*. XI. Die Hydrolyse von Raffinose durch Säuren und Enzyme. Im Verfolg früherer Arbeiten (Proc. Royal Soc. London 74. 188—94; C. 1904. II. 1608) über die ver-

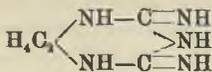
schiedenartige Einw. von SS. u. Fermenten auf Glucoside teilen Vff. die Resultate von Verss. mit über die *Hydrolyse von Rohrzucker und Raffinose* durch SS. und durch *Invertase*. Die Säurehydrolyse wurde bei 25° ausgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante betrug für Rohrzucker bei HNO₃ 464, bei HCl 500, H₂SO₄ 549. Für Raffinose bei HNO₃ 390, bei HCl 419, bei H₂SO₄ 446, woraus ersichtlich ist, daß Raffinose durch SS. etwa $\frac{1}{5}$ weniger gespalten wird als Rohrzucker. Bei den Verss. mit Invertase ergab sich, daß die Hydrolyse der Raffinose in Melibiose u. Fructose bedeutend langsamer von statten geht als die Spaltung des Rohrzuckers. Dieser Vorgang wird noch durch weiteres Reinigen der Raffinose verlangsamt. Invertase wirkt auf den Rohrzuckeranteil im Raffinosemolekül viel langsamer ein als auf Rohrzucker allein. Die Tabellen der Geschwindigkeitskonstanten u. polarimetrischen Ablesungen sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 312—21. 23/6. [2/4.])

BRAHM.

H. E. Armstrong, E. F. Armstrong und E. Horton, *Untersuchungen über Fermentwirkungen. XII. Die Emulsinfermente*. Im Anschluß an die Verss. von CALDWELL und COURTAULD (Proceedings Chem. Soc. 23. 71; C. 1907. II. 69), welche Amygdalin durch SS. hydrolysierten, teilen Vff. die Resultate von Verss. mit, welche den Einfluß von *Emulsin* auf *Amygdalin* aufklären sollten. Da die Handelsprodd. Emulsin verschiedene Wrkgg. zeigten, so wurde das Präparat in nachfolgender Weise dargestellt. Süße oder bittere Mandeln werden zerquetscht, vom Öl befreit und dann 24—48 Stdn. mit der 3-fachen Menge W., dem etwas Toluol zugesetzt war, digeriert. Am besten ist die Temp. von 10—20°. Nach dem Filtrieren wird der trüben Fl. auf 100 ccm 2 Tropfen Essigsäure zugesetzt, um einen Teil der Eiweißsubstanzen niederzuschlagen. Das ziemlich klare Filtrat wird dann allmählich mit dem gleichen Volumen A. versetzt. Der entstandene Nd. wird mit A. gewaschen, abfiltriert, mit destilliertem W. unter Toluolzusatz bei 37° geschüttelt. Nach ca. 48 Stdn. wird die Lsg. filtriert. Der Rückstand kann nochmals mit W. extrahiert werden. Die Lsg. ist klar u. farblos. In vergleichenden lactoklastischen Verss. bei 15 und 36° wurde festgestellt, daß die Emulsinlsg. einen großen Teil des β -Methylglucosids bei der niedrigen Temp. spaltet, während Milchzucker nur wenig angegriffen wurde. Bei höherer Temp. werden beide Verbb. gleich schnell gespalten. Ein Erhitzen der Lsg. auf 45° während 3 Stdn. schwächt die hydrolysierende Wrkg. gegen Milchzucker, während die Aktivität gegen β -Methylglykosid, Amygdalin, Salicin selbst nach 20-stdg. Erhitzen bei 45° u. mehrstdg. Erhitzen auf 55° erhalten war. Erst die Temp. von 59° zerstört die Fermentwrkg. Wenn die Mandeln bei 0° und dann der Rückstand nochmals bei 45° digeriert wurde, ließen sich Emulsinlsgg. gewinnen, welche bei 38° Milchzucker spalteten. Die bei der niederen Temp. gewonnene Lsg. enthielt hauptsächlich Glucolactase, was durch die bei 15° beginnende Hydrolyse angedeutet wurde. Rohrzucker, Maltose und β -Methylglucosid wurden von diesen Präparaten nicht im geringsten verändert. Die Emulsinlsgg. behielten bei Ggw. von Toluol monatelang ihre Wirksamkeit. Durch die Verss. konnten Vff. des weiteren nachweisen, daß das Emulsin neben Glucolactase noch β -Glucase u. Amygdalase enthält. Glucolactase wird durch Erhitzen früher zerstört als Amygdalase. Auch über die *amygdaloklastische Aktivität* des Emulsins finden sich bemerkenswerte Angaben. Die Feststellungen wurden sehr erschwert, durch die Schwierigkeiten, Cyanwasserstoff, Benzaldehyd und Glucose in Gemischen nebeneinander zu bestimmen. Vff. beschreiben ein Verf., die HCN durch direkte Titration annähernd genau zu bestimmen und ebenso ein Verf. zur Glucosebest., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 321—31. 23/6. [2/4.])

BRAHM.

Emil Dittler, *Über das Äthylendiguamid*. Analog dem o-Phenylendiamin (ZIEGELBAUER, Monatshefte f. Chemie 17. 625; C. 97. I. 91) reagiert das Äthylendiamin in Form des HCl-Salzes mit *Dicyandiamid* unter NH_3 -Austritt und B. von *Äthylendiguamid*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5$ (s. nebenstehend), einer einsäurigen Base, die mit 1 Mol.



einbasischer SS. neutral reagierende, mit 2 Mol. saure Salze bildet. Zur Darst. schm. man äquimolekulare Mengen der Ausgangsprod. bei 140–150° und fällt aus der wss., filtrierten und etwas eingedampften Lsg. der Schmelze das *schwefelsaure Äthylendiguamidkupfer*, $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$; mkr., rosenrote Nadelchen, etwas l. in viel k. W., ll. in NaOH mit roter Farbe. — $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, aus der Cu-Verb. durch Lösen in wenig stark verd. H_2SO_4 , Entkupfern mit H_2S u. Fällen mit viel A.; weiße, hygroscopische Nadelchen, ll. in W., unl. in A. und Ä. Die wss. Lsg. gibt nach vorsichtigem Neutralisieren durch NaOH mit NiSO_4 einen orangegelben, in W. unl., in h. NaOH swl. Nd., mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ einen indischroten, in h. W. unl. Nd. H_2CrO_4 gibt ein gelblichrotes Salz (glänzende, mkr. Prismen u. 6-seitige Tafeln, l. in W.), AuCl_3 feine, büschelige Nadeln, l. in W., PtCl_4 gelbe Krystalle, Pikrinsäure intensiv gelbe, rhombische Nadeln (aus h. W.), unl. in A. u. Ä., Pikrolonsäure einen gelben Nd. — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, aus der Cu-Verb. mit H_2S ; Nadeln (aus W.). — $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5 \cdot 2\text{HCl}$, aus dem s. Sulfat mit BaCl_2 ; glasglänzende Krystalle, sl. in W. — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4$, kurze, gelblichrote Prismen (aus h. W.). — *Neutrales Pikrolonat*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4$, mkr., gelbe Nadelchen, swl. in W.; schwärzt sich bei 220°, ohne zu schm. Eignet sich zum Nachweis des Äthylendiguamids. — Eine wss. Lsg. der freien Base entsteht aus dem neutralen Sulfat mit k. Barytwasser als salzig schmeckender Sirup. (Monatshefte f. Chemie 29. 645–52. 17/9. [11/6.*] Graz. Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

C. Bongiovanni, *Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf Rhodanwasserstoff*. (Forta. von S. 930.) Nach Vf. ist das Reaktionsprod. von Ferriverbb. u. Rhodaniden wahrscheinlich ein Salz $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, entgegen TARUGI. Dafür spricht auch, daß bei mehrtägiger Einw. von 3%ig. Rhodanwasserstoff auf frisch bereitete Nickel- und Kobalthydrate diese sich mit der S. versalzen zu Nickel- und Kobaltverbb. ohne B. einer roten Persäure, die doch bei dem stärkeren Oxydationsvermögen dieser Hydrate im Vergleich zu dem des Ferrihydrats unter Zugrundelegung der Annahme TARUGIS sich bilden müßte. Ähnlich wie das aus Ferrisalzen u. Rhodansäure entstehende rote Salz $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ist das *Molybdänsulfocyanat*. Fügt man zu einer sauren Lsg. eines Molybdats Rhodankalium, so tritt keine Farbenveränderung ein, die aber bei Zusatz eines Reduktionsmittels, z. B. von Zinnchlorür, zu beobachten ist. Auch dieser Vers. spricht gegen die Ansicht TARUGIS, daß eine Persäure die beobachtete Färbung hervorruft, da eine solche S. nicht in einem reduzierenden Mittel entstehen kann. (Gaz. chim. ital. 38. II. 299–301. 12/9. [11/5.] Modena. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

S. M. Losanitsch, *Über die Elektrosynthesen. III.* (II. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4656; C. 1908. I. 328.) Vf. hat weitere Kondensationen mittels der dunklen elektrischen Entladung, und zwar mit Bzl. und mit NH_3 ausgeführt. Die mit Bzl. gewonnenen Prodd. ziehen O_2 aus der Luft an u. besitzen eine ähnliche empirische Zus., wie diejenigen des kondensierten Acetylens. — **M. J. Losanitsch** bestimmte nach der Methode der Gefrierpunkterniedrigung die erforderlichen Mol.-Geww. — Da in Ggw. von Luft Bzl. allein sich zu einer dicken, dunklen, N-haltigen Substanz kondensiert, so mußten die Verss. im Vakuum vorgenommen werden. Man beschickte den Elektrisator mit etwas Bzl. und evakuierte, um die Luft durch Bzl.-Dämpfe zu verdrängen. So bilden sich bei der *Einw. der dunklen elektrischen Ent-*

ladung auf Benzol gelbliche Öltröpfchen und eine feste, in Bzl. und Ä. unl. Substanz; das Öl enthält noch einen festen Körper, der unl. in Ä., l. in Bzl. ist. Alle drei Prodd. haben etwas O_2 aufgenommen und besitzen die Zus. $C_{24}H_{26}O$, bezw. unter Weglassen des O_2 auf C und H umgerechnet, $C_{24}H_{25}$. Die Mol.-Gew.-Best. des Öles stimmt auf $C_{24}H_{26}O$, während die festen Körper offenbar höher molekular sind. — Unterwirft man Benzol in Wasserstoffatmosphäre der dunkeln elektrischen Entladung, so bildet sich unter H_2 -Absorption ein gelbliches Öl, ein KW-stoff, $C_{28}H_{34}$ (?), der sich in Ä. u. Bzl. löst und beim Verbrennen mit CuO verpufft. — Aus Benzol und Methan entsteht unter Kontraktion eine dicke, eigentümlich riechende, gelbrote Fl.; ll. in Ä. und Bzl.; sie besitzt, unter Vernachlässigung des O_2 , die Zus. eines KW-stoffs $C_{28}H_{38}$.

Gleichfalls unter Volumenverminderung kondensieren sich Benzol und Äthylen zu einer braunroten, dicken, eigentümlich riechenden Fl.; mischbar mit Ä. u. Bzl. Die Umrechnung (unter Ausschaltung des O_2) ergibt einen KW-stoff, $C_{28}H_{34}$, der seiner Zus. nach gleich ist mit dem Prod. aus Bzl. + H und mit dem fl. Anteil $(C_8H_{10})_6$ des elektrokondensierten Acetylens. — Benzol und Acetylen geben eine gelbbraune, feste M., teils l., teils unl. in Bzl.; verdampft man die Benzollsg., so ist der Rückstand in Bzl. unl. Beide Körper verpuffen beim Erhitzen; sie enthalten viel O_2 ; durch Umrechnung erhält man Werte für den KW-stoff $C_{48}H_{48}$ (prozentische Zus. des festen, elektrokondensierten Acetylens). — Mit Kohlenoxyd kondensiert sich Benzol durch dunkle Entladung zu einer dicken, dunklen, riechenden Fl., die sich mit Ä. bis auf einen kleinen Rest mischt, der ll. ist in Bzl. Die Substanzen haben die Zus. $C_{22}H_{22}O_2$, bezw. $C_{20}H_{20}O_6$, woraus sich ein KW-stoff, $C_{22}H_{22}$, berechnet. — An das aus Acetylen und CS_2 gewonnene Prod. erinnert in Aussehen u. Zus. die aus Benzol und Schwefelkohlenstoff entstehende Substanz, eine feste, dunkle, unl. Verb. $C_8H_{10} \cdot 6CS_2$. — Ein Gemisch gleicher Raunteile Ammoniak und Äthylen kondensiert sich unter der Einw. der dunklen Entladung zu einer gelben, öligen, stark riechenden, basischen Fl.; ll. in Ä., Bzl., verd. SS.; unl. in W. Rechnet man auf eine O_2 -freie Substanz um, so deutet die Analyse auf die Verb. $C_{10}H_{21}N_8$ hin. — In gleicher Weise liefern Ammoniak und Acetylen die Verb. $(C_8H_{15}N_2)_2$; die O_2 -haltige Substanz ist eine basische, dunkelrote, ölige, stark riechende Fl.; ll. in A. und Ä., unl. in W. — Durch Kondensation von Ammoniak u. Benzol endlich ergibt sich, nach Umrechnung der Analyse, die Verb. $(C_8H_{12}N)_2$; basisches, rotbraunes, stark riechendes Öl; l. in A. und Ä. — Zum Schluß spricht Vf. über einzelne Daten der Mitteilung von W. LOEB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 87; C. 1908. I. 514). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2683—88. 26/9. [6/7.] Belgrad. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

Gustav Heller, Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure. Dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 373; C. 1908. I. 826) war es gelungen, bei der Reduktion des o-Nitromandelsäurenitrils mit Zinkstaub u. Essigsäure eine neue Reduktionsstufe in Form einer Doppelverb. aus einem Dihydroxylamin- und Hydroxylaminkörper zu fixieren. Es wurden nun der gleichen Reduktionsmethode eine Reihe von o-Nitroverbb. unterworfen, wobei fast stets eine 33—50%ig. S. und niedrige Temp. angewandt wurde. Eine Gesetzmäßigkeit konnte bisher nicht festgestellt werden. — Der in o-Stellung befindliche Rest erschwert in der Regel nicht den Angriff auf die NO_2 -Gruppe, bisweilen erleichtert er ihn sogar. So verläuft die Reduktion des o-Nitromandelsäurenitrils sehr schnell bei 0° , während Nitrobenzol unter gleichen Bedingungen fast unverändert bleibt u. nur in sehr geringer Menge Phenylhydroxylamin liefert. o-Nitrobenzaldehyd gibt mit Zinkstaub und 33%ig. Essigsäure unter Eiskühlung o-Aminobenzaldehyd und Anthranil.

Reduktion der o-Nitrobenzoesäure. (Mit Julius Sölling.) o-Nitrobenzoesäure

wurde in einem Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Eg. und W. in Ggw. von Natriumacetat gelöst und Zinkstaub eingetragen, wobei die Temp. auf 35–40° gehalten wurde. Es schied sich ein Zinksalz aus; durch Zerlegung desselben mit Na_2CO_3 wurde als Reduktionsprod. *Benzidindicarbonensäure* (s. Formel) identifiziert.

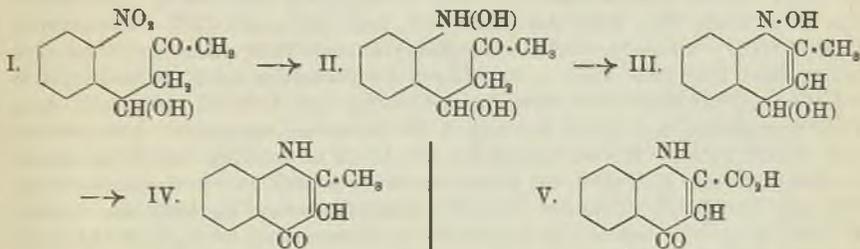


Aus dem Filtrat des Zinksalzes wurde durch Ansäuern als weiteres Reaktionsprodukt die *Azoxybenzoesäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, erhalten. — Als Zwischenprod. bei der B. der Azoxybenzoesäure ist eine

Doppelverb. aus Dihydroxylamin- und Hydroxylaminkörper anzunehmen, die aber nicht beständig ist, sondern unter Austritt von 2 Mol. W. in die sogenannte Säure übergeht. — Bei der Reduktion der o-Nitrobenzoesäure in ammoniakalischer Lsg. in Ggw. von NH_4Cl mittels Zinkstaub bei 35–40° entsteht gleichfalls Azoxybenzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2689–92. 26/9. [1/8.] Leipzig. Lab. f. anorg. Chem. v. E. BECKMANN.)

SCHMIDT.

Gustav Heller und Apostolos Sourlis, Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure. II. (Vgl. vorst. Ref.) Reduktion des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons. Nach dem DRP. 89978 (C. 97. I. 351) wird das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (I.) durch Zinkstaub und Salmiaklsg. in eine Hydroxylaminverb. (II.) übergeführt. Die gleiche Verb. entsteht bei der Reduktion des Nitroketons mit Zinkstaub und Essigsäure, ist aber unter den Versuchsbedingungen nicht beständig und geht nach dem folgenden Schema:



in das γ -Ketohydrochinaldin (IV.) über. Diese Verb. krystallisiert mit mehreren Mol. W., welche über H_2SO_4 bis auf $\frac{1}{2}$ Mol. entweichen. Dieses ist möglicherweise strukturechemisch gebunden. Durch Chlorphosphor wird das Ketohydrochinaldin in γ -Chlorchinaldin übergeführt, bei der Reduktion mit Zinkstaub und HCl bei niedriger Temperatur liefert es Chinaldin, und durch KMnO_4 wird es in alkal. Lsg. zu der γ -Ketohydrochinolin- α -carbonsäure (V.) oxydiert, die sich gegen esterifizierende Mittel indifferent verhält u. von $\text{HJ} + \text{P}$ zu Chinaldinsäure reduziert wird. — Die Vff. berichtigen einige Litteraturungenauigkeiten, welche die Salze u. Derivate des Chinaldins betreffen.

Löst man o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon in 33%ig. Essigsäure, kühlt die Lsg. in Eiswasser und trägt Zinkstaub bis zur vollständigen Lsg. der Nitroverb. ein, so erhält man das γ -Ketohydrochinaldin (IV.); Nadeln aus sd. W., F. 77–78°; enthält Krystallwasser, das über H_2SO_4 bis auf $\frac{1}{2}$ Mol. entweicht. Verliert im Vakuum allmählich W. unter B. einer Substanz von unscharfem F. Gibt beim Erhitzen W. ab; zers. sich oberhalb 200°. Die Verb. ist in verd. SS. ll., in Alkalien unl., ll. in organischen Lösungsmitteln, außer in Lg.; sie gibt beim Erhitzen mit Dimethylsulfat Chinaldin und liefert mit HgCl_2 -Lsg. zwei Verb., je nachdem man die freie Base oder das salzsaure Salz zur Rk. bringt. Im ersteren Falle entstehen Nadeln vom F. 189°; im zweiten Nadeln (aus A.), die sich oberhalb 175°

zu färben beginnen und gegen 200° unter Schwärzung schm. — $C_{10}H_9ON \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Stäbchen aus A., färbt sich bei 190°; zers. sich bei ca. 202°, l. in W., A., h. Chlf. — $C_{10}H_9ON \cdot HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Kirschrote Stäbchen aus Methylalkohol, F. 167°; zwl. in w. W. — $(C_{10}H_9ON)_3HCl \cdot ZnCl_2 + H_2O$ Krystalle, F. 211°. — $(C_{10}H_9ON)_4H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Citronengelbe Prismen aus verd. HCl; schm. bei 207° unter Zers. — Bichromat. Orangefelbe Stäbchen aus W., F. 133—134° unter Zers. — Pikrat, $C_{10}H_9ON \cdot C_6H_5O_7N_3$. Sechseckige Rhomboeder aus A. oder Chlf. + Ä., F. ca. 173°. — Löst man das γ -Ketohydrochinaldin in $POCl_3$ u. trägt in die Lsg. PCl_5 ein, so erhält man das γ -Chlorchinaldin, $C_{10}H_8NCl$. Dieses krystallisiert in Ggw. von W. in Nadeln vom F. 43°, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten u. dieses beim Stehen im Exsiccator unter Verflüssigung abgeben.

γ -Ketohydrochinaldin in wss. NaOH gibt bei der Oxydation mit einer auf 70° erwärmten, wss. $KMnO_4$ -Lsg. die γ -Ketohydrochinolin- α -carbonsäure (V.); Nadeln aus W., F. 167° unter Zers., l. in rauchender HCl; ll. in Aceton, A., Bzl. u. Chlf., swl. in Lg. u. Ä.; wird durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. unter B. von Oxalsäure weiter oxydiert; spaltet beim Erhitzen über ihren F. CO_2 ab. — Die S. wird beim Kochen mit konz. HJ u. rotem P zu Chinaldinsäure, $C_9H_8N \cdot CO_2H$, reduziert. — Löst man das γ -Ketohydrochinaldin in einem Gemisch von 2 Tln. konz. HCl und 5 Tln. W. und trägt in Lsg. unter Kühlung Zinkstaub ein, so erhält man das Chinaldin, $C_{10}H_9N$; Kp.₇₅₅ 246—248°; Kp.₈₋₁₀ 150—152°. — Beim Erwärmen der Ketoverb. mit Zinkstaub und KOH entsteht neben dem Chinaldin das Dihydrochinaldin. — $C_{10}H_9N \cdot HCl$. Nadeln aus A. + Ä.; F. 224° unter Rotfärbung. — $(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln aus W., F. 110°. — $(C_{10}H_9N)_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$. Rhomboeder aus W. u. wenig HCl, färbt sich gegen 205°, zers. sich gegen 245°. — Jodmethylat, $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$. Hellgrüne Stäbchen aus Methylalkohol; färbt sich gegen 230° dunkel, schm. gegen 234° unter Zers. — Zur Darst. des Chinaldins wird zweckmäßig 1 Tl. o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon in 4 Tln. Eg. und 1 Tl. W. gel., 1 Tl. konz. HCl hinzugefügt und unter Kühlung 1 Tl. Zinkstaub zugegeben. Man erwärmt zum Schluß gelinde, filtriert, übersättigt mit Alkali u. destilliert mit Wasserdampf. — Reduziert man Chinaldin mit Zinkstaub und wss. HCl in der Siedehitze, so erhält man das Dihydrochinaldin, $C_{10}H_{11}N$; federfahnenartige Krystalle aus Ligroin, F. 178°; ll. in organischen Lösungsmitteln; ist bimolekular. — $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. Dunkelbraune Stäbchen, sintern gegen 95°; zers. sich gegen 110°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2692—2703. 26/9. [1/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.)

SCHMIDT.

Johannes Thiele, Zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure. Die Umwandlung des Hydrazins in Stickstoffwasserstoffsäure durch HNO_2 , durch Oxydation für sich oder bei Ggw. von Hydroxylamin, sowie durch Chlorstickstoff ergibt nur geringe Ausbeuten, offenbar wegen der leichten Oxydierbarkeit der S. Befriedigende Ausbeuten erhält man dagegen, wenn man Äthylnitrit in einigem Überschusse bei Ggw. von Alkali auf Hydrazin einwirken läßt. Man läßt z. B. 5 g Hydrazinhydrat und 37,5 ccm $\frac{4}{1}$ -n. Na-Methylat mit 12,6 ccm Äthylnitrit und 50 ccm absol. Ä. erst in Eis, dann bei Zimmertemp. stehen und wäscht das nach 24 Stdn. ausgedehnte Natriumazid mit einem Gemisch von Holzgeist und Ä., dann mit Ä. Ausbeute 6—6,5 g (ber. 6,5 g) Rohsalz von ca. 96,5% N_3Na . Statt fertiges Hydrazinhydrat anzuwenden, kann man auch Hydrazinsulfat mit $\frac{3}{1}$ Mol. konz. Na-Methylat in der Kugelmühle 6 Stdn. bei Zimmertemp. vermahlen und das Filtrat von Na_2SO_4 direkt mit Ä. u. Äthylnitrit verarbeiten. — Eine merkliche Verseifung des Äthylnitrits findet trotz der B. von 2 Mol. W. und NaOH aus Methylat nicht statt. Äthylnitrit (und wohl auch andere Alkylnitrite) ist gegen alkal. Verseifung in der Kälte überraschend beständig. — Will man nicht Natriumazid, sondern freie

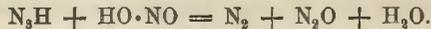
Stickstoffwasserstoffsäure gewinnen, so kann man auch in wss. Lsg. arbeiten. Man löst 26 g Hydrazinsulfat in 140 ccm NaOH, enthaltend 28 g NaOH, schüttelt in einer Druckflasche 6 Stdn. mit 22 ccm Äthylnitrit und bläst noch vorhandenes Äthylnitrit mit Luft aus, wonach 80–84% des Hydrazins in HN_3 umgewandelt sind. Die von Äthylnitrit und A. befreite Fl. destilliert man dann mit verd. H_2SO_4 . — Natriumazid entsteht auch langsam u. unvollständig, wenn man Hydrazinhydrat mit NaNO_2 in wss. Lsg. bei 150° erhitzt, besonders in Ggw. von etwas Hydrazinsulfat oder von reichlichen Mengen NaOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2681–83. 26/9. [15/7.] Chem. Inst. d. Univ. Straßburg.) BLOCH.

Johannes Thiele, *Aromatische und aliphatische Isodiazoverbindungen (Isoazotate) aus Hydrazinen.* (Vorläufige Mitteilung.) Während Hydrazin durch Alkylnitrit u. Alkali in Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) übergeht (vgl. das vorsteh. Ref.), wird Phenylhydrazin dadurch (2 Mol. Alkylnitrit) glatt in Isodiazobenzolalkali umgewandelt unter gleichzeitiger B. von N_2O . (Bequemste Methode der Darst. von Isodiazobenzolsalz.) Diazobenzolimid kann dabei nicht als Zwischenprod. angenommen werden, da es unter den gleichen Bedingungen von Äthylnitrit nicht verändert wird, wogegen Nitrosophenylhydrazin (E. FISCHER, LIEBIGS Ann. **190**. 90) glatt in Isodiazobenzolnatrium übergeht. Die B. von Diazoniumsalzen durch freie HNO_2 aus Phenylhydrazinsalzen (ALTSCHUL, Journ. f. prakt. Ch. [2] **54**. 496; C. **97**. I. 381) und aus Nitrosophenylhydrazin (RÜGHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1718; C. **1900**. II. 192) ist nicht ein einfacher Oxydationsvorgang, da auch hier N_2O gebildet wird wie bei der Einw. von HNO_2 auf sek. asymm. Hydrazine (E. FISCHER, LIEBIGS Ann. **190**. 158). Bei der B. von Diazoniumsalzen oder Isodiazotaten aus primären Hydrazinen mit HNO_2 oder Äthylnitrit dürften daher Dinitrosohydrazine $\text{R}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}(\text{NO})$, bzw. deren tautomere Formen, u. ihre Alkalisalze als Zwischenprod. auftreten. Eine ähnliche Spaltung dürfte die Dinitrosohydrazoisobuttersäure (GOMBERG, LIEBIGS Ann. **300**. 62; C. **98**. I. 659) erleiden, einerseits in das Zwischenprod., die hypothetische Säure, $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, deren Spaltstücke (Oxyisobuttersäure und N) gefunden wurden, und in Isonitraminisobuttersäure andererseits. — Nitrosophenylhydrazin bildet selbst Salze mit Basen; durch Erhitzen seiner Lsgg. in indifferenten Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Anilin oder Phenylhydrazin) zerfällt es glatt in Anilin und N_2O . Da es mit Benzaldehyd u. Acetaldehyd in komplizierter Weise reagiert und nicht einfach die Nitrosohydrazone liefert, so könnte man ihm statt der gebräuchlichen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$ die symm. Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$ (oder die tautomere) geben. Auch Nitrosobenzylhydrazin bildet Salze u. spaltet beim Erhitzen in Lsg. N_2O ab, gibt jedoch mit Benzaldehyd ein normales Hydrazon (CURTIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2562; C. **1900**. II. 896).

Auch Benzylhydrazin, ein aliphatisches Hydrazin, läßt sich so in ein entsprechendes Isodiazotat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{ONa}$, umwandeln, welches der Vf., da der Name Isodiazoverb. in der Fetreihe schon anders konstituierte Verbb. bezeichnet, Natriumbenzylisoazotat nennt. Dieses ähnelt in seinen Rkk. dem Isodiazobenzolnatrium, läßt sich aber weder in Diazoniumsalze umwandeln, noch bildet es Azofarbstoffe. Beim Ansäuern entwickelt es N.

Experimenteller Teil. Phenylhydrazin und HNO_2 . Tropft man 5 ccm Phenylhydrazin und 7 g NaNO_2 , gel. in W., unter Kühlung in überschüssige verd. H_2SO_4 , leitet das Gas in einige Tropfen mit fl. CO_2 gekühlten Ä., so verdichtet es sich, während NO und Luft entweichen. Beim Herausnehmen aus dem Kältebad entweicht N_2O , kann über konz. H_2SO_4 frei von Ä. aufgefangen und als solches nachgewiesen werden. — Stickstoffwasserstoffsäure u. HNO_2 . Auch bei Einw. von Hydrazin auf HNO_2 kann die B. des N_2O unabhängig von der des Azoimids durch ein Dinitrosohydrazin bedingt sein, $\text{NO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$,

das vielleicht intermediär in $N_3 \cdot NO$ übergeht. — *Azoimid* setzt sich auch leicht mit *salpetriger Säure* ($Na \cdot N_3 + NaNO_2 +$ Essigsäure) um nach:



Die oben entstandenen Mengen N_3H u. N_2O sind daher entgegen DENNSTEDT und GÖHLICH (Chem.-Ztg. 21. 876; C. 97. II. 1093) nicht proportional, sondern jedes Molekül N_2O bedeutet einen Verlust an N_3H . — *Isodiazobenzol* aus *Phenylhydrazin*. Man vermischt 5 cem *Phenylhydrazin*, 12,5 cem $\frac{1}{2}$ -n. *Na-Methylat*, 50 cem absol. Ä. unter Eiskühlung mit 8,5 cem *Äthylnitrit* in etwas Ä.; es scheidet sich *Isodiazobenzolnatrium*, $Na \cdot C_6H_5ON_2$, aus; voluminöse, weiße Nadelchen; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ einen braunen, mit $CuSO_4$ einen schwarz-violetten, mit $Hg(NO_3)_2$ einen weißen, in verd. HNO_3 kaum, in HCl II. Nd. Die B. solcher wl. Hg-Salze u. auffallend gefärbter Cu-Salze scheint für die *Isodiazoverbb.* charakteristisch zu sein, auch p-Nitroisodiazobenzolnatrium und Benzylisozotat zeigen ähnliche Rkk.

Nitrosophenylhydrazin. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ violette Färbung, mit Kupferacetat helle Fällung, dann Reduktion, mit $Hg(NO_3)_2$ gelbliche, in verd. HNO_3 wl. Fällung; aus der äth. Lsg. entsteht mit *Na-Methylat* das *Na-Salz*, $Na \cdot C_6H_5ON_3$, weißer Nd., wird von W. sofort zers. in *Nitrosophenylhydrazin*. — *Nitrosobenzylhydrazin* gibt mit Kupferacetat eine helle, in verd. SS. lösl. Fällung, mit $Hg(NO_3)_2$ einen gelblichen, weiß werdenden, in HNO_3 wl. Nd., in äth. Lsg. mit *Na-Methylat* das *Na-Salz*, $Na \cdot C_7H_5ON_3$, voluminöser, körnig werdender Nd.; er gibt mit *Äthylnitrit* *Natriumbenzylisozotat*, $Na \cdot C_7H_7ON_3$, weiße Nadelchen, l. in k. W. unzers., entwickelt beim Erwärmen damit Gas. Gibt mit SS. N und Hydrazin (?), mit verd. HCl Geruch nach Benzylchlorid; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ unter Gasentw. braune, mit $CuSO_4$ violette, mit $Hg(NO_3)_2$ weiße, durch HNO_3 zersetzliche Fällung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2806—11. 26/9. [11/8.] Chem. Inst. d. Univ. Straßburg.)

BLOCH.

R. Stollé, *Über die Einwirkung von Salpetersäureestern auf Hydrazin, Phenylhydrazin und Benzhydrazid in alkalischer Lösung*. Der Vf. hatte das gleiche Verf. wie THIELE (vgl. die vorsteh. Ref.) zum Patent angemeldet. Sein Verf. zur *Darst. von Stickstoffwasserstoffsäure* ist dadurch gekennzeichnet, daß Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalze (Sulfat) mit *Salpetrigsäureestern (Amylnitrit)*, bezw. mit salpetriger S. u. Alkoholen in alkal. Lsg. behandelt werden. Alkohol u. Amylnitrit werden abdest., bezw. mit Wasserdampf abgeblasen, und die wss. Lsg. unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ bis zur Zerstörung der durch Verseifung entstehenden HNO_3 gekocht und HN_3 nach Zusatz von H_2SO_4 überdest. Ausbeute bei längerem Rühren oder Schütteln bis zu 70% der Theorie, 60% ohne Zusatz von Alkohol.

Phenylhydrazin liefert mit *Äthylnitrit* in Ggw. von Natrium- oder Kaliumalkoholat *Isodiazobenzolsalze*. Das aus 8,5 g Na, gel. in wenig Ä., mit 41,7 g *Äthylnitrit* (Kühlung) und 20 g *Phenylhydrazin* entstandene *Na-Salz* verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung; es gibt in wss. Lsg. mit $AgNO_3$ das weiße *Ag-Salz*, $Ag \cdot C_6H_5ON_2$, verpufft ebenfalls unter Feuererscheinung. — *Benzhydrazid* gibt nach mehrtägigem Stehen mit *Na-Äthylat* u. *Äthylnitrit* in alkoh. Lsg. ein Gemisch von *Stickstoffnatrium* und *Dibenzhydrazidnatrium*, indem zunächst gebildetes Benzazid sich mit unverändertem *Benzhydrazid* u. *Alkali* umsetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2811—13. 26/9. [13/8.] Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.)

BLOCH.

Ludwig Kaufmann, *Triphenylstibinsulfid*. Es ist dem Vf. gelungen, das von MICHAELIS und REESE (LIEBIGS Ann. 233. 44) vergeblich gesuchte und als nicht existenzfähig betrachtete *Triphenylstibinsulfid*, $(C_6H_5)_3SbS$, zu isolieren. Reinigt man *Triphenylstibinhaloid* durch vorsichtiges Einleiten von H_2S , so scheiden sich

zunächst weiße Krystallnadeln ab, die nicht zusammenschmelzen, sondern bei weiterem Einleiten von H_2S sich wieder auflösen, wobei sich die Fl. intensiv gelbrot färbt. Die zuerst auftretenden Krystalle sind nicht Triphenylstibin (MICHAELIS, REESE), sondern dessen Sulfid, während aus der gelbroten Lsg. entsprechend MICHAELIS u. REESE nur Triphenylstibin zu erhalten ist. — Die Rk. dürfte in mehreren Phasen verlaufen. In der alkoh.-ammoniakal. Lsg. dürfte das Chlorid nicht mehr als solches vorhanden, sondern in das Hydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OH})_3$, bezw. in dessen Alkoholat $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, übergegangen sein, welch' ersteres tatsächlich zu isolieren ist, danach erste Phase quantitativ: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbS} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die zweite Phase ist bei weiterem H_2S -Einleiten durch die Aufslg. u. das sehr scharfe Auftreten der Gelbfärbung charakterisiert. Es dürfte sich hierbei eine vom Vf. nicht isolierte alkalilösl., sehr labile Sb-Verb. aus dem Sulfid bilden, beim Eindunsten im Vakuum oder beim Stehen der Lsgg. bleiben Triphenylstibin und S zurück. In der dritten Phase zerfällt diese komplexe Sb-Verb. unter Abspaltung von Triphenylstibin. Das Triphenylstibinsulfid zeigt im Gegensatz zu Triäthylstibinsulfid kaum mehr metallsulfidischen Charakter.

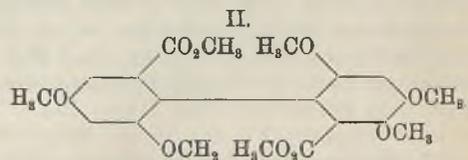
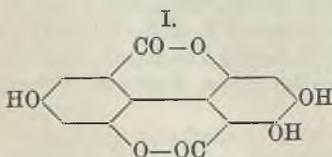
Zur Darst. von Triphenylstibinsulfid löst man 10 g Triphenylstibinbromid bei Zimmertemp. in 160 ccm einer k. gesättigten alkoh. NH_3 -Lsg., leitet nach dem Filtrieren H_2S ein, bis eben eine schwache Gelbfärbung eintritt, und bringt diese durch Schütteln zum Verschwinden. Es entsteht auch aus der alkoh.-ammoniakal. Lsg. des Bromids mit alkoh. Schwefelammonium. Weiße Nadeln (aus A.), F. 119 bis 120°, zers. sich bei etwa 200° mit rotem Rückstand; ll. in Bzl., Chlf. und Eg., l. in 120 Tln. k. absol. A., in 100 Tln. sd. A., swl. in Ä. u. PAe.; die Lsgg. zerfallen beim Stehen oder durch verd. SS., auch durch Essigsäure, in S u. Triphenylstibin; unl. in alkoh. NH_3 und alkoh. H_2S , aber l. in alkoh. Schwefelammonium. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2762—66. 26/9. [13/8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Ralph H. Mc Kee und Elvin J. Berkheiser, *Krystallwasser, durch Licht beeinflusst*. I. *p*-Aminobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure), nach der Prüfung mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. und Phenolphthalein ursprünglich genau nach der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt gefunden, verwittert allmählich infolge Verlust von Krystallwasser. In wasserfreiem Zustand erhält man sie mit rauch. HCl als Lösungsmittel. Wasserhaltige oder wasserfreie Formen krystallisieren über 80° fast vollständig in wasserfreien Krystallen. Die Wasserlöslichkeit der wasserfreien S. ist etwa 3,5% geringer als die der wasserhaltigen S. — Von zwei bei 100° zur Konstanz gebrachten Proben zeigte eine, welche an 10 Wintertagen direkt dem Sonnenlicht ausgesetzt war, einen Verlust von mehr als 98% des Krystallwassers, die im Rohr mit schwarzem Papier bedeckte Probe nur 35% Verlust, die Temp. der dem Sonnenlicht ausgesetzten, mit schwarzem Papier bedeckten Probe betrug 30,42°, die Temp. der nicht mit Papier bedeckten war 2,86° niedriger; im diffusen Licht waren die Zahlen 20,46°, bezw. 1,36° weniger. Bei niedrigerer Temp., aber im Licht, verlieren danach die Proben schneller W., als bei höherer Temp. in der Dunkelheit. Eine andersartige Umwandlung, z. B. Isomerisation, findet nicht statt. — Die Tatsache, daß durch Licht Krystallwasser beeinflusst wird, spricht dafür, daß dieses W. in chemischer Bindung vorhanden ist, so daß der Körper $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Verb. aus 1 Mol., nicht etwa aus 3 Mol. vorstellt, u. daß Verbb. mit Krystallwasser mit Recht als *Hydrate* bezeichnet werden. (Amer. Chem. Journ. 40. 303—5. Sept. Lake Forest Coll. Lake Forest. Ill.) BLOCH.

J. Herzig, *Über das Dimethylaurin*. Aurin läßt sich mit den gewöhnlichen Mitteln schlecht oder gar nicht, mit Diazomethan in äth. Suspension leicht und erschöpfend methylieren; das entsprechende Dimethylaurin, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3 = \text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}$.

$(\text{OCH}_3)_2$, bildet orange, kompakte Nadeln (aus A.), F. 183—186°, ll. in Bzl., unl. in Ä., l. in Alkali. Beim Abkühlen der Lsg. in h., verd. HCl (1 : 1) scheidet sich eine Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab; rote, kompakte Krystalle, F. 57—65°. Geht bei 110° wieder in Dimethylaurin über. — Dimethylaurin gibt bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid + Na-Acetat nur schlechte Ausbeuten; viel besser verläuft die Rk. bei 2—3-tägigem Stehen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 . Wahrscheinlich entsteht dabei die *Acetylverb. des freien Carbinols*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2$; beim Umkrystallisieren aus A. erhält man *Dimethyläthylacetylaurincarbinol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$; weiße Nadeln, F. 136—138°. Die alkoh. Lsg. ist infolge Hydrolyse etwas gelb. Durch SS. und Alkalien ist die Verb. leicht zu Dimethylaurin verseifbar. — Durch Umkrystallisieren des Acetylierungsprod. aus CH_3OH erhält man analog die etwas zersetzlichere *Verbindung* $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})$; weiße Krystalle, F. 105—108°, gelb l. in A. — Die Lsg. des Dimethylaurins in KOH läßt sich durch viel KOH nahezu entfärben; beim Einleiten von CO_2 scheidet sich dann eine fast weiße, leicht in Dimethylaurin übergehende Substanz aus, während die Lsg. mit zunehmender Neutralisierung intensiver gefärbt wird. Verss. zur Reduktion, reduzierenden Acetylierung, Darst. der Hydrocyanverb. des Dimethylaurins ergaben amorphe Massen. (Monatshefte f. Chemie 29. 653—59. 17/9. [19/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

J. Herzog und S. Epstein, *Zur Kenntnis des Resoflavins*. V. Mitteilung. *Über Lactonfarbstoffe*. I. Verhalten des Resoflavins gegen geschmolzenes Kali. Im Molekül des Resoflavins (vergl. HERZIG, TSCHERNE, S. 313) ist die Stellung einer OH-Gruppe noch nicht festgelegt. Es wird nachgewiesen, daß *Resoflavin* bei der Kalischmelze *1,3,5-Dioxybenzoesäure* liefert, also *3,4,8-Trioxydiphenyldimethylolid* (I.) ist. Man schm. 50 g Resoflavin ca. 1 Stde. mit 500 g KOH bei ca. 300°, nimmt die erkaltete Schmelze in einem Gemisch von 300 ccm W. und 300 ccm konz. H_2SO_4 auf und äthert wiederholt aus. — *1,3,5-Dioxybenzoesäure* bildet weiße, kreibige Nadeln (aus Eg.), F. 237—240°; zll. in W., sl. in A. und Ä. Schwach gelb l. in Alkali, farblos in konz. H_2SO_4 ; gibt mit neutraler FeCl_3 -Lsg. eine schwache, schnell verschwindende Violettfärbung. — Mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. entsteht *Dimethoxybenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ (farblose Nadeln aus A., erweicht bei 182°, F. 185—186°, bisher angegeben 175—176°), und *Dimethoxybenzoesäuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (Krystalle aus PAe., F. 42 bis 44°, Kp._{12,5} 157°). — Durch 1-stdg. Kochen von 10 g *1,3,5-Dioxybenzoesäure* mit 100 ccm 1- oder 3%ig. methylalkoh. HCl erhält man *1,3,5-Dioxybenzoesäuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)$; Blättchen (aus Bzl. oder w. A.-W.), swl. in Bzl., F. 163—165°. H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 22. 431; C. 1901. II. 527) gibt F. 60° an. — In der Kalischmelze des Resoflavins läßt sich kein Phenol in nennenswerten Mengen nachweisen. Zu einem dem bei der Ellagsäure (BARTH, GOLDSCHMIEDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1244) erhaltenen Resultat analogen Ergebnis gelangt man auch bei kurzer Schmelzdauer nicht; es entsteht dabei schon *Dioxybenzoesäure*.



II. Behandlung der Ätherester des Resoflavins und der Ellagsäure mit Schwefelsäure. Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 5 g *Resoflavinätherester*

(II.), gel. in 40 ccm A., mit 40 ccm konz. H_2SO_4 entsteht ein *Entmethylierungsprod.* des *Methylresoflavins*, das mit Diazomethan in Methylresoflavin übergeht. Es werden zunächst die 2 Carboxymethylgruppen des Ätheresters verseift, dann spaltet sich aus je einer Carboxyl- u. einer zur Diphenylbindung o-ständigen OCH_3 -Gruppe CH_3OH ab, u. schließlich erfolgt weitere Verseifung der restlichen OCH_3 -Gruppen. — Analog gibt der Ätherester der *Ellagsäure* (1,2,3,6,7,8-Hexamethoxydiphenyl-5,10-dicarbonsäuremethyl-ester; vgl. HERZIG, POLAK, S. 311, Formel IV.) mit konz. H_2SO_4 in A. eine zum geringen Teil entmethylierte *Methylellagsäure* als gelbliches, kristallinisches, bei 300° noch nicht schm. Pulver, das durch Behandeln mit Diazomethan, dann mit KOH und Dimethylsulfat wieder in das Ausgangsprod. übergeht. (Monatshefte für Chemie 29. 661—75. 17/9. [19/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

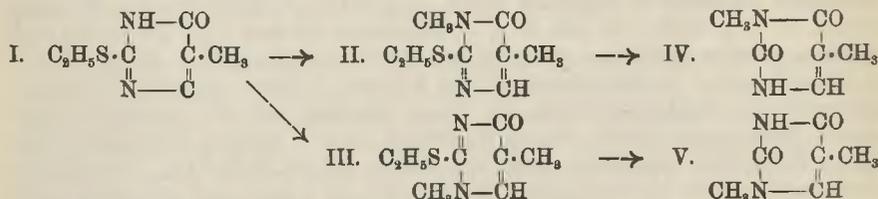
O. Carrasco, *Elektrolytische Reduktion der Indole*. *Tetrahydrocarbazol*, α,β -*Dimethylindol*-, α -*Methylindol* und *N-Methylindol* ließen sich durch den elektrischen Strom vollständig reduzieren. Dagegen traten bei der ebenfalls auf diesem Wege durchführbaren Reduktion des *Indols* zum *Indolin* sekundäre Kondensations- und Polymerisationsrkk. auf, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. Bei der Reduktion in alkal. Lsg. wurden keine Reduktionsprodd. erhalten, vielmehr wurde die Reduktion durchweg in folgender Weise ausgeführt: a) Kathodenlsg.: W. 30 g, 95%ig. A. 70 g, H_2SO_4 , D. 1,84, 20 g, u. betreffende Substanz 7 g. Sie befand sich in einem porösen Gefäß von etwa 150 ccm Inhalt. b) Anodenlsg.: 20%ig. H_2SO_4 . c) Bleielektroden. d) Stromdichte bei der Kathode: 7 Amp.; Spannung 7—8 Volt. Während der Elektrolyse wurde die Temp. konstant auf 60° gehalten. Unter diesen Bedingungen ergab *Tetrahydrocarbazol* nach 7 Stunden *Carbazolin* (etwa 5,5 g), F. $98-99^\circ$, identifiziert durch sein Pt-Salz, $(C_{13}H_{16}N)_2H_2PtCl_6$. Das α,β -*Dimethylindol* lieferte unter denselben Bedingungen in 6 Stdn. α,β -*Dimethyläthylindol* (etwa 6 g), Kp. $228-231^\circ$ (vergl. STEGHE, LIEBIGS Ann. 242. 371), das mit Ag_2SO_4 nach TAFEL u. KANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 826) zum α,β -*Dimethylindol oxydiert* u. durch sein *Oxalat*, $(C_{10}H_{13}N)C_2H_2O_4$, sehr kleine Nadeln (aus absol. A.), F. 134° , bereitet durch Eingießen einer alkoh. Lsg. von Oxalsäure in die äth. Lsg. des *Indolins*, charakterisiert wurde. α -*Methylindol* bildete in 7 Stdn. etwa 6 g α -*Methylindolin*, Kp. $228-229^\circ$, das sich ebenfalls nach KANN und TAFEL zum α -*Methylindol oxydieren* und durch sein bereits bekanntes *Pikrat*, F. 151° , und das *Oxalat*, $(C_9H_{11}N)C_2H_2O_4$, weiße Krystalle (aus absol. A.), F. $130-131^\circ$, identifizieren ließ. Von *N-Methylindol* ließen sich auf die angegebene Weise nur etwa 50% in *N-Methylindolin* verwandeln, dessen *Pikrat*, $C_9H_{11}N, C_6H_5O_7N_3$, bei $164-165^\circ$ schm., in Übereinstimmung mit den Angaben von PLANCHER u. RAVENNA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 632; C. 1905. II. 335), aber im Gegensatz zu denen von WENZING (LIEBIGS Ann. 239. 246). Bei der elektrolytischen Reduktion von *Indol* wurden neben harzigen Prodd. und basischen Verbb. (Polymeres des hypothetischen *Indolenins* [?]) etwa 2 g *Indolin* erhalten, charakterisiert durch sein *Pikrat*, F. 174° , und das *Oxalat*, $C_8H_9N, C_2H_2O_4$, Krystalle (aus absol. A.), F. 128° .

Aus den bisherigen Verss. folgert Vf., daß die Reduktionswrkg. des elektrischen Stromes abhängt von der Zahl und der Stellung der Alkylgruppen im Pyrrolring. So wird das α,β -*Dimethylindol* leichter reduziert als das α -*Methylindol*, dieses leichter als das *N-Methylindol*. Auch tritt die elektrolytische Reduktion um so rascher ein, je weniger stabil das betreffende *Indol* ist. So ist bekanntlich das *Methylketol* weniger stabil als das *Tetrahydrocarbazol* und stabiler als das α,β -*Dimethylindol*, während das *N-Methylindol* am stabilsten ist. (Gaz. chim. ital. 38. II. 301—8. 12/9. [3/6.] Lab. der Fabrik C. ERBA, Dergano [Mailand].) ROTH-Cöthen.

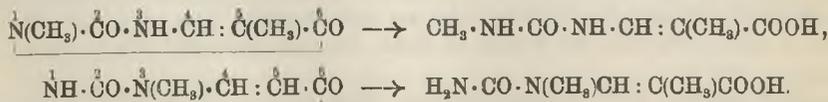
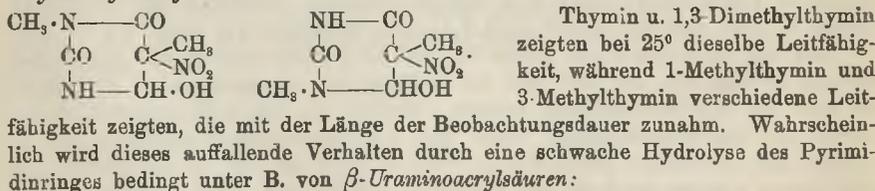
F. Winteler, *Über Indigodarstellung*. Besprechung des Anthranilsäureverf.

Vf. geht näher auf die Herst. der *Phthalsäure* und des *Phthalimids* ein. (Chem.-Ztg. 32. 602—4. 24/6. Darmstadt.) HÖHN.

Treat B. Johnson und Samuel H. Clapp, *Untersuchungen über Pyrimidine. Synthesen einiger Stickstoffalkylderivate des Cytosins, Thymins und Uracils*. 33. Mitteilung. In vorliegender Arbeit beschreiben Vff. die Synthesen des *3-Methylcytosins*, *1-Methylthymins*, *3-Methylthymins*, *1,3-Dimethylthymins* und des *1,3-Dimethyluracils*. In einer früheren Arbeit (Amer. Chem. Journ. 37. 628; C. 1907. II. 449) war gezeigt worden, daß sowohl durch Kondensation von Pseudothioäthylmethylharnstoff mit Formyllessigsäureester das 1-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin entsteht, als auch bei der Methylierung von 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin. Beim Digerieren mit konz. HCl bildet sich unter Abspaltung von Mercaptan quantitativ das 1-Methyluracil. Durch vorliegende Verss. fanden Vff., daß das 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin (I.) bei der Methylierung ungefähr gleiche Mengen zweier isomerer Pyrimidine, das 1,5-Dimethyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin (II.) (F. 65°) und 3,5-Dimethyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin (III.) (F. 156°) liefert, die bei der Hydrolyse mit konz. HCl 1-Methylthymin (IV.) (F. 202—205°) u. 3-Methylthymin (V.) (F. 280—282°).



Zwecks Aufklärung der Struktur der isomeren Methylthymine benutzten Vff. das von WHEELER und JOHNSON (Journ. of Biol. Chem. 3. 183—89; C. 1907. II. 1087) empfohlene Verf. Cytosin liefert bei der Methylierung *3-Methylcytosin*. Bei Zusatz von Bromwasser entsteht quantitativ das *3-Methyloxydibromhydrouracil*, das durch Erwärmen mit A. sich in das *3-Methyl-5-bromuracil* (F. 255—260°) umlagert. Das isomere *1-Methyl-5-bromuracil* schm. bei 228—229°. Bei der Methylierung des *5-Methylcytosin* entsteht das *3,5-Dimethylcytosin*. Das durch Bromwasser aus A. sich in das *3-Methylthymin* (F. 280—282°) umlagert, wodurch bewiesen wird, daß das *Mercaptopyrimidin* vom F. 156° ein 3-Methylderivat ist. Die Einfuhr von Methylgruppen in das Molekül des Uracils, Thymins und Cytosins beeinflußt ähnlich wie bei den Purinen die physikalischen Eigenschaften. Alle 3-Methylpyrimidine zeigen einen höheren F. als die 1-Methylpyrimidine. Ähnlich wie Thymin reagieren das 1-Methylthymin und das 3-Methylthymin mit rauchender HNO₃ unter Bildung von *Oxynitrohydrothyminen*:



Experimentelles. *2-Äthylmercapto-1,5-dimethyl-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{12}ON_2S$. B. durch Einw. von überschüssigen CH_3J und KOH auf *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin*. Aus dem öligen Rückstand wird durch Zusammenreiben mit k. W. der Körper abgeschieden. Ausbeute 30% der Theorie. Lange, dünne Prismen aus h. W., F. 65°, ohne Krystallwasser. — *2-Äthylmercapto-3,5-dimethyl-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{12}ON_2S$. Durch Methylierung von *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-oxypyrimidin* und Behandeln des öligen Rückstandes mit k. W. Verdampfen dieser Lsg. zur Trockene und Extraktion des Rückstandes mit k. Chlf. Ausbeute 33,4% der Theorie. Prismen aus Bzn., F. 156°. — *1,5-Dimethyl-2,6-dioxypyrimidin (1-Methylthymin)*, $C_8H_8O_2N_2$. B. durch 8-stünd. Digerieren von *2-Äthylmercapto-1,5-dimethyl-6-oxypyrimidin* mit HBr bis zum Verschwinden des Äthylmercaptans. Derbe Prismen aus W., F. 202 bis 205°, ll. in h. A. und Aceton. — *3,5-Dimethyl-2,6-dioxypyrimidin (3-Methylthymin)*, $C_8H_8O_2N_2$. B. bei der Einw. von HBr auf *2-Äthylmercapto-3,5-dimethyl-6-oxypyrimidin* (5 Stdn.), F. 280—282°. Aus h. W. lange, prismatische Nadeln, die beim Stehen sich in oktaedrische Prismen umlagern. Neben 3-Methylthymin entsteht *2-Thio-3,5-dimethyl-6-oxypyrimidin*, $C_8H_8ON_2S$, F. 229—230°, Nadeln aus h. W., l. in w. A., swl. in k. W. — *1-Methyl-5-brom-4-oxhydrothymin*, $C_8H_8O_2N_2Br$. B. durch Eindunsten einer Lsg. von 1-Methylthymin in überschüssigem Bromwasser über H_2SO_4 . Dicke Prismen aus Bromwasser, F. 123—125°. — *1-Methyl-5-nitro-4-oxhydrothymin*, $C_8H_8O_5N_2$. B. durch Verdunsten einer Lsg. von 1-Methylthymin in konz. HNO_3 (D. 1,5). Große Prismen, F. 135—136° unter Schäumen. — *3-Methyl-5-nitro-4-oxhydrothymin*, $C_8H_8O_5N_2 \cdot H_2O$. B. wie das Isomere. Große Prismen, F. 178—181° unter Zers. — *Thyminkalium*, $C_8H_8O_2N_2K$. B. durch 4-stünd. Kochen von Thymin mit molekularen Mengen KOH in absol. A. Lange Nadeln aus 95% ig. A. — *1,3-Dimethylthymin*, $C_7H_{10}O_2N_2$. Durch Einw. von Thymin und KOH auf überschüssiges CH_3J in 95% ig. A., Eindampfen und Extraktion mit k. Chlf., ll. in W. und Chlf., swl. in Ä. u. PAe., lange Nadeln aus A., F. 153°. — *1,3-Dimethyl-5-brom-4-oxhydrothymin*, $C_7H_{10}O_2N_2Br$, entsteht durch Auflösen von 1,3-Dimethylthymin in Bromwasser und Konzentration im Vakuum. Prismen. F. 132—133°.

Uracilkalium, $C_4H_4O_2N_2K \cdot H_2O$. Entsteht durch 8-stünd. Digestion von Uracil mit molekularen Mengen KOH in absol. A. lange Nadeln aus verd. A., swl. in absol. A., ll. in k. W. — *1,3-Dimethyluracil*, $C_8H_8O_2N_2$. Durch 3-stünd. Erhitzen von Uracilkalium mit molekularen Mengen KOH u. überschüssigen CH_3J in alkoh. Lsg. und Extraktion des Trockenrückstandes mit Chlf. lange, dünne Prismen aus Ätheralkohol, ll. in k. W., A. und Chlf., unl. in Ä. und PAe., F. 121—122°. — *1,3-Dimethyldibromoxyhydrouracil*, $C_8H_8O_2N_2Br_2$. Mkr. Prismen aus Bromwasser, F. 135—136°. — *1,3-Dimethyl-5-bromuracil*, $C_8H_7O_2N_2Br$, entsteht durch Digestion von 1,3-Dimethyldibromoxyhydrouracil mit absol. A., F. 181—182°. — *2-Oxy-3-methyl-6-aminopyrimidin (3-Methyleytosin)*, $C_8H_7ON_3$, entsteht durch 2-stünd. Einw. von KOH und überschüssigem CH_3J auf wasserfreies Cytosin in absol. alkoh. Lsg. Der zur Trockene verdampfte Rückstand wird mit k. W. behandelt, das J durch Silbersulfat und letzteres durch H_2S entfernt. Die entstandene H_2SO_4 wird quantitativ durch $Ba(OH)_2$ gefällt und das Filtrat auf ein kleines Volumen verdampft. Durch heiße $HgCl_2$ -Lsg. wurde die Base gefällt und der Nd. durch H_2S zerlegt. Große Prismen aus Methylalkohol, F. 278—279°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig, ll. in W. — *3-Methyleytosinchloroplatinat*, $(C_8H_7ON_3HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$. Lange, dünne Prismen aus W. — *3-Methyleytosinpicrat*, $C_8H_7ON_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Lange Prismen aus h. W., swl. in k. W., F. 280° unter Zers. — *3-Methyl-5-bromuracil*, $C_8H_8O_2N_2Br$, entsteht durch Auflösen von 3-Methyleytosin in wenig k. W. unter Zusatz von Br. Der entstandene Nd. wird durch Erhitzen gelöst, 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und die Lsg. im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird in wenig absol. A. gelöst und 5 Stdn. gekocht. Lange, dünne Nadeln aus h. W., l. in k. verd.

NaOH-Lsg., F. 255—260°. — 2-Oxy-6-methylphenylaminopyrimidin, $C_{11}H_{11}ON_3$. Entsteht durch 8-stünd. Kochen einer Lsg. von 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin und Monomethylanilin in Bzn. Nach dem Verdampfen des Bzn. wurde der Rückstand nach Entfernen des überschüssigen Monomethylanilins mit HBr behandelt. Ausbeute 80% der Theorie; swl. in W. und Chlf. hexagonale Tafeln aus A., die sich bei 285° noch nicht zers. — 2-Oxy-3-methyl-6-methylphenylaminopyrimidin, $C_{13}H_{13}ON_3$, entsteht durch 2-stünd. Kochen von 2-Oxy-6-methylphenylaminopyrimidin u. KOH auf überschüssiges CH_3J in absol. alkoh. Lsg. Eindampfen und Extraktion mit k. Chlf. als jodwasserstoffsäures Salz. Lange Prismen aus W., F. 186—187°. Ausbeute 69% der Theorie. — 2-Oxy-3,5-dimethyl-6-aminopyrimidin (3,5-Dimethylcytosin), $C_8H_9ON_3$, entsteht durch Alkylierung von 5-Methylcytosin, ll. in W., mit Wasserdampf flüchtig. Prismen aus CH_3OH . Bei 300—310° zers. Zur Umwandlung von 3,5-Dimethylcytosin in das 3-Methylthymin wurde ersteres in starkem Bromwasser gel., 10 Minuten im Dampfbade erwärmt u. im Vakuum zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde 5 Stdn. mit absol. A. digeriert, letzterer verdampft und der Rückstand in h. W. gelöst, wobei sich beim Abkühlen nadelförmige Prismen abscheiden, die bei 160° zu einem Öl schmolzen, das beim Abkühlen erstarrte und dann umsetzt bei 280—282° schmolz. Diese Substanz war wahrscheinlich β -Methyluramino- α -methylacrylsäure. Das Filtrat von obigen nadelförmigen Prismen ergab beim Eindampfen die Krystalle von 3-Methylthymin (F. 280—282°). In einem Anhang werden ausführliche Tabellen, von N. A. MARTIN ausgeführt, mitgeteilt über die elektrische Leitfähigkeit des Thymins, 1-Methylthymins, 3-Methylthymins, 1,3-Dimethylthymins und 4-Methyluracils, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Journ. of Biol. Chem. 5. 49—70. Juli. [28/5.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab.)

BRAHM.

Walter Jones, *Die Identität der Nucleinsäuren der Thymus, Milz und Pankreas.*

Nach einer ausführlichen Zusammenstellung der sich häufig widersprechenden bisherigen Angaben über die verschiedenen Nucleinsäuren beschreibt Vf. einige Verss. mit Nucleinsäuren verschiedenen Ursprungs (Milz und Pankreas vom Schwein, Thymus vom Kalb), die nach einem verbesserten Verf. hergestellt waren. Da nachgewiesen war, daß Guanylsäure nicht allein im Pankreas, sondern auch in der Brustdrüse und wahrscheinlich auch in anderen Organen vorkommt, versuchte Vf., zuerst die Drüsen von der Guanylsäure zu befreien, u. aus dem Rückstand stellte er die gewöhnlichen Nucleinsäuren dar. Zugleich mit dem Nucleoprotein der Guanylsäure werden Farbstoffe entfernt, so daß es gelingt, nach diesem Verf. Nucleinsäuren herzustellen, die farblose Lsgg. geben.

Als gemeinsame Eigenschaften der Nucleinsäuren verschiedenen Ursprungs bezeichnet Vf. die nachstehenden. Die neutralen Na-Salze sind alle rechtsdrehend und besitzen gleiche spezifische Drehung. Die Änderung der Drehung mit Zunahme der Konzentration folgt in jedem Falle demselben Gesetz. Die Änderung der Drehung bei Zusatz von NH_3 oder von Alkalien folgt bei jeder einzelnen Nucleinsäure demselben Gesetz, ist aber abweichend von der Änderung, die durch Verdünnung mit W. hervorgerufen wird. Die Veränderung der Drehung der neutralen Na-Salze bei Zusatz von SS. folgt ebenfalls einem Gesetz, ist aber für jede Nucleinsäure gleich. Alle drei untersuchten Nucleinsäuren bilden gelatinöse, neutrale Na-Salze. Dieser gelatinöse Charakter verschwindet bei allen drei SS. sowohl auf Zusatz von S. oder Alkali unter gleichzeitiger Änderung der spezifischen Drehung. Alle drei SS. liefern Guanin u. Adenin. Vf. empfiehlt, die Hydrolyse der Nucleinsäuren mit verdünnter HNO_3 auszuführen, und nicht, wie STEUDEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 14; C. 1907. II. 1535) vorschlägt, mit konz. HNO_3 .

Die Gewinnung der Nucleinsäuren aus Milz, Thymus u. Pankreas geschah in nachstehender Weise. Die zerkleinerten Drüsen wurden mit destilliertem W. durch-

gerührt u. die Mischung langsam zum Sd. erhitzt. Die Fl. wurde abgessen und der Rückstand durch Abpressen von der Fl. befreit. Der Rückstand wurde wieder zerkleinert und noch zweimal mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge sd. W. ausgekocht. Der Rückstand wurde nach und nach zu einer Lsg. von 100 g Natriumacetat und 30 g NaOH in 2 l W., die zum Sd. erhitzt war, zugegeben, u. während des Eintragens wurde diese Temp. beibehalten. Dann wurde noch 20 Min. zum Sd. erhitzt und der h. Fl. 25%ige Essigsäure zugesetzt, bis die Lsg. gegen Lackmus neutral war. Nur in diesem Zustand filtriert die Lsg. klar und rasch. Zweckmäßig wird ein Heißwassertrichter benutzt. Bei Thymusnucleinsäure muß letzterer benutzt werden, da die Lsg. konzentrierter ist. Das Filtrat wird genau neutralisiert, auf 700 ccm eingedampft u. noch warm in das gleiche Volumen A. eingetragen. Der entstandene Nd. wird mit A. gewaschen (bis 95%ig. A.), abgepreßt u. in 200 ccm 1%ige NaOH-Lsg. aufgelöst, von den Phosphaten abfiltriert u. mit Essigsäure genau neutralisiert. Sobald letzterer Punkt eingetreten ist, erstarrt die ganze Lsg. zu einer dicken Gelatine. Die Zeitdauer des Kochens mit der NaOH-Lsg. hat keinen Einfluß auf die Gelatinebildung des nucleinsäuren Natriums, nur die Neutralsalze gelatinieren. Durch Eingießen in A. wird das Na-Salz gewonnen. Dieselben geben, wenn frei von Phosphaten, absolut klare, durchsichtige Lsgg. und stellen schneeweiße, staubfeine Pulver dar, die nicht hygroskopisch und neutral gegen Lackmus sind. Eine konz. wss. Lsg. gibt auf Zusatz des gleichen Volumens A. nur eine ganz geringe Trübung, während durch Spuren von Natriumacetat sofort ein flockiger Nd. entsteht. Die Biuretrk. bleibt negativ. Eine $2\frac{1}{3}$ %ige Lsg. hat die Konsistenz wie konz. H_2SO_4 , eine 3%ige Lsg. fließt langsam aus einer Bürette und erstarrt beim Stehen über Nacht, während eine 5%ige Lsg. in der Kälte gelatiniert. Eine Anzahl Tabellen u. Kurven erläutern die Unterss. über die optischen Eigenschaften. (Journ. of Biol. Chem. 5. 1—26. Juli. [1/5.] JOENS HOPKINS Univ. Physiolog. Chem. Lab.) BRAHM.

T. Brailsford Robertson und C. L. A. Schmidt, *Die Rolle des Alkalis bei der Eiweißhydrolyse durch Trypsin*. Die fortschreitende Änderung der Alkalität bei der tryptischen Verdauung von Casein und Protamin haben Vf. mit Hilfe der Gaskette verfolgt und dabei festgestellt, daß die progressive Änderung in der OH-Konzentration in einer monomolekularen Formel ihren Ausdruck finden kann, wenn die Gesamt-OH-Konzentration größer als 10^{-6} ist und durch eine bimolekulare Formel, wenn die OH-Konzentration zwischen obiger und der Konzentration bei Neutralität liegt. Es liegen auch Vermutungen vor, daß das Gleichgewicht, welches durch die wechselnde OH-Konzentration früher oder später in dem Digestionsgemisch entsteht, nicht in einem richtigen Gleichgewicht zwischen dem Eiweißkörper und dessen Spaltungsprodd. besteht, sondern bedingt wird durch die Summe der Beziehungen zwischen dem Eiweißkörper, dem Trypsin und dem Alkali. (Journ. of Biol. Chem. 5. 31—48. Juli. [15/5.] RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab. and Physikal.-chem. Lab. of the Univ. of California.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

Leopold von Portheim und Emil Scholl, *Untersuchungen über die Bildung und den Chemismus von Anthocyanen*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. teilen mit, daß sie in der Dialyse ein Mittel gefunden haben, das es ermöglicht in allen jenen Fällen, wo die Extraktion mit A. in der Wärme oder Kälte untauglich erscheint, den Farbstoff in relativer Reinheit unzersetzt zu isolieren. Bei der Unters. der Samenschale von *Phaseolus multiflorus* gelang es, einen krystallisierten Farbstoff zu

gewinnen, der die Eigenschaften der Farbstoffe der Anthocyangruppe zeigt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 a. 480—83. 14/9. [16/7.]) BRAHM.

N. Wassiliew, *Eiweißbildung im reifenden Samen*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Unters. des „Amidgemisches“ unreifer Samen bei Leguminosen fand Vf., daß nach dem Entfernen der Lupinenfrüchte von der Pflanze eine Stoffumwandlung zu konstatieren ist, unter denen die Umwandlung der N-haltigen Stoffe in nachstehender Weise verläuft. In den Früchten findet eine Eiweißbildung statt, sowohl bei Aufbewahrung im Licht oder im Dunkeln. Parallel der Eiweißzunahme verläuft die Abnahme organischer N-haltiger, krystallinischer Stoffe in den Früchten. Zunächst geht die Eiweißbildung auf Kosten des Asparagins. Auch auf Kosten der Aminosäuren findet Eiweißsynthese statt. Die Zunahme an Aminosäuren ist bei den im Dunkeln aufbewahrten Früchten größer als bei den am Lichte befindlichen. Wahrscheinlich werden die Aminosäuren erst in Asparagin und dieses in Eiweiß umgelagert. Die Rolle der organischen Basen ist der der Aminosäuren ähnlich. Die Leguminosensamen wurden mit der Zeit an Gesamt-N reicher, woraus auf eine Einwanderung N-haltiger Stoffe aus den Hülsen zu schließen ist. Die Samen hatten zur selben Zeit mehr Eiweiß-N bekommen, als sie den Hülsen entziehen konnten, so daß das Sameneiweiß zum Teil auf Kosten der in den Samen selbst befindlichen Amidverbb. zum Teil auch aus den in den Hülsen befindlichen aufgebaut wurde. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 a. 454—67. 14/9. [14/7.] Kiew. Polytechnikum. Agrikulturtechn. Laboratorium.) BRAHM.

Ernst Tezner und Johann Roska, *Beiträge zur Analyse der Gefrierpunkts-erniedrigung physiologischer Flüssigkeiten. II. Mitteilung. Gefrierpunktserniedrigung von Suspensionen*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 95; C. 1908. I. 656.) Eine mechanische Suspension in reinem W. übt keinen osmotischen Druck aus. Die Grenze liegt bei den Kolloidsgg. mit größerem Mol.-Gew. Doch ist die Frage, ob suspendierte Teilchen, in eine Lsg. von bestimmtem osmotischen Druck gebracht, diesen Druck beeinflussen können. Reine, gewaschene, unl. Teilchen (je 1 g mit 30 cem H₂O gemischt) erniedrigten den E. um ca. 0,001°, eine Größe, die bei den Verss. als Korrektur angebracht wurde, weil sie von Verunreinigungen herrührte. Als Grundlsgg., in denen die Teilchen (Casein, Blutkohle, BaSO₄, Talkum) suspendiert werden, benutzen die Vff. Lsgg. von Heptylsäure u. von Kochsalz. Die Suspensionen zeigen eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung als die Grundlsgg.; die Abnahmen der Erniedrigungen sind um so größer, je konzentrierter die Lsgg., und je größer die suspendierten Mengen sind. Wird die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels durch den gel. Stoff erhöht, so tritt eine Anreicherung der Grenzschichten an dem gel. Stoff ein. Das ist bei Fettsäuren der Fall. Wird die Grenzfläche durch Einbringen suspendierter Teilchen enorm vergrößert, so wird die Verarmung kryoskopisch meßbar. Erhöht der gel. Stoff die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, so würde nach dem Einbringen suspendierter Teilchen die Konzentration in den Grenzschichten abnehmen. Da aber dadurch die Oberflächenspannung wieder sinkt, wandert der gel. Stoff zum Teil wieder zurück. Und man erhält gar keine oder nur minimale „negative Absorptionswerte“. Eine Erhöhung der Oberflächenspannung des W. durch einen gel. Körper ist nie mit Sicherheit konstatiert. In NaCl-Lsgg., die nach manchen Autoren eine höhere Oberflächenspannung als W. haben sollen, konstatieren die Vff. eine Verkleinerung der Gefrierpunktserniedrigung, doch ist sie wesentlich kleiner als in den Heptylsäurelsgg. (ca. 0,001°, während bei den Säurelsgg. bis 0,037° beobachtet wurde).

Das Blut muß als eine Suspension ebenfalls Änderungen der Gefrierpunkts-erniedrigung zeigen können, selbst wenn die Änderungen der Konzentration gering

sind. Die Änderungen dürften sich auch in der Viscosität bemerkbar machen. Bei Blut und Milch darf man aus der Gefrierpunktserniedrigung nur mit Vorsicht auf die osmotische Konzentration schließen. Die Größe der Differenz zwischen der Gefrierpunktserniedrigung der Suspension (Blut, Milch) und der Grundflüssigkeit (Plasma, Magermilch) ist von der Konzentration abhängig, in welcher die verschiedenen Stoffe, namentlich die Fettsäuren und auch die Eiweißstoffe, in der Grundflg. enthalten sind. HAMBURGER und HEDIN fanden in drei Vierteln aller Fälle die Gefrierpunktserniedrigung des Serums größer als die des Blutes. Bei der Milch widersprechen sich die verschiedenen Resultate. Die Gefrierpunktserniedrigung eines Suspensionsfiltrats ist, wie sich leicht ableiten läßt, gleich oder größer als die der Suspension selbst. Das zeigen auch die Verss. der Vf. (Zeitschr. f. physiol. Ch. 56, 495—506. 25/8. [7/7.] Budapest. Physiolog. Inst. der K. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

M. Krause und Klug, *Beziehungen zwischen Immunität und Fermentwirkung*. Die antitryptische Kraft des Diphtherieserums steigt im Verhältnis zu dessen Antitoxingehalt. Wurde dagegen das Antitoxin des Serums durch Diphtherietoxin neutralisiert, so wurde, ebenfalls steigend mit der Immunitätsstärke, die antitryptische Kraft noch vermehrt. Hieraus darf man schließen, daß die Antikörper tryptische Kraft besitzen, die durch die antitryptische Kraft des Serums überragt wird. Es liegt nahe, diese Methode weiter für die Prüfung des Antitoxingehalts der Schutzsera an Stelle der bisher üblichen Tierverss. zu benutzen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei der Immunität nicht allein die Antikörper, sondern vielleicht gerade die fermentativen Kräfte eine wichtige, bisher nicht beobachtete Rolle spielen.

Diese Sera hat auch M. KRAUSE dazu benutzt, um auf physikalisch-chemischem Wege zu untersuchen, ob bei der Mischung von Toxin und Antitoxin die bisher immer angenommene Vereinigung beider zu einem Molekül stattfindet oder nicht. Mit Hilfe des Brechungsexponenten u. der Dispersion glaubt derselbe beweisen zu können, gestützt auf die Unterss. LANDOLTS und BRÜHLS, daß eine Vereinigung zu einem Molekül nicht vor sich geht. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1454—56. 3/8. Berlin. Lab. d. K. Univ.-Anst. f. Hydrotherapie.)

PROSKAUER.

E. Doerr und H. Raubitschek, *Toxin und anaphylaktisierende Substanz des Aalserums*. Parenteral zugeführtes, artfremdes Eiweiß erzeugt eine spezifische Überempfindlichkeit des Organismus, die man als *Anaphylaxie* zu bezeichnen pflegt. Dieser Zustand der Hypersensibilität läßt sich durch das Serum anaphylaktischer Tiere passiv auf andere normale Individuen übertragen, muß also auf B. einer besonderen Immuns substanz beruhen, welche man nach OTTO den „anaphylaktischen Reaktionskörper“ nennt. Die von den Vf. angestellten Verss. ergaben, daß giftige Sera, speziell das Aalserum, zweierlei Antigene enthalten, Toxin und anaphylaktisierenden Körper. Zerstört man das erstere durch Wärme oder S., so kann man mit dem veränderten ungiftigen Prod. nicht nur sensibilisieren, sondern auch den Tod der anaphylaktischen Tiere hervorrufen. Die Immunkörper, Antitoxin und anaphylaktischer Reaktionskörper, entstehen im Serum unabhängig voneinander. Sind sie zugleich vorhanden, so schützt ein solches Immunserum gegen tödliche Mengen, ja Multipla des giftigen Eiweißes, macht dagegen anaphylaktisch gegen größere Dosen derselben künstlich ihrer Toxizität beraubten Eiweißart. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1525—28. 17/8. Wien. Bakteriolog. Lab. des K. K. Militärärztekommitees.)

PROSKAUER.

H. Bechhold, *Phagocytosestudien*. Vf. suchte festzustellen, welchen Einfluß einige einfache chemische Eingriffe auf die Phagocytose ausüben, insbesondere

durch solche Substanzen, welche auch normalerweise im Organismus vorkommen, ferner inwiefern die allgemeinen *kolloiden Eigenschaften des Serums* eine Rolle bei der Phagocytose spielen, ob sich das Serum durch andere Kolloide ersetzen läßt. Ziel und Versuchsanordnung sind wesentlich verschieden von den durch die Arbeit HAMBURGERs und HEKMAS (Biochem. Ztschr. 9. 275. 512; C. 1908. I. 537. 1939. 2186) verfolgten. Studiert wurde der Einfluß von NaOH, Milchsäure, CO₂ u. Leuchtgas (CO).

NaOH hebt die Phagocytose erst dann auf, wenn die Leukocyten sichtbar verändert sind. Die zerstörende Wrkg. des NaOH wird bedeutend vermindert durch die Ggw. von Serum, noch mehr durch die von Vollblut. — Relativ große Mengen von Milchsäure beeinflussen die Phagocytose nicht erheblich; selbst eine sichtbare Veränderung der Leukocyten durch die S. hindert nicht die Phagocytose. — O-Zufuhr, sei es ohne, sei es in Ggw. von roten Blutkörperchen, spielt für die Phagocytose keine Rolle, ebensowenig hat Sättigung mit CO₂ einen Einfluß; ja selbst Leuchtgas behindert die Phagocytose nicht.

Serum läßt sich bei der Phagocytose auch durch einzelne andere kolloide Stoffe (Gelatine, Wittepepton, lysalbinsaures Natrium, Dextrin, Hämoglobin, frisches Eiweiß, Pepsin, Pankreatin) ersetzen, aber keiner der untersuchten Stoffe erreichte das Serum in seiner Wrkg. Die kolloide Natur allein spielt keine Rolle, denn während das dem Serum am nächsten stehende Eiweiß gar keine Phagocytose bewirkt, hat das bereits stark abgebaute Wittepepton eine bemerkbare Wrkg., das diesem nahestehende lysalbinsaure Natrium ist wirkungslos. Ein wesentlicher Unterschied zwischen toten und lebenden Bakterien war bei diesen Verss. nicht zu konstatieren. Die *Milchsäure* steigerte bei dieser 2. Versuchsreihe die Phagocytose, teils bewirkte sie dieselbe, wo sonst keine eingetreten war, während NaOH ziemlich wirkungslos war. Die beiden eiweißspaltenden Enzyme, Pepsin und Pankreatin, wirkten, was bemerkenswert ist, bei Ggw. von Milchsäure stimulierend. (Münch. med. Wehschr. 55. 1777—98. 25/8. Frankfurt a. M. K. Inst. f. experim. Therap.)

PROSKAUER.

G. Guyot, *Über die bakteriellen Hämagglutination (Bakteriohämagoagglutination)*. Viele Colistämme haben die Eigenschaft, die roten Blutkörperchen verschiedener Tierspezies zu agglutinieren. Die Hämagglutination ist in gleichem Grade intensiv bei den roten Blutkörperchen verschiedener Individuen derselben Spezies. Bakterielle Hämagglutinine lassen sich nicht als Prodd. der Sekretion, Exkretion oder der Lsg. der Bakterien selbst in den Nährböden und den Emulsionen in wss. Salzlsg. nachweisen, sondern die Hämagglutination tritt als eine besondere Rk. auf, die „Körper an Körper, zwischen Bakterien und roten Blutkörperchen“ stattfindet. Die mit Formalin getöteten Bakterien behalten ihre hämagglutinierende Fähigkeit ungeschwächt bei; demnach kann dieselbe nicht als eine vitale Funktion des Bakteriums selbst angesehen werden. Die Rk. des Vehikels, in das die Bakterien gebracht sind, hat keinen nennenswerten Einfluß auf das Auftreten u. die Intensität der Hämagglutination. Letztere wechselt dagegen je nach der Natur und Zus. des Vehikels. Die hämagglutinierende Eigenschaft der Bakterien ist wahrscheinlich für alle roten Blutkörperchen eine u. dieselbe, wodurch eine Spezifität der bakteriellen Hämagglutinine ausgeschlossen wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 640—53. 8/9. Bologna. Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.)

PROSKAUER.

v. Dungern und Coca, *Beitrag zum Wesen der Antikomplementwirkung*. Eine Antikomplementwrkg. entsteht, sobald gel. Antigene mit entsprechenden Immunkörpern zusammentreffen. Hierbei soll eine Bindung beider stattfinden. Vf. teilen eine Beobachtung mit, die geeignet erscheint, diese Auffassung vom Wesen der Antikomplementwrkg. zu stützen. Es wurde die Wrkg. eines durch Vorbehandlung

eines Kaniachens mit Hühnerserum gewonnenen Immunserums gegen verschiedene Dosen von Kaninchenkomplement untersucht. Bei der Vereinigung mit Hühnerserum trat eine Antikomplementwrkg. ein, welche aber auffallenderweise gänzlich bei genügend langem Warten verschwand. Ob es sich dabei um eine chemische Bindung handelt, die reversibel ist, oder nur um eine Lsg., diese Frage lassen Vff. noch offen. (Biochem. Ztschr. 13. 132—33. 7/9. [8/8.] Heidelberg. Inst. f. experim. Krebsforsch.)
PROSKAUER.

Max Friedemann und Fritz Sachs, *Untersuchungen über die Seifenhämolysen unter besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen den Seifen und den komplexen Hämolysinen des Blutsersums*. Vff. stellten sich zunächst die Aufgabe, zu untersuchen, ob die von NOGUCHI und v. LIEBERMANN als künstliche Hämolysine verwendeten Substanzen in ihrem Wirkungsmechanismus den natürlichen Immunkörpern des Blutsersums gleichen. Als Hauptkriterium muß dabei die komplexe Natur der letzteren gelten. Die Hemmung der Seifenhämolysen durch Blutserum konnte vielfach bestätigt werden; dasselbe war beim Serumalbumin der Fall. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 70° erlitt das an sich noch sehr stark hämolysisch wirksame Seifenserumgemisch eine ganz bedeutende Einbuße seiner hämolysischen Wirksamkeit. Auch der Verlauf der Hämolysen war ein anderer geworden. Am stärksten wirksam waren nämlich nach dem Erhitzen nicht die gel. Dosen, sondern die mittleren. Das Erhitzen auf 70° hatte eine Verfestigung der Bindung zwischen Seife u. Serum herbeigeführt. — NOGUCHI (Biochem. Ztschr. 6. 327; C. 1907. II. 1926) gibt an, daß eine Seifenlg., die durch Zusatz von Serum inaktiv geworden ist, gleichzeitig fähig wurde, bei Ggw. von Ambozeptor Hämolysen zu erzeugen, somit als Komplement zu wirken. Vff. prüften diese Angabe und folgern, in Übereinstimmung mit v. DUNGERN und COCA (Berl. klin. Wchschr. 45. 348; C. 1908. I. 966), daß diese Aktivierung des Ambozeptors durch Seifenserumgemische auf die Wrkg. eigentlichen Serumkomplementes zurückzuführen sei. Vff. waren nicht imstande, das wichtige Postulat, welches unbedingt an das Komplement zu stellen ist, und eigentlich das Wesen des Komplementes ausmacht, nämlich die Aktivierung des Ambozeptors, in ihren Verss. mit den Seifenserumgemischen zu erfüllen.

Vff. studierten ferner den Einfluß einiger Reagenzien (Alkali, S., CaCl_2) auf die Seifenhämolysen. Die hemmende Wrkg. des NaOH (v. LIEBERMANN) wurde bestätigt; bei Zusatz von S. wurde nie ein hemmender Einfluß gesehen. Wie Seifenlgg. wurden, gemäß den Angaben v. LIEBERMANNs, auch hämolysische Sera durch CaCl_2 inaktiviert. — Es wurde weiter festgestellt, daß durch den Eiweißzusatz der Seife überhaupt der Zutritt zu den Blutkörperchen verwehrt wird. Den Schluß der Abhandlung bilden Verss. über das Zusammenwirken der Ölsäure mit „künstlichem Komplement“ und mit natürlichem Serumkomplement. Vff. konnten sich nicht von der Ambozeptornatur der Ölsäure überzeugen. Man hat es vielmehr mit Seifenhämolysen zu tun, die allerdings bei nachträglichem Zusatz von Serum durch irgendwelchen Bestandteil beschleunigt wird. Die Annahme einer einfachen Säurewrkg., welche das eigentliche hämolysische Agens, die Seife, zur Entfaltung ihrer Wirksamkeit bringt, scheint jedoch besonders schwer mit dem Verständnis der Spezifität vereinbar zu sein (vgl. v. LIEBERMANN u. FENYVÉSSY, S. 1111). (Biochem. Ztschr. 12. 259—77. 8/8. [26/6.] Berlin. Bakter. Abtlg. der Pathol. Inst. des Univ.)

PROSKAUER.

Fritz Sachs, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Seifenhämolysen*. Vff. hat den von v. LIEBERMANN beobachteten Vorgang der Hämolysen (Arch. f. Hyg. 62. 277; Biochem. Ztschr. 4. 25; 6. 327; C. 1907. II. 1926; 1908. I. 52. 966) in einem Gemische von Blut und Ölsäure bei Zusatz frischen Serums eingehender studiert. Die aufgefundenen Grenzwerte des Serums, welche noch gerade die sofortige Hämolyse

lyse auszulösen imstande sind, sind nicht in allen Fällen konstante Zahlen, sondern wechseln je nach der Art des angewandten Serums, nach der Zeit, welche bis zum Serumzusatz verstreicht, und nach der Menge der zugesetzten Seife. Von den entsprechenden Bedingungen hängt es ebenfalls ab, welche Seifenmenge man zum Vers. benötigt. Es handelt sich bei dem Phänomen nicht um eine Komplettierung oder Summation zweier gleicher Wrkgg., vielmehr lediglich um eine beschleunigende Wrkg. des Serums auf die durch die Seife bedingte Hämolyse. Die Temp., bei der die Bindung der Seife an das Blut vor sich geht, spielt dabei keinesfalls eine untergeordnete Rolle. Die höhere Temp. ist dem Eindringen der Seife in die Blutkörperchen günstig.

Die Tatsache, daß Serum bei vorherigem Zusatz eine entgiftende, bei nachträglichem eine beschleunigende Wrkg. auf die Seifenhämolyse ausübt, erinnert an ein ähnliches, eigentümliches Verhalten des Serums der $HgCl_2$ -Wrkg. gegenüber (Münch. med. Wchschr. 49. Nr. 5; C. 1902. I. 1336). Analog diesen Befunden von H. SACHS fand Vf. in der Natronlauge eine Substanz, welche den momentanen Eintritt der Hämolyse mit Natriumoleat vorbehandelter Blutkörperchen auszulösen vermag. Diese Eigenschaft scheint sämtlichen Alkalien zuzukommen. Da es den Anschein hatte, daß es sich bei diesen Erscheinungen um eine katalytische Reaktionsbeschleunigung handeln könnte, bei der, wie bei der Verseifung, die Funktion der Katalysatoren den OH-Ionen zufiele, so wurde versucht, auch mit OH-Ionen dieselbe Wrkg. zu entfalten. Die Verss. verliefen positiv. OH-Ionen sind befähigt, den Eintritt der Seifenhämolyse augenblicklich auszulösen, während den SS. eine derartige Wrkg. abzusprechen ist. Das Natriumoleat ist durch das taurocholsaure Natrium und Saponin für diese Rk. nicht zu ersetzen, wohl aber durch Natriumpalmitat und Kaliumstearat. Verss. mit Lecithol-Riedel und Lecithin-Agfa zeigten, daß ersteres nur eine spurenhafte Hämolyse auslöste, letzteres aber ausgesprochen hämolytisch wirkte. Nach allen Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß der plötzliche Eintritt der Hämolyse, bewirkt durch Serum- und NaOH-Zusatz, ein für Seifen, resp. die entsprechenden Fettsäuren ganz charakteristisches Phänomen sei.

Die Unterss. über die Natur der im Serum wirksamen Substanz haben bisher zu einem definitiven Resultat noch nicht geführt. Um Lipoide scheint es sich jedenfalls nicht zu handeln. Den Eiweißkörpern kommt möglicherweise ein gewisser Anteil an dem Zustande der Erscheinung zu. (Biochem. Ztschr. 12. 278—89. 8/8. [26/6.] Berlin. Bakter. Abtlg. d. Patholog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

v. Dungen und Coca, *Über Hämolyse durch Schlangengift*. II. In der ersten Mitteilung haben Vff. gezeigt, daß man das unter dem Einflusse von Kobragift auf Lecithin entstehende Hämolysin nicht als eine Verb. von diesen beiden auffassen darf (Münch. med. Wchschr. 54. 2317; C. 1908. I. 273). Das Kobra-Lecithin-Hämolysin besitzt keine Toxinnatur; das damit von KYES erhaltene Antitoxin wirkt nur gegen das im Hämolysin vorhandene Kobragift. Die Annahme, daß hier ein einfaches Derivat des Lecithins vorliege, welches durch fermentative Abspaltung von Ölsäure entsteht, ist durch die weiteren Unterss. bestätigt worden. Die hämolytische Wrkg. des *Kobragiftes* beruht nach den neuesten Unterss. einzig und allein auf einem lipolytischen Ferment, durch dessen Funktion hämolytische Spaltungsprodd., vor allem Desoleolecithin und Ölsäure entstehen. Verbb. zwischen Lecithin und Kobratoxin existieren nicht; es gibt weder gesättigte, noch ungesättigte Toxolecithide. Die von KYES dargestellten Präparate sind Gemenge von Ferment und Desoleolecithin, die außerdem noch mehr oder weniger durch andere im käuflichen Lecithin enthaltene Substanzen oder deren Spaltungsprodd. verunreinigt sind. Das Kobragift enthält keinerlei Ambozeptoren. Die Hämolyse durch Kombination von Kobragift und frischem, komplementhaltigem Serum beruht auf dem Serumhämoly-

lysin, dessen hämolytische Wrkg. unter gewissen Bedingungen erst dann zur Geltung kommt, wenn die Blutkörper etwas Lipase aufgenommen haben. (Biochem. Ztschr. 12. 407—21. [16/7.] Heidelberg. Krebsinst. d. Univ. Heidelberg.) PROSKAUER.

John F. Lyman, *Mitteilung über die Chemie der Reptilienmuskeln und Leber*. Vf. untersuchte die Muskeln u. Leber von Python reticularis u. konnte darin Kreatin und Paramilchsäure nachweisen, ferner Hypoxanthin, während Guanin, Adenin u. Xanthin nicht aufgefunden werden konnten. In der Leber fanden sich Harnsäure, Guanin u. Adenin, während Hypoxanthin u. Xanthin nicht aufgefunden werden konnten, wenigstens nicht in Mengen, die für einen Nachweis ausreichten. Das Nucleoproteinmolekül scheint daher bei den Reptilien dieselben Purinbasen zu enthalten, wie bei den höheren Vertebraten. (Journ. of Biol. Chem. 5. 125—27. Juli. [2/5.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

B. Engeland, *Die Diazoreaktion des normalen Harns*. PENZOLDT u. J. PETRI (Berl. klin. Wchschr. 1883; Ztschr. f. klin. Med. 1884) hatten gefunden, daß auch n. Harn mit dem EHRlich'schen Reagens eine starke Rotfärbung gibt. Vf. kann diese Angaben bestätigen. Jeder mit Na_2CO_3 alkal. gemachte n. Harn, mit einer sodaalkal. Lsg. von Diazobenzolsulfosäure versetzt, färbt sich sofort mehr oder minder intensiv rot. Über die Bestandteile des n. Harns, die an der Rk. beteiligt sind, liegen eine Reihe von Unterss. vor. Zu diesen Komponenten gehört, wie die vorliegenden Verss. ergeben haben, eine Gruppe von Körpern, die durch den Besitz des Imidazolkernes ausgezeichnet sind und zu der *Imidazolaminopropionsäure* in Beziehung stehen; letztere ist als *Histidin* bekannt. Auf der Basizität dieser Derivate u. ihrer Fällbarkeit durch Ag_2O beruht das Verf. zur Gewinnung derselben aus Harn. Ein großer Teil derselben läßt sich selbst aus unverdünntem Harn mit h. gesättigter Lsg. von HgCl_2 u. Natriumacetat niederschlagen. Die gewonnenen Prodd. geben sowohl mit Diazobenzolsulfosäure in sodaalkal. Lsg., als auch mit dem EHRlich-FRIEDEWALD'schen Reagens Rotfärbung; die von KNOOP (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 356; C. 1908. I. 2208) auf Histidin angegebenen Farbenrk. fällt ebenfalls damit positiv aus. Die Trennung der einzelnen an der Silberfällung beteiligten Verbb. ist bisher noch nicht völlig gelungen. So viel steht jedoch fest, daß eine ganze Reihe verschiedener Körper daran beteiligt ist. Bis jetzt ließen sich das Histidin, die *Aminoimidazolessigsäure* u. ein Körper von der Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{13}$ isolieren. — Nicht alle im Harn vorhandenen Imidazolverbb. lassen sich durch h. gesättigte HgCl_2 - und Natriumacetatlag. niederschlagen; es verbleiben noch Rk.-gebende Verbb. in Lsg., die durch Phosphorwolframsäure ausgefällt werden können.

Daß n. Harn in der Regel nicht mit dem EHRlich'schen Reagens eine Rotfärbung liefert, führt Vf. darauf zurück, daß im Harn Substanzen vorhanden sind, die sich mit Diazokörpern leichter kuppeln, als die Imidazolverbb., ohne sich dabei rot zu färben. Dazu gehört das Kreatinin. Erst wenn diese abgesättigt sind, reagiert der Imidazolring unter Eintritt der Färbung. Deshalb ist auch ein geringes Plus von NaNO_2 im EHRlich'schen Reagens von großer Bedeutung für den Ausfall der Rk. Die Schwankungen im Gehalt des käuflichen NaNO_2 an reinem NaNO_2 erklären wohl die Widersprüche, welche über die EHRlich'sche Diazork. in der Literatur herrschen. — Vf. erörtert schließlich die Frage, ob eine gesteigerte Ausscheidung von Imidazol- u. Benzolderivaten zu einer Diazork. im klinischen Sinne führen kann, was für pathologische Verhältnisse bedeutsam ist. Außer einer gesteigerten Exkretion dieser Stoffe könnte man sich die pathologische Diazork. so erklären, daß Substanzen im pathologischen Harn vorhanden sind, die sich sehr leicht mit Diazokörpern kuppeln unter B. rot gefärbter Reaktionsprodd. (vgl. auch

CLEMENS (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 63. Sep. v. Vf.; C. 99. II. 1028). (Münch. med. Wchschr. 55. 1643—45. 4/8. Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

P. G. Heinemann, *Mitteilung über die Konzentration des Diphtherietoxins*. Zur Konzentration eines Diphtherietoxins empfiehlt Vf. zu einem bekannten Volumen des Toxins die doppelte Menge einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung unter beständigem Umrühren zuzusetzen. Nach 24 Stunden bildet sich ein braungelber Schaum oder ein ebenso gefärbter Nd., die auf einem Faltenfilter gesammelt werden. Nach Entfernung des Nd. vom Filter wird derselbe 5—6 Tage in einem Pergament- oder Kollodiumschlauch dialysiert. Nach dem Filtrieren stellt das Toxin eine braune Fl. dar, der zweckmäßig 0,3% Carbolsäure zugesetzt werden. Höhere Zusätze bewirken Fällungen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 27—30. Juli. [7/5.] Chicago. Univ. Bakteriolog. Lab.) BRAHM.

Franz Rosenberger, *Die Beziehungen der Cyclosen zum tierischen Organismus*. Vf. beschäftigt sich in einem Vortrage mit dem V. des Inosits sowie des Szyllits im tierischen Organismus und mit den daran sich knüpfenden Forschungen, die zur Erkenntnis der chemischen Natur des Inosits als eines Körpers $C_6H_{12}O_6$ mit ringförmig geschlossener Kette führten, um dann auf seine eigenen Beobachtungen u. diejenigen von KÜLZ, DEHNEARDT, CLOËTTA, GALLOIS überzugehen, die sich auf den Nachweis des Inosits im Harn bei Menschen und Tieren erstrecken. Vf. beleuchtet ferner den *Zusammenhang der Inosurie mit dem Diabetes mellitus*, bezw. des aliphatischen mit dem cyclischen Stoffwechsel. Nach den Unterss. des Vf., bei denen Zers. des Inosits durch die chemischen Operationen als ausgeschlossen gelten konnten, erwiesen sich z. B. Rindermuskel unmittelbar nach der Schlachtung als frei von Ringzucker, ihr Gehalt an solchem nahm im Laufe der Tage zu, je länger man sie unter Chloroformzusatz der Autolyse im Brutschrank überließ. Die Organe erwachsener Kaninchen und wahrscheinlich auch der Rinder sind zwar frei von fertiger Cyclose, enthalten aber dafür eine Muttersubstanz oder Muttersubstanzen desselben, aus denen sich die Cyclose nach Ausschluß der Fäulnis nach dem Tode bildet, und die Vf. als *Inositogen* bezeichnet. In Milch, im tuberkulösen Abszeßeiter, in Kaninchenföten, unbefruchteten Hühnereiern ließ sich Inositogen auffinden. Das Blut ist frei von Inosit, sowie von Inositogen u. zerstört den eigens zugesetzten Ringzucker im Brutschrank nicht.

Wie Mensch und Tier den mit der Nahrung zu sich genommenen Inosit verwerten, ist noch nicht genügend geklärt; über die Stellung des Inosits zum Glykogen gehen die Forschungen mit den biologischen u. medizinischen Hand in Hand. (Münch. med. Wchschr. 55. 1778—80. 25/8. München. Physiol. Univ.-Inst. Heidelberg.)

PROSKAUER.

B. Ehrmann und B. Lederer, *Über die Wirkung der Salzsäure auf die Fermentsekretion des Magens und der Bauchspeicheldrüse*. Im Gegensatz zu den bisherigen Unterss. finden die Vff., daß HCl, die vor, gleichzeitig oder nach dem Probefrühstück genommen wurde, keine Vermehrung der Pepsinausscheidung zustande bringt, daß aber zunehmende HCl-Absonderung auch die Vermehrung des *Pepsins* fördert. — Hinsichtlich des Trypsins ließ sich nach Gaben von HCl in den meisten Fällen eine Abnahme des Gehaltes an Ferment im Ölprobefrühstück feststellen, wobei eine Schädigung des *Trypsins* durch die S. ausgeschlossen werden konnte; in keinem Falle zeigte sich eine Trypsinvermehrung. Bei Achylie u. Anacidität ist Salzsäurezufuhr nicht erforderlich, weil hier die Trypsinsekretion durchaus nicht geschädigt ist, sondern überraschend reichlich erfolgt. Die Behauptung PAWLOWS, daß die S. den spezifischen Erreger des *Pankreas* darstelle, besteht nicht zu Recht. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1450—52. 3/8. Berlin.)

PROSKAUER.

Togami, *Zur Wirkung von Superoxyden auf die Verdauungsorgane* Die drei geprüften Substanzen H_2O_2 , MgO_2 und Natriumpercarbonat befördern die Magensekretion. Die Verhältniszahl der Sekretionszunahme scheint je nach der Konzentration der betreffenden Lsg. verschieden zu sein. 1%ige H_2O_2 -Lsg. zeigt Zahlen für die Menge der Sekretion, (die alle 30 Min. aus dem Magen entnommen wurde), von 2,12 ccm, 2%ige Natriumpercarbonatlsg. 2,2 ccm, u. 3% MgO_2 von ca. 2,8 ccm; dünne Lsgg. von MgO_2 (bis zu ca. 0,5%) lassen die Sekretion unbeeinflusst. Das H_2O_2 in 1‰ und 1%ig. Konzentration übt keinen nennenswerten Einfluß auf die Wrkgg. von Ptyalin, Pepsin, Trypsin u. Pankreasdiastase aus. Sowohl MgO_2 , wie Percarbonat in 1‰- u. 1%ig. Konzentrationen beeinflussen Pepsin und Trypsin in ihrer Wrkg. nicht, wohl aber diejenige von Ptyalin u. Pankreasdiastase, während $MgCl_2$ mit dem Cl-Ion, nach WOHLGEMUTH, die Diastase befördert. Der hemmende Einfluß des Natriumpercarbonats auf die Diastase scheint etwas stärker, als der des MgO_2 zu sein. — Durch direkte Einw. von konz. H_2O_2 -Lsgg. entstehen profuse Schleimabsonderungen; Spuren von H_2O_2 (ca. 0,02%) haben wohl, abgesehen von ihren bakteriziden Eigenschaften, keinen nachweislichen spezifischen Einfluß auf die Magenschleimhaut. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1523—32. 17/8. Berlin. Exper.-biolog. Abtlg. des K. pathol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Kurt Meyer, *Ist das Schützische Gesetz der Pepsinverdauung ungültig?* Von verschiedenen Seiten (VOLHARD, LÖHLEIN, FAUBEL, GROSS) wurde die Gültigkeit der Formel für die Trypsinverdauung bestritten, für das Pepsin aber bestätigt. Kürzlich glaubte jedoch GROSS (Berl. klin. Wchschr. 44. 643; C. 1908. I. 1568) auch beim Pepsin nachweisen zu können, daß die Verdauung nicht nach dem SCHÜTZschen Gesetz verläuft, und daß hier ebenfalls die Verdauungsmenge der Fermentmenge und der Verdauungszeit proportional ist, also $V = p \cdot t$. Da nun alle Aussagen über die Fermentmengen eines Magensaftes nur aus der Verdauungswrkg. abgeleitet werden können, so ist natürlich die genaue Kenntnis der quantitativen Beziehungen zwischen beiden Faktoren unbedingte Voraussetzung. Durch die leicht handlichen Pepsinbestimmungsmethoden von JACOBY, FULD und GROSS (Biochem. Ztschr. 1. 53; 6. 473; C. 1907. I. 180; 1908. I. 660), die alle auf dem Prinzip der Feststellung eben noch in bestimmter Weise wirksamer Magensaftverdünnung beruhen, ist die Unters. des Magensaftes auf Pepsin sehr erleichtert, und deshalb erschien eine Nachprüfung des SCHÜTZschen Gesetzes unter Zugrundelegung der neuen Methoden geboten. Diese Verss. zunächst mit Pepsin lehrten die Richtigkeit des SCHÜTZschen Gesetzes. Während die Pepsinmengen mit dem Quadrat von 2 ansteigen, finden sich bei den Verss. die Grenzen der Verdauung bei der doppelten Edestinmenge. Die Beobachtungen gelten sowohl für die übliche Versuchsdauer von 30 Min., als auch für längere Zeiten als diese. Deshalb gilt auch bezüglich des Einflusses der Zeit das SCHÜTZsche Gesetz. — Für das Trypsin gilt entsprechend den Angaben VOLHARDS und seiner Schüler das SCHÜTZsche Gesetz nicht; hier war vielmehr die Verdauungsmenge der Fermentmenge proportional. Vf. erörtert schließlich, wie die abweichenden Ergebnisse von GROSS zu erklären seien; er führt sie auf die von letzterem angewandte Methodik zurück. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1485—87. 10/8. [6/7.] Berlin. II. Med. Klin. d. Charité.) PROSKAUER.

Matthew Steel und **William J. Gies**, *Mitteilungen über die Verwendbarkeit der Folin'schen Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnammoniaks*. Bei der Ausführung einer Reihe von Stoffwechselunterss. konnten Vf. feststellen, daß die Ammoniakbestst. nach FOLIN anormale Werte gaben, die immer nach $MgSO_4$ -Gaben eintraten. Durch eingehende Verss. konnten Vf. nachweisen, daß die bei Ausführung der FOLIN'schen Methode benutzte Menge Na_2CO_3 bei Ggw. von

Ammoniummagnesiumphosphat zu klein ist und daß selbst größere Mengen bei langer Durchlüftung nicht imstande sind, alles NH_3 zu entfernen, so daß die FOLINSche Methode bei Anwesenheit von NH_3 in Gestalt von Tripelphosphat im Stiche läßt. Vf. stellen in Bälde eine verbesserte Methode in Aussicht. (Journ. of Biol. Chem. 5. 71—83. Juli. [1/6.] New-York. College of Physicians and Surgeons COLUMBIA Univ. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

Matthew Steel, *Studien über den Einfluß des Magnesiumsulfats auf den Stoffwechsel*. Vf. teilt 2 große Stoffwechselforschungsreihen an Hunden mit, denen abwechselnd per os oder subcutan MgSO_4 gegeben wurde. Im Körpergewicht der Tiere, im Volumen und D. des Harnes treten häufig Schwankungen ein, die hauptsächlich durch diuretische u. diarrhöische Wirkg. bedingt wurden. Gaben per os riefen immer Diarrhöen hervor, während subcutane, intravenöse und intramuskuläre Injektionen nie diese Erscheinungen hervorriefen. Im Gegenteil wurde die Konsistenz der Faeces fester und das Harnvolumen etwas größer. Die Ausscheidung von festen Stoffen in den Faeces wurde in quantitativer Hinsicht nur wenig gesteigert, ebenso verhielt sich deren N-Gehalt. Im Harn war die Stickstoffausscheidung so wenig gesteigert, daß dieselbe nicht als direkte Folge der MgSO_4 -Gabe angesehen werden konnte. Die absolute Steigerung der N-Ausscheidung betraf hauptsächlich die Harnstoffausscheidung, wenn auch in einem Vers. dieselbe unter die Norm sank. Am auffallendsten war absolut und relativ fortgesetzte Steigerung des Harnstoffstickstoffs in Gestalt von NH_3 , wobei Vf. feststellen konnte, daß die FOLINSche Methode (s. vorst. Ref.) in dem Falle nicht alles Ammoniak auffinden läßt, wenn dasselbe in Form von Ammoniummagnesiumphosphat vorhanden war. In letzter Form geschieht die hauptsächlichliche Steigerung der NH_3 -Ausscheidung. Die *Kreatin-ausscheidung* und die *Allantoinausscheidung* ähnelt der Harnstoffausscheidung. Die Abscheidung der Harnsäure war absolut und relativ vermehrt. Der Purinbasen-N zeigte ein wechselndes Verhalten. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 85—124. Juli. [7/5.] New-York. College of Physicians and Surgeons Univ. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

J. Lochhead und W. Cramer, *Über Änderungen des Glykogengehalts in der Placenta und Fötus des trächtigen Kaninchens*. Ein Beitrag zur Chemie des Wachstums. Vf. untersuchten eine große Anzahl Kaninchen vom 14. Tage nach der Befruchtung bis zum Ende der Trächtigkeit. Es wurde der *Glykogengehalt der Placenta*, der Leber des Fötus, und des übrigen Fötus bestimmt. Die Glycerin-extrakte der Kaninchenplacenta enthalten ein aktives glykogenspaltendes Ferment. Proteolytische u. lipolytische Fermente ließen sich nicht nachweisen. Vergleichende Unterss. der Placenta vom Schaf bestätigten, daß das geringe V. von Glykogen mit dem äußerst geringen Gehalt an glykogenspaltendem Ferment zusammenfällt. Bei den Kaninchen wurde der Glykogenvorrat durch kohlehydratreiche Fütterung der Muttertiere nicht erhöht. Ebensowenig beeinflußt eine solche Fütterung den Glykogengehalt der Leber zu irgend einer Zeit der Trächtigkeitsperiode. Weiter konnten Vf. nachweisen, daß die Placenta nur schwer den Glykogenvorrat an den mütterlichen Organismus abgibt, wenn letzterer den Vorrat in der Leber, z. B. durch Phloridzininjektionen verloren hat. Ein ausgesprochener Parallelismus zwischen dem Wachstum des Fötus und dessen Glykogengehalt ließ sich nachweisen. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 263—84. 23/6. [27/2.] Edinburgh. Univ.) BRAHM.

S. J. Meltzer und John Auer, *Die antagonistische Wirkung des Calciums auf den hemmenden Effekt des Magnesiums*. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 260—61. — C. 1908. I. 1307.) BRAHM.

Vittorio Nazari, *Wirkung der Weine und der Alkohole studiert an Fröschen*. Vorläufige Mitteilung. 4%ig. Lsgg. von Äthylalkohol bewirkten bei Fröschen keine Narkose, wohl aber höherprozentige. Die Dauer der Narkose hängt offenbar von der Menge des A., wie andererseits von dem Gewicht des Frosches ab, doch läßt sich nichts Bestimmtes darüber aussagen, da offenbar noch andere Einflüsse mitsprechen. Frösche von gleichem Gewicht ergaben Narkosen verschiedener Dauer bei Injektion von Wein oder von aus diesem Wein extrahierten Alkohol. Immerhin wird man mittels Tiervers. die Alkoholität eines Tischweines bestimmen können. Die höheren Alkohole, deren Toxizität bekanntlich mit der Zahl der C-Atome steigt, zeigten auch bei den Verss. des Vfs. eine größere narkotisierende Wrkg.; auch Methylalkohol erwies sich giftiger als Äthylalkohol. Während von letzterem in 4%ig. Lsg. 1 ccm keine Narkose beim Frosch bewirkte, wurde die Abwesenheit narkotischer Wrkgg. bei Methylalkohol in 3%ig., bei Propylalkohol in 1- u. 2%ig., bei Isobutylalkohol in 1%ig., bei Isoamylalkohol in 0,25%ig. Lsgg. und bei Amylalkohol sogar bei etwa nur 0,0071 g beobachtet. Von letzterem Alkohol genügten schon 0,05 g, den Tod des Frosches herbeizuführen, von Isoamylalkohol 2%ig. Lsgg. Bei den höheren Alkoholen spielen außer der Zus. noch physikalisch-chemische Eigenschaften, Löslichkeit z. B., offenbar eine Rolle. Jedenfalls geht aus den bisherigen Verss. des Vfs. hervor, daß es auch für die Frösche, wie für die Säugetiere und Menschen, bestimmte Gaben an A. gibt, die nur einen narkotischen Zustand hervorrufen, aus dem das Tier unversehrt ohne dauernde Störungen hervorgeht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 166—72. 16/8. Rom. Physiolog.-chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Charles Dorée und J. A. Gardner, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus*. I. Teil. Das sogenannte Hippokoprosterin. In ausgedehnten Verss. untersuchten Vff., in welcher Form das Cholesterin in den Faeces vom Pferd, Kuh, Schaf und Kaninchen enthalten ist und in welcher Weise die Menge des ausgeschiedenen Cholesterins von der Nahrung abhängig ist. Die Faeces wurden in trockenem Zustande 5—6 Tage mit Ä. extrahiert u. die erhaltene Lsg. mit einer alkoh. Natriumäthylatlg. verseift, wobei zu beachten ist, daß die Alkoholmenge nie mehr als $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{12}$ des Äthervolumens beträgt, da sonst ein Teil des Hippokoprosterins mit den Seifen ausfällt. Unter häufigem Umschütteln und 12-stdg. Stehen werden die Seifen abfiltriert und mit Ä. gewaschen. Das Filtrat wird dann mit gleichen Teilen W. und darauf mit K_2CO_3 -haltigem W. geschüttelt, dann die äth. Lsg. abgeschieden, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde durch Tierkohle entfärbt, in Ä. gel. und durch A. gefällt und durch Umkrystallisieren aus Bzn. oder Essigäther und aus Ä. gereinigt. Die Ausbeute betrug 0,2% der trockenen Faeces. Leichte, weiße M., die beim Pulvern zusammenballt. Beim Kochen in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des W., löslich. 100 Tle. Bzn. lösen bei 16° nur 0,32 Tle. Aus A. u. Methylalkohol, Essigäther, Eg. u. Essigsäureanhydrid fällt das Hippokoprosterin in weißer, gelatinöser Form, aus Ä., PAe., Bzn., Chlf. als weißes Pulver. Aus konz. Lsgg. krystallisiert die Verb. in mkr. sternförmig gruppierten Nadeln oder Rosetten. Die Büschel haben bei langsamen Verdunsten häufig einen Durchmesser von 1—2 mm. Eine äth. Lsg. hinterläßt bei langsamen Verdunsten große, durchscheinende Krystallmassen. F. 78,5—79,5°, E. 77°. Die Verb. ist optisch-inaktiv u. gibt keine Farbrkk. Hippokoprosterin absorbiert in CS_2 -Lsg. kein Br, auch ist Br bei 100° im geschlossenen Rohr ohne Wrkg., während bei 170° verschiedene Substitutionsprodd. entstehen. Essigsäures Hippokoprosterin, $C_{27}H_{50}O \cdot CO \cdot CH_3$ [$C_{27}H_{50}O \cdot CO \cdot CH_3$]. Darst. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 2 Tln. geschmolzenem, essigsäurem Na, 5—6 Tln. Essigsäureanhydrid u. 1 Tl. Hippokoprosterin. Durchscheinende, leicht zusammenballende Massen aus Essigäther, F. 61

bis 62°. Benzoylhippokoprosterin, $C_{27}H_{55} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ [$C_{27}H_{55}O \cdot CO \cdot C_6H_5$]. Durch 2-stdg. Erhitzen von Hippokoprosterin mit gleichen Teilen Benzoesäureanhydrid auf 160°. Mkr. Nadeln aus Essigäther. Swl. in A. und Essigäther, ll. in Ä., Petroleum u. Bzn. F. 58,5—59,5°. Optisch-inaktiv. Cinnamoylhippokoprosterin, $C_{27}H_{55}O \cdot CO \cdot C_6H_7$ [$C_{27}H_{55}O \cdot CO \cdot C_6H_7$]. Durch 1-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Hippokoprosterin mit 3 Tln. Cinnamoylchlorid auf 140° und Auskochen des Reaktionsprod. mit A. Nadelförmige Krystalle, ll. in Bzn., wl. in Essigäther und Petroleum, swl. in A., F. 62°. Hippokoprosterin ist ein gesättigter A., dessen OH-Gruppe nicht leicht durch Cl ersetzt werden kann. PCl_5 wirkt in der Kälte nicht ein, ebensowenig Thionylchlorid.

Aus ihren Verss. schließen Vf., daß das Hippokoprosterin kein Prod. des tierischen Stoffwechsels ist, sondern ein Bestandteil des *Grases*, das als Futter dient. Bei allen Herbivoren, die mit Gras gefüttert werden, passiert dasselbe unverändert den Verdauungstractus. Aus diesem Grunde schlagen Vf. den Namen Chortosterin vor. Chortosterin ist ein A. von der Formel $C_{27}H_{54}O$ oder $C_{27}H_{56}O$. Es ist zurzeit noch unentschieden, welche die richtige ist. Wenn man die zahlreichen vegetabilischen Cholesterine, die die Eigenschaften von primären Alkoholen von der Formel $C_{27}H_{44}O + H_2O$ haben als isomere, die Phytosterin-Gruppe bildende Körper auffaßt, kann das Chortosterin nicht als einfaches Reduktionsprod. eines dieser Körper angesehen werden, in dem Sinne, daß das Koprosterin sich vom Cholesterin ableitet. Es ist möglich, daß die Verb. sich von einem Gliede dieser Gruppe ableitet oder durch Umlagerung der Ringstruktur während der Entw. der Pflanze gebildet wird. Dies wird vielleicht durch die Tatsache bestätigt, daß Chortosterin im Gegensatz zu anderen Gliedern der Cholesterin- oder Phytosterin-Gruppe keine der bekannten Farbenkk. gibt, während WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637—39. 3681—86; C. 1907. II. 290. 1598) nachgewiesen hat, daß die Prodd., deren ungesättigte Seitenketten im Cholesterin- oder Phytosterinmolekül zu einem Ringsystem kondensiert sind, keine oder nur schwache Farbenkk. zeigen. In den Faeces der Herbivoren wurde in keinem Falle Cholesterin gefunden. Wenn die Ansicht früherer Autoren richtig, daß Cholesterin in dem Faeces durch die Gallentätigkeit auftritt, müßten bei den großen zur Unters. verarbeiteten Mengen Faeces nachweisbare Mengen Cholesterin gefunden worden sein, zumal wenn man berücksichtigt, daß bei der Kuh z. B. 100 cem Galle ungefähr 0,07 g Cholesterin enthalten und somit bei 2,5 l täglicher Gallenausscheidung 2 g Cholesterin abgeschieden werden. Aus diesem Grunde ist die Annahme berechtigt, daß das Gallencholesterin entweder mit den Gallensalzen im Darm resorbiert wird oder irgendwo der Zers. unterliegt. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 212—26. 14/5. [23/1.] London. Univ.)

BRAHM.

Charles Dorée und J. A. Gardner, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins*. II. Teil. *Die Ausscheidung des Cholesterins durch den Hund*. Im Anschluß an die Verss. bei Herbivoren (s. vorst. Ref.) stellten Vf. bei Carnivoren Verss. an, ob das in deren Faeces häufig aufgefundene Cholesterin aus dem Organismus stammt oder von deren Nahrung. Als Versuchstiere dienten Hunde. Die Unterss. ergaben, daß nicht die ganze Cholesterinmenge, die in der Galle enthalten ist, in den Faeces auftritt. Entweder müßte das Cholesterin zerstört werden, eine Annahme, die im Hinblick auf die feste Konstitution dieses Körpers unwahrscheinlich ist, oder das Cholesterin muß mit den Gallensalzen zusammen im Darm resorbiert werden. Wie weit die gefundenen Cholesterinmengen durch die Nahrung bedingt werden, läßt sich zurzeit nicht entscheiden, da zu wenige Unterss. über den Cholesteringehalt der verschiedenen Nahrungsmittel vorliegen. In einem Falle wurde

Schafhirn verfüttert und Koprosterin in dem Faeces in erheblichen Mengen gefunden, die ohne Frage aus dem Cholesterin des Hirnes sich ableiteten.

Vff. nehmen an, daß das Cholesterin im Darm durch Bakterien in Koprosterin umgewandelt wird. Ob das Nahrungscholesterin zusammen mit dem Gallencholesterin von den Därmen resorbiert wird, konnte durch die Verss. nicht nachgewiesen werden. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 227—39. 14/5. [12/3.] London. Univ. Phys. Lab.)

BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Harden und William John Young, *Die Wirksamkeit der Phosphate bei der Gärung der Glucose durch Hefepreßsaft*. 3. Teil. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 77. 405; C. 1906. I. 1625) konnten Vff. feststellen, daß durch Zusatz von Phosphaten zu einer gärenden Mischung von Glucose und Hefepreßsaft nicht nur zeitlich eine Beschleunigung der Gärung, sondern auch eine gesteigerte Gesamtgärung bedingt wird. Die letztere Wrkg. wird durch die Tatsache bedingt, daß das Hexosephosphat, das sich im ersten Teil der temporären Beschleunigung bildet, durch ein Ferment ununterbrochen gespalten wird, wobei freie Phosphate entstehen, die durch den Eintritt in die Rk. die gesteigerte Gärung bedingen. Die Anwesenheit von Phosphaten scheint für die Gärung der Glucose durch Hefepreßsaft erforderlich zu sein. Die Rk. verläuft im Sinne der nachstehenden Gleichung:



jedoch nur bei Ggw. von Ferment und Coferment, da Phosphate allein beim Fehlen des Coferments unwirksam sind. Das bei der Rk. entstehende Hexosephosphat zerfällt wie folgt: $C_6H_{10}O_4(PO_4R_2)_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2R_2HPO_4$. Der Zeitpunkt des Einsetzens dieser letzten Rk. bestimmt den Verlauf der *Glucosegärung durch Hefepreßsaft*. Für die Phosphatwrkg. konnte eine Optimalkonzentration festgestellt werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 80. 299—311. 23/6. [2/4.] Lister. Inst. of Preventive Medicine. Biochemic. Lab.)

BRAHM.

Arthur Slator, *Bestimmung der Hefegärung*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 217; C. 1908. I. 1569.) Der früher beschriebene App. eignet sich zum Vergleich der *Gärkraft verschiedener Hefesorten* und auch zur *annähernden Best. des vorhandenen gärbaren Zuckers*, z. B. in käuflicher Galaktose: 1 Tl. Preßhefe und 4 Tle. W. werden zur Verminderung der Selbstgärung über Nacht bei 25° gehalten. 25 ccm des Gemisches werden in den App. eingebracht und der Verlauf der Selbstgärung bei 30° bestimmt. Dann setzt man 0,1 g reine Glucose in 10 ccm W. zu, evakuiert, liest nach 1 Min. und nach 2 Min. die Druckänderung ab, dann wieder nach 10 und 20 Min. Nach dieser Zeit ist der der Gärung zugefügte Zucker vergoren, u. die Druckänderung fällt auf den für die Selbstgärung beobachteten Wert zurück. Die in der ersten Minute von dem Zusammenmischen an gebildete Menge Kohlensäure berechnet sich in der Weise, daß man die Druckverminderung der ersten Minute gleich der Hälfte von derjenigen der zweiten setzt und der Gesamtmenge zuaddiert. Der Betrag der Selbstgärung wird in Abzug gebracht. Ein zweiter analoger Vers. wird mit dem zu prüfenden Zuckerpräparat angestellt; durch Vergleich der hier beobachteten Druckabnahme mit der in dem ersten Vers. gefundenen ergibt sich die Menge des vergärbaren Zuckers. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 653—54. 15/7.)

MEISENHEIMER.

E. Carapelle, *Über die Reduktionserscheinungen der Bakterien. Experimentelle Untersuchungen.* Von reduzierbaren Farbstoffen prüfte Vf. indigosulfosaures Natrium, Indigocarmin, Lackmus, Lackmoid u. Methylenblau, außerdem noch Natriumselenit. Von den Farblsgg. (1% ig.) wurden wenige Tropfen auf Gelatine-, Agar- u. Bouillon-nährboden gebracht. Als Testobjekte dienten *Microc. prodigiosus*, Typhusbacillen, *Bact. coli*, Staphylokokken, *Bac. subtilis*, *lactis niger*, *Asperg. fumigatus*, Gartenerdemikroben, Diphtheriebacillen und noch a. m. Nicht alle verwendeten Mikroorganismen reduzieren Methylenblau u. besitzen in gleichem Grade Reduktionsvermögen überhaupt; letzteres variierte bei den verschiedenen Arten. Bei 37° wird der Reduktionsprozeß beschleunigt, während die Zimmertemperatur sie verlangsamt. Bei 0° hört die Reduktion auf. Junge Kulturen reduzieren schneller als ältere, Steigerung der Rk. des Nährbodens vermindert die Reduktionsfähigkeit und kann sie sogar völlig aufheben; ebenso setzt der Einfluß von Hypnotica die Reduktion herab. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird das Reduktionsvermögen zum Teil auch durch die Stoffwechselfrodd. der Bakterien bedingt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 546—59. 8/9. Palermo. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. S. London und E. Riwkind, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 24. Mitteilung. *Zur Lehre der Zusammensetzung, Verdauung und Resorption der Tuberkelbazillen.* 30 g entwässerte und entfettete Tuberkelbazillen mit 3,34 g N enthielten in der Argininfraktion 0,311, in der Histidinfraktion 0,151 g N. — Arginin wurde erhalten 0,92 g, Histidin 0,51 g, beide als Pikrolonat berechnet. Die Eiweißstoffe, die einen Bestandteil der Tuberkelbazillen bilden, nähern sich demnach den Eiweißstoffen mit einem mittleren Diaminosäuregehalt. — Verdauungsverss. an Fistelhunden zeigten, daß die Tuberkelbazillen in den oberen Schichten des Magendarmtrakts verdaut u. auf der ganzen Länge des Darmkanals resorbiert werden, und daß im unteren Ileum kaum eine Verdauung stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 551—53. 25/8. [13/7.] Patholog. Lab. des K. Inst. für exper. Med.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Mezger und Karl Grieb, *Über die Kontrolle der natürlichen Mineralwässer auf Echtheit.* Bei vergleichenden Unterss. zwischen echtem Teinacher, Löwen- und Überkinger Sprudel und Nachmachungen dieser Mineralwässer bestimmten die Vff., außer dem Trocken- u. Glührückstand in einigen Fällen, stets den Chlorgehalt, sowie die vorübergehende Härte (deutsche Grade). Letztere wurde nach PFEIFFER-LUNGE durch Titration von 200 ccm W. mit $\frac{1}{8}$ -n. HCl und Methylorange als Indicator festgestellt. Es ergab sich, daß die vorübergehende Härte (Alkalität) der untersuchten reinen natürlichen Mineralwässer eine Konstante ist, die gegenüber dem Chlorgehalte einen zuverlässigeren Anhalt für die Echtheit des W. abgibt. Sie schwankte bei echtem Teinacher Sprudel (21 Proben) von 61,6—87,2 (1 l enthielt 35,0—41,0 mg Cl), bei echtem Löwensprudel (10 Proben) von 38,1—43,7 (14,2—16,0 mg Cl in 1 l), bei Überkinger Sprudel (9 Proben) von 63,3—70,9 (114—199 mg Cl in 1 l). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 281—85. 1/9. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt. Direktor: Dr. BUJARD.) RÜHLE.

Otto Mezger, *Über den Einfluß der Brunst auf die Zusammensetzung der Kuhmilch.* Vf. konnte diesen Einfluß an 8 Kühen studieren; es ergab sich, daß die Einw. der Brunst auf die Sekretion u. auf die Beschaffenheit der Milch individuell und sehr verschieden ist in Übereinstimmung mit den bereits vorliegenden Er-

fahrungen (vgl. Original). Auffällig ist der hohe Säuregrad der Milch in einigen Fällen. Bei keinem der Verss. war aber, was wichtig ist, eine auffallende Veränderung des Gehalts der Milch an fettfreier Trockensubstanz zu beobachten. Weitgehende Schlüsse können indes aus der verhältnismäßig kleinen Zahl der Verss. nicht gezogen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 273 bis 281. 1/9. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt. Direktor: Dr. BUJARD.) RÜHLE.

N. Monti, Die Müntz-Coudonsche Zahl von Butter aus der Gegend von Pavia.

Zum Nachweis von Cocosfett in Butter haben MÜNTZ und COUDON (Les Corps gras industriels 30. 307. 323. 338. 354. 370; 31. 2. 18. 34. 50 und 66; C. 1904. II. 1345) ein Verfahren angegeben, das sich, wie die POLENSKESCHE Zahl, auf die verschiedene Natur der flüchtigen Fettsäuren der Fette gründet. Die MÜNTZ-

COUDONSche Zahl, d. h. das Verhältnis $\frac{\text{flüchtige unl. SS.}}{\text{flüchtige l. SS.}} \times 100$, ist nach MÜNTZ

und COUDON in reiner Butter niemals höher als 15,6, in Cocosfett immer höher als 200. Bei der Untersuchung von 73 reinen Butterproben aus der Gegend von Pavia und drei Molkenbutterproben in den verschiedensten Jahreszeiten fand Vf. die MÜNTZ-COUDONSche Zahl niemals höher als 13,36 (Minimum 7,15, Mittel 9,9), doch wird man natürlich, ehe man daraus weitergehende Schlußfolgerungen zieht, Butter aus anderen Gegenden Italiens zur Unters. heranziehen müssen. Molkenbutter unterschied sich hinsichtlich der MÜNTZ-COUDONSchen Zahl nicht von gewöhnlicher Butter. Das Altern von Butterproben ist von Einfluß auf die absolute Menge der flüchtigen Fettsäuren und bewirkt auch eine geringe Abnahme der MÜNTZ-COUDONSchen Zahl. Kunerol, schwach gelb gefärbt, gab flüchtige Fettsäuren, in cem $\frac{1}{10}$ -n. KOH ausgedrückt: a) l. 15, b) unl. SS. 32,5, und dementsprechend die MÜNTZ-COUDONSche Zahl 216,66, eine reine Butterprobe z. B.: a) 65,5, b) 7,7, und die MÜNTZ-COUDONSche Zahl 12,75; dieselbe Butter, mit 10% Kunerol versetzt, ergab die Werte: a) 58,7, b) 12,0, und die MÜNTZ-COUDONSche Zahl 20,44; farbloses Kunerol lieferte die Werte: a) 15, b) 34, und die MÜNTZ-COUDONSche Zahl 226,66. Jedenfalls gibt die MÜNTZ-COUDONSche Methode praktisch verwertbare Resultate zum Nachweis von Cocosbutter. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 270—82. [März.] Pavia. Städt. Chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

L. F. Rosengren, Behandeln des Käses mit Paraffin. Um Käse vor dem Austrocknen und vor Fehlern zu schützen, empfiehlt es sich, sie mit Paraffin zu überziehen. Die hierzu gebräuchlichen App. werden an der Hand von Abbildungen erläutert. Die Vorzüge des Verf. bestehen in größerer Ausbeute an Käse, Verbesserung der Qualität und Vereinfachung der Arbeit. Weichkäse dürfen nicht paraffiniert werden, da ihre Reifung durch Schimmelpilze u. sonstige Kleinwesen, die an der Oberfläche gedeihen, bedingt wird. (Nordisk Mejeri-Tidning 23. 280; Milch Ztg. 37. 436—37. 12/9. Alnarp [Schweden].) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

A. Richaud und Bidot, Über den Nutzen, den die Prüfung der Urine zu verschiedenen Tageszeiten, besonders bei Kindern und Heranwachsenden, besitzt. An einem Fall von orthodischer Albuminurie zeigen Vf., daß aus den 24-stdg. Durchschnittsprüfungen der Urine Fehldiagnosen (Nephritis) entstehen können, während die Unters. zu bestimmten Tageszeiten, nach Ruheperioden etc. solche Irrtümer ausschließt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 199—202. 1/9.) LÖB.

Ed. Allard, *Über die Beziehungen der Umgebungstemperaturen zur Zuckerausscheidung beim Pankreasdiabetes*. Bei den Verss. des Vfs. war bei Hunden mit totaler Entfernung des Pankreas ein gesetzmäßiger Einfluß der Außentemp. auf die Größe der Zuckerausscheidung nicht zu konstatieren. Sowohl bei reichlicher als bei geringer Fleischzufuhr, wie bei Fütterung mit Rinderserum und im Hunger blieben die Schwankungen der Zuckerwerte u. die des Quotienten D/N aus. Hingegen zeigen Hunde nach partieller Exstirpation des Pankreas unter gewissen Bedingungen bei wechselnden Außentemp. diese Schwankungen ganz in derselben Weise, wie es LÜTHJE (Verh. d. Kongr. f. inn. Med. 1905) gefunden hat. Bei reichlicher Nahrungszufuhr bleibt die typische Rk. aus. — Die gefundenen Unterschiede sind möglicherweise in der verschiedenen Intensität des nach der Exstirpation des Pankreas auftretenden Diabetes begründet. Die maximale Zuckerausscheidung nach totaler Exstirpation kann durch Temperaturveränderungen nicht mehr beeinflußt werden, während bei der partiellen das in der Wärme vorübergehend angehäuften Glykogen zur Bestreitung der Wärmebilanz herangezogen und zum Teil als Zucker ausgeschieden wird. — Es kann bei verschieden großen Anforderungen auf die Wärmeproduktion eine verschieden starke Zuckerbildung aus den N-freien Gruppen des Eiweißmoleküls stattfinden, unabhängig von dem Schicksal des übrigen N-freien Restes. — Subcutane Injektion von Traubenzucker führte beim total exstirpierten Hunde sowohl in der Kälte als in der Wärme zu einer etwas größeren Ausscheidung, als der injizierten Menge entsprach, während bei dem partiell exstirpierten die Harnzuckermenge geringer war, als die subcutan gereichte. — Für das Eintreten der Rk. ist auch der Ernährungszustand des Hundes maßgebend. Das Körperfett kann bei niedrigen Temp. durch sein Eintreten die Eiweißzers. vermindern u. so eine geringe Zuckerbildung bewirken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 111—26. 24/8. Greifswald. Med. Univ.-Klinik.) ROMA.

Max Adler und R. Milchner, *Untersuchungen des Kotfettes in einem Falle von Pankreasdiabetes und dessen Beeinflussung durch Pankreon*. Vf. stellten an einem Falle von höchstwahrscheinlichem Pankreasdiabetes quantitative Unterss. über die Fettausnutzung an. Die Resultate bestätigten die Tatsache, daß Pankreaserkrankungen nicht notwendig eine Steatorrhoe einschließen. Pankreon übte im vorliegenden Falle keinerlei die Fettresorption begünstigenden Einfluß aus; dagegen verschob sich das Spaltungsverhältnis durch Verminderung der Neutralfette u. dementsprechend (Steigerung der Fettsäuren, während die Seifenwerte nur wenig verändert wurden. Berl. klin. Wchschr. 45. 1487—88. 10/8. Berlin. Mediz.-poliklin. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

V. Saxtorph Stein, *Über Prothesenparaffin*. Das für subcutane Prothesen anzuwendende Paraffin muß einen bestimmten F. besitzen. Vf. hat die FF. von Handelsparaffinen nach verschiedenen Methoden bestimmt („Klärungs- u. Steigungsprobe im Capillarröhrchen“, Best. im ROTHSchen App., „Scheibchenprobe“) und kommt zu dem Resultate, daß die letztgenannte Probe die leichteste und genaueste sei, um die FF. solcher Stoffe zu bestimmen, die in Scheibchenform gebracht werden können. Für subcutane Prothesen darf man nicht Paraffin verwenden, das mit Vaseline zusammengeschmolzen ist, weil F. für solche Mischungen sich nicht hinreichend genau feststellen läßt und überdies nicht als Indicator für die Härte zu nehmen ist. Die Verwendung von Paraffin, das nach der Scheibchenmethode bei 50° schm., ist statthaft. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1523—24. 17/8. Kopenhagen.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Alfred Zucker, *Das Radium und seine Heilwirkung*. Kurzes, leichtverständliches Referat. (Pharmaz. Ztg. 53. 746—47. 19/9. Dresden.) BLOCH.

David Hooper, *Bemerkungen über indische Drogen*. In dem Bericht der Ind. Sect. of the Indian Museum 1907/08 werden folgende Drogen beschrieben: *Garcinia Cowa Roxb.*, ein großer, immergrüner Baum, der eine Art *Gummigutt* hervorbringt, das unl. in W. ist und mit Terpentinöl einen guten Lack für metallische Oberflächen gibt. Eine Analyse des Gummiharzes aus Chittagony ergab 6,5% Feuchtigkeit, 84,3% Harz, 5,6% Gummi, 2,5% Rückstand, 1,1% Asche. — *Garcinia Pedunculata Roxb.* Die zerschnittenen und getrockneten sauren Früchte (genannt Heibung und Metlin) werden als Farbbeize, Futterzusatz und zu Limonaden gebraucht. Der Gehalt an Äpfelsäure war bei 3 Proben 13,29, 18,04, 19,7. — *Mesua Fenea, Linn.* Dieser Baum gehört derselben natürlichen Ordnung wie *Garcinia* an, er ist der Eisenholzbaum „Nagkesar“ Indiens, von ihm wird ein *fettes Öl*, das äußerlich zu medizinischen Zwecken gebraucht wird, gewonnen. Die Samen geben 41,6% eines festen Öles an Ä. ab, die Kerne allein 72,9%. Das Öl ist tiefgelb oder braun, sehr bitter und enthält bei gewöhnlicher Temp. Krystalle. 3 Proben aus Assam hatten folgende Konstanten: D.²⁰ 0,9359, 0,9331, 0,9166; F. 26,5°, 26,7°, 16,5°; SZ. 105,6, 115, 38,4; VZ. 203,7, 205,8, 205,3; Jodzahl 87, 89,1, 87,4; REICHERT-MEISSELsche Zahl 11,5, 9,8, 7,7; Fettsäuren 92,2, 93,2, 94,1%; F. dieser Säuren 34°, 34,5°, 33,5°. — *Koloquintenöl*. Die Samen von *Citrullus colocynthis* enthalten ein festes Öl und eine bittere Substanz ähnlich der des Fruchtfleisches. Eine Probe aus Baluchistan lieferte 17,8% eines gelben, trocknenden Öles mit folgenden Konstanten: SZ. 5,9; VZ. 202,9; Jodzahl 129,3; Fettsäuren 92,2%; F. dieser Säuren 29°. — *Chrozophora Verbascifolia Willd.* Die Samen dieser Euphorbiacee, genannt Tannoom, liefern ca. 35% Öl, das von den Beduinen als ein Ersatz für Ghee (geklärte Butter) benutzt wird, es ist ziemlich dickes, gelbes, trocknendes Öl, seine SZ. ist 3,3; VZ. 200,2; Jodzahl 137; der F. der Fettsäuren liegt bei 30,5°. — *Tigerfett* besaß den F. 44° und die Fettsäuren schmolzen bei 50°. — Die Säfte von *Jatropha Curcas*, *Xylia dolabriformis*, *Parkia insignis* hinterließen beim Eintrocknen rote, gerbsäurehaltige Extrakte, welche den *Kinos* zuzuzählen sind. — Die *Rinde des Simarbaumes* (*Bombay malabaricum*) wurde mit etwas Weizenmehl in der Form von Kuchen von der ärmeren Bevölkerung Sitapurs als Nahrungsmittel verwendet. Der Nährwert dieser Kuchen war um 27% niedriger als der von gekochten Reis mit ähnlichem Wassergehalt. — *Ricinusmehl*. Ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, erhalten aus den vom Öl und schädlichen Substanzen befreiten Kuchen, es ist reich an eiweißartigen Stoffen, frei von Stärke und scheint ein geeignetes Nahrungsmittel für Diabetiker zu sein. — Als *Teersatz* findet die Rinde eines Mangrovebaumes (*Ceriops candolleana*) Verwendung. — *Eßbare Erde*, sogenannter armenischer Ton, die auch medizinisch gegen bösartige Fieber angewendet wird, hatte folgende Zus.: Feuchtigkeit 7,83%; organische Substanz und gebundenes W. 5,81%; SiO₂ 67,57%; Fe₂O₃ 5,76%; Al₂O₃ 7,87%; CaO 2,76%; MgO 0,98%; K₂O 0,67%; Na₂O 0,58%; SO₃ 0,06%; P₂O₅ 0,11%. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 161. 8/8.) HEIDUSCHKA.

Hermann Matthes und Hermann Serger, *Über künstliches, kristallisiertes Karlsbader Salz*. Vf. wenden sich gegen die Ausführungen MERCKs (S. 434) und eines unbekanntenen Autors (Pharmaz. Ztg. 53. Nr. 48) und heben hervor, daß ein künstliches Salz nur dann in Verbindung mit dem Namen des echten Berechtigung

hat, wenn es dessen Zus., soweit das nach dem Stande der Wissenschaft möglich ist, erreicht. (Apoth.-Ztg. 23. 631—32. 29/8. Jena. Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsm.-Chemie d. Univ.)
HEIDUSCHKA.

M. Vogtherr, *Über Jodneol Böer*. Vf. hat das von C. BÖER, Berlin, in den Handel gebrachte Jodneol analysiert. Aus den Resultaten berechnet sich annähernd folgende Zus.: Neutralfette 9,98%, medizinische Seife 7,23%, Lanolin 46,29%, NaJ 1,55%, freies J 1,34%, organisch gebundenes J 4,92%, W. (Rest) 26,69%. Aus physiologischen Verss. ergab sich, daß das J die Haut in kürzester Zeit durchdringt, von den Geweben aufgenommen und verarbeitet und in kleinen Mengen durch Harn und Schweiß wieder ausgeschieden wird. (Pharmaz. Ztg. 53. 663. 22/8.; Apoth.-Ztg. 23. 725—26. 30/9.)
HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

A. D. Hall, N. H. J. Miller und C. T. Gingham, *Nitrifikation bei sauren Böden*. In dem Boden einiger ewigen Grasplätze zu Rothamsted, die ausgesprochenen sauren Charakter infolge der langen Düngung mit Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid aufweisen, fanden Vf. die Nitrifikation sehr wenig ausgeprägt, u. auch nitrifizierende Bakterien waren nur in geringen Mengen vorhanden. In größeren Massen Boden geht die Nitrifikation, trotz der Acidität, wenn auch langsam, vor sich. Wässerige Bodenauszüge müssen dagegen erst neutralisiert werden, bevor eine Nitrifikation zustande kommen kann. Die Menge der gebildeten Nitrate ist geringer, als dem N-Gehalt des geernteten Grasses entspricht, für welches hauptsächlich die Ammoniumsalze ohne vorherige Veränderung in Frage kommen. Die wl. Huminsäuren bewirken die Acidität, ebenso sind freie HCl und H_2SO_4 vorhanden infolge der jahrelangen Düngung mit NH_4Cl u. $(NH_4)_2SO_4$. Die Acidität entsteht nicht durch rein chemische oder physikalische Einflüsse auf die Ammoniumsalze, sondern durch eine Reihe von Pilzen, die die Fähigkeit besitzen, NH_3 aus dessen Salzlsgg. freizumachen unter Freiwerden der betreffenden SS. Vf. schreiben der unregelmäßigen Verteilung der einzelnen Bestandteile das Vorhandensein von nitrifizierenden Eigenschaften dieser Böden zu. Wenn dieselben auch sauren Charakter aufweisen, so findet sich doch auch noch $CaCO_3$ vor, von welchem dann die Nitrifikation wieder ausgeht. Die Abnahme der Fruchtbarkeit bei den sauren Grasflächen liegt an einer Abnahme der normalen Bakterienflora u. Überhandnahme von Schimmelpilzen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 80. 196—212. 14/5. [6/2.] Lawes Agricultural Trust.)
BRAHM.

M. C. Potter, *Bakterien als Ursachen der Oxydation des amorphen Kohlenstoffs*. Vf. teilt ausgedehnte Verss. mit über die Oxydation von Kohle, Torf u. ähnlichen Prodd. Es konnte nachgewiesen werden, daß amorphe Kohle durch Bakterientätigkeit langsam oxydiert wird. Wenn durch Siedehitze völlige Sterilisation erzielt war, trat keine B. von CO_2 auf. Durch die Verss., die bei wechselnder Temperatur in trockenem Zustande vorgenommen wurden, konnte die Annahme bestätigt werden, daß Bakterien die Ursache der B. von CO_2 sind und nicht irgendwelche chemische Einflüsse. Die Best. der Temperatursteigerung durch eine Thermosäule konnte durch Titration der freigewordenen CO_2 kontrolliert werden. Eine Steigerung wurde immer beobachtet, wenn Holzkohle, Steinkohle, Torf etc. der Einw. gewisser Bakterien ausgesetzt wurden. Im Boden dürfte dieser Oxydationsprozeß viel lebhafter vor sich gehen und gewisse Ähnlichkeit mit der Oxydation des N, S oder H durch Bodenbakterien haben. Die B. von CO_2 und die Temperaturerhöhung treten nicht

auf, sobald die kohlenstoffhaltigen Substanzen vor dem Eindringen von Mikroorganismen geschützt werden. Die durch letztere erzeugte Wärme ist eine Erscheinung, die die spontane Verbrennung der Kohle bedingt. Auch muß diese Bakterienwrkg. für die Zerstörung und die Zunahme der Minderwertigkeit beim Lagern von Steinkohlen verantwortlich gemacht werden. Steinkohle u. Torf fallen wie andere organische Substanzen ebenfalls der Zersetzung anheim, sobald die Lebensbedingungen für aerobe Mikroorganismen vorhanden sind. Auf diese Weise werden die Kohlenvorräte auch ohne direkte Verbrennung für die *Pflanzenernährung* nutzbar gemacht. Die bei den Verss. benutzte Technik, ebenso die Beschreibung der benutzten Apparate sind im Original nachzulesen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 80. 239—59. 14/5. [12/3.] Durham. Univ. ARMSTRONG College. Botan. Lab.)

BRAHM.

Luigi Bernardini, *Über die Ursachen, welche die Beweglichkeit des Leucitkaliums im Erdboden bestimmen.* Vf. benutzte zu seinen Verss. den von der Società Solfati di Roma als Kalidünger in den Handel gebrachten fein gepulverten *Leucit*, der bei 110° folgende Zus. in % zeigte: SiO_2 56,89, Al_2O_3 + Fe_2O_3 24,08, K_2O 15,63, Na_2O 1,77, CaO 1,11, MgO Spuren und Verluste etc. 0,52. Vf. bestimmte die Löslichkeit dieses Leucits in HCl , 5%ig. Essigsäure, CO_2 u. H_2O , ferner in NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , CaH_2PO_4 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ und MgSO_4 . Besonders die Na-Salzlsgg. brachten das Leucitkalium in Lsg., während die Ca- und Mg-Salze nur ein sehr geringes Lösungsvermögen besaßen. Auch in z. B. $\frac{1}{20}$ -n. Lsgg. wurde von Na-Salzen und auch von NH_4 -Salzen das Leucitkalium l. gemacht und so zur Verfügung der Pflanzen gebracht. Der Vorgang selbst, durch den der Leucit im Erdboden infolge Einw. von Na- und NH_4 -Salzlsgg. sein Kalium abgibt, ist ein rein chemischer, d. h. eine doppelte Umsetzung zwischen dem unl. Mineral u. der Salzlsg., indem sich aus dem Leucit Analcim, bezw. Ammoniumleucit bildet. Bei der Ammoniakisierung der organischen Substanz des Erdbodens wird der organische N durch Gärungsvorgänge in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ übergeführt, u. dieses dann nebst den anderen NH_4 -Salzen des Bodens reagiert mit den Mineralien des Bodens, wodurch sein NH_3 unl. gemacht und der auswaschenden Wrkg. des Regens entzogen wird. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 304—20.)

ROTH-Cöthen.

R. F. Hare, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit der Stachelbirne bei Rindvieh.* Die an wilden Stieren durchgeführten Ausnützungsverss. haben folgendes ergeben: Die Stengelglieder der Gattung *Opuntia*, die als Stachelbirnen (prickled pears) bezeichnet u. nach dem Absengen der Stacheln in kleine Stücke zerschnitten verfüttert werden, zeigen für das Protein ziemlich niedrige, für die N-freien Extraktstoffe dagegen sehr hohe Verdauungskoeffizienten. Ihr Nährwert ist nahezu gleich dem von Maisgrünfütter. Füttert man die Stachelbirne zugleich mit Luzerne oder mit Baumwollsaatmehl, so scheint sich die Verdaulichkeit beider Futtermittel zu erhöhen. Da die Opuntien proteinarm und kohlehydratreich sind, ist Beifütterung proteinreicher Futtermittel angebracht. Trotz der geringen Verdaulichkeit der Mineralstoffe werden an diesen aus den Stachelbirnen mehr aufgenommen, als aus der entsprechenden Luzerneration. Wahrscheinlich gilt die beobachtete Verdaulichkeit der Nährstoffe auch für alle anderen Kaktusarten. Für eine 1000 Pfd. schwere Milchkuh würde eine Ration von 50 Pfd. Stachelbirne, 10 Pfd. Weizenkleie und 10 Pfd. Luzerne den theoretischen Nährstoffbedarf bei einem Nährstoffverhältnis von 1 : 5,46 liefern. (U. S. Departm. of Agric. Bur. of Animal Ind. Bull. 106. 38 SS. 28/5. [25/8. 1907.] New-Mexico; Sep. v. Vf.)

MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. E. Boeke, *Die Entstehung der Mineralien*. In diesem, als Antrittsvorlesung an der Universität zu Königsberg i. Pr. gehaltenen Vortrag werden die bei der B. von Mineralien sich äußernden physikalisch-chemischen Gesetze und die diesbezüglichen, im Laufe der Zeit aufgestellten Theorien in allgemein verständlicher Weise dargelegt. (Chemisch Weekblad 5. 711—19. 19/9. [15/7*].) HENLE.

W. N. Hartley, *Lithium in radioaktiven Mineralien*. Der Angabe von RAMSAY (Nature 1908. 412), *K und Na seien weiter verbreitet als Li*, u. Li sei ein unwahrscheinlicher Bestandteil von Staub, Glas, Kupfer usw., kann nicht zugestimmt werden. Die Ergebnisse der qualitativen spektroskopischen Analyse von Erzen u. Mineralien, der Analyse roher Alkalisalze u. der quantitativen spektrographischen Unters. von Mineralien, Staub, Ton usw. sprechen für das Gegenteil. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 299. 12/9.) HENLE.

Z. Weyberg, *Regelmäßige Verwachsung des Graphits mit Disthen*. Dünne, metallischglänzende, sehr weiche Plättchen von Graphit bilden krystallinische Einschlüsse im hellblauen Disthen von Ekaterinburg, und zwar sind sie mit letzterem regelmäßig nach der Fläche {100} verwachsen. Die Art der Ausbildung der Graphitkrystalle spricht nach Vf. gegen deren hexagonale Symmetrie. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 523—25. 1/9. Warschau.) ETZOLD.

F. Paschen, *Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins in Ultrarot*. RUBENS hat (S. 723) einige Fehler des Vfs. berichtigt. Letzterer gibt nunmehr die richtigen Zahlen der Dispersion des Steinsalzes für ultrarote Wellen, hält jedoch seine Kritik der RUBENSschen Werte im allgemeinen aufrecht. (Ann. der Physik [4] 26. 1029—30. 28/8. [11/7].) SACKUR.

Z. Weyberg, *Über die Natriumchromsilicate*. In geschmolzenem Natriumchlorid wurde aus der Mischung $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{RO}$ die Verb. $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$ erhalten (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1905. 717; C. 1906. I. 496). Entsprechende Versuche mit Chromoxyd ergaben bei den gleichen Schwierigkeiten mannigfaltigere Prodd.: 1. 40 g der Mischung $2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 40\text{NaCl}$ lieferten nach 72 Stdn. langem, heftigem Schmelzen ein homogenes, dunkelgrünes Krystallpulver der Zus. $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$. Die Kryställchen sind rhombisch, stark pleochroitisch und nur mit HF, sowie geschmolzenem Bortrioxyd + Natriumcarbonat zersetzbar. — 2. 40 g der Mischung $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + 80\text{NaCl}$ enthielten nach 48 Stdn. langem Schmelzen neben NaCl und Chromoxyd Kryställchen von $11\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$. Dasselbe bildet rhombische in verschiedener Weise verwachsene u. zwillingte Nadeln. — 3. 40 g der Mischung $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 40\text{NaCl}$ wurden 3 Stdn. lang vorsichtig in Dunkelrotglut gehalten und dadurch ein Pulver der Zus. $95\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ dargestellt. Dasselbe besteht aus denen des Tridymits höchst ähnlichen Kryställchen. — Aus den Verss. folgt, daß Chromi- u. Ferrisilicate weder sodalith-, noch nephelinartige Verb. unter den gewöhnlichen Umständen der Entstehung analoger Alumosilicate bilden, daß auf gleiche Weise dargestellte Alumo-, Ferri- und Chromisilicate sich chemisch und krystallographisch wesentlich unterscheiden können. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 519—23. 1/9. Warschau.) ETZOLD.

B. Görgey, *Über Skolezit von Suderö*. Außer auf Suderö haben Vf. u. CORNU

auf den Faröern keinen Skolezit gefunden. Dort bildet derselbe schöne reinweiße, strahlige Aggregate, die jünger als Heulandit und weiterhin als Seladonit sind. D. 2,256. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 525—26. 1/9. Wien.) ETZOLD.

Répin, Radioaktivität einiger kropfbildenden Quellen. Man nimmt allgemein an, daß das Auftreten von Kropf an den Genuß gewisser Quellen gebunden ist, obwohl es bisher noch nicht gelungen ist, den kropfbildenden Bestandteil dieser Wässer aufzufinden. Es ist vielmehr festgestellt, daß weder eine Mikrobe, noch ein neues oder seltenes Mineral dem W. diese Fähigkeit erteilt. Dagegen wurde die Entdeckung gemacht, daß diese Wässer nach mehrtägigem Stehen ihre kropfbildende Eigenschaft verlieren. Es liegt nahe, dieses Phänomen mit dem langsamen Zerfall von Ra-Emanation zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurden einige der notorisch kropfbildenden Quellen von DANNE 4 Tage nach ihrer Entnahme auf Radiumemanation untersucht. Sie erwiesen sich mit einer Ausnahme als aktiv, jedoch nur in demselben Maße, in dem auch noch viele andere Mineralwässer Ra-Emanation enthalten. Es ist also immerhin noch möglich, daß zwischen dem Emanationsgehalt und der Kropfbildung ein Zusammenhang besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 387—88. [17/8.]) SACKUR.

G. Paris, Über die Zusammensetzung der Produkte von dem Vesuvausbruch April 1906. Vf. hat etwa 3 Wochen nach dem Vesuvausbruch mit RONCALI zusammen (Giornale di Viticoltura e di Enologia 1906. 14. 169) über eine auf dem Sande beobachtete *Auswitterung* berichtet, die, z. B. paar Tage nach dem Vesuvausbruch gesammelt u. analysiert, folgende Zus. in % zeigte: Cl 41,45, SO₂ 12,67, SiO₂ 0,25, Fe₂O₃ 4,05, CaO 3,58, MgO 2,5, K₂O 7,48, Na₂O 27,51 und Nickeloxyd 0,46; die Acidität, als Salzsäure berechnet, betrug 7,68%. Später hat E CASORIA (Annali della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Portici 1907. Bd. 7) darauf hingewiesen, daß sich in den Prodd. vom Vesuvausbruch im April 1906 ein neues *Nickelmineral* fand der Zus.: SiO₂ 35,014, Nickeloxyd 44,750, MgO 4,528, Co, Fe, Al und Ca Spuren, W. bei 100° 4,528 und Verlust bei Rotglut 9,811. Es handelt sich nach CASORIA um ein *Silicat von Nickel u. Magnesiumoxydhydrat*, dem geringe Mengen eines anderen Silicats der Zus.: 39,756% SiO₂, 19,348% Nickeloxyd, 26,808% MgO, Co, Fe Spuren, 13,888% W. bei 100° und bei Rotglut, beigemischt waren. Wahrscheinlich war ein Teil des Ni dieses Minerals infolge der starken Acidität in Lsg. gegangen und so in die vom Vf. beobachteten Auswitterungen gelangt. — Die in der Provinz Avellino gefallene Asche — 1 l wog etwa 1215 g — zeigte eine mittlere Zus. von etwa 0,6% Gesamtphosphorsäure und 10% Gesamtkali, von dem etwa 50% in SS. l. Einige der gesammelten Proben zeigten keine, andere schwache, wieder andere starke NH₃-Rk. In den Eruptionsprodd. finden sich offenbar N-haltige Substanzen, die beim Erhitzen auf hohe Temperatur bei Ggw. von z. B. Natronkalk NH₃ entwickeln, aber mit der Zeit wahrscheinlich durch Bakterieneinw. ihr NH₃ verlieren. Vor allem ist aber durch die Vesuveruption die Fruchtbarkeit der davon betroffenen Gegenden gesteigert worden, indem der K-, P- und N-Gehalt des Bodens erhöht und vielfach auch seine physikalische Beschaffenheit verbessert wurde. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 321—28.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

C. Reichard, Die Bedeutung der Hygroskopie für die allgemeine Analyse. Die Beziehungen der Hygroskopie zur Analyse erstrecken sich nur auf qualitative, nicht aber auf quantitative Objekte. Weniger kommt dagegen in Betracht, ob es

sich um anorganische oder organische Stoffe handelt, wenn schon bei letzteren verhältnismäßig selten von der Hygroskopie vorteilhaft Gebrauch gemacht werden kann (vgl. Pharm. Zentralhalle 48. 417; C. 1907. II. 190). Vf. führt die verschiedenen hygroskopischen Fähigkeiten der Kupfer-, Silber- und Ceriumsalze an. Das metaphosphorsaure Natrium ist hygroskopisch und läßt sich dadurch von den Na-Verbb. der H_3PO_4 unterscheiden, auf gleiche Weise Kaliumacetat von Natriumacetat, auch jodsaures Natrium ist hygroskopisch, und Natriumjodid und Kaliumjodid zeigen verschieden starke Hygroskopie. Ferner erwähnt Vf. die hygroskopischen Eigenschaften der 3 Erdalkalimetalle und der 4 Vertreter der Magnesiumgruppe. Des weiteren wird die Art und Weise besprochen, welche am geeignetsten erscheint zur analytischen Verwertung der Hygroskopie. Zum Schluß macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Trockenreste umso schneller hygroskopisch werden, je heißer sie vorher gewesen sind. (Pharm. Zentralhalle 48. 759—63. 17/9.)

HEIDUSCHKA.

F. Schulz, *Ein Schnellviscosimeter*. Läßt man aus einer Pipette ein Öl frei ausfließen, so wird der kontinuierliche Ölstrahl mit abnehmender Flüssigkeitshöhe fortwährend dünner, bis derselbe bei einer gewissen Höhe in einzelne Tropfen sich zerreißt. Bei bestimmter Temp. und bestimmten Abmessungen der Pipette hängt diese Niveauhöhe nur von der Viscosität ab. — Ein Glasröhrchen von ca. 5 mm lichter Weite wird zu einer Spitze von ca. 1 mm Öffnung ausgezogen, 18—20 cm lang abgeschnitten und mit einem in mm geteilten Papierstreifen beklebt. Zum Kalibrieren nimmt man ein Öl bekannter Viscosität, bringt seine Temp. genau auf 20°, saugt in das Röhrchen ein und läßt frei ausfließen. Sobald der kontinuierlich ausfließende Strahl in einzelne Tropfen zerreißt, verschließt man die obere Öffnung rasch mit dem Finger und liest nun die Niveauhöhe ab. Nach 4—5-maliger *Viscositätsbestimmung* interpoliert man graphisch und ersetzt die Millimeterteilung durch die gefundene empirische Skala. Das Ganze dauert ca. 1 Stde. Die Ausflußöffnung wird zweckmäßig so eingengt oder erweitert, daß der Teilstrich für 5° Viscosität ca. 20 mm vom Ausfluß entfernt ist. Die einzelnen Teilstriche für 1° E. sind dann 3—5 mm untereinander entfernt.

Die Pipette, die sich besonders zur Kontrolle der Fabrikation von konz. Ölen eignet, ist bei Ölen von einer Viscosität über 30° E. nicht gut verwendbar. (Chem.-Ztg. 32. 891. 16/9. Kolin.)

VOLLAND.

Apparat zur technischen Gasanalyse. Der nach Entwürfen der Gasmotorenfabrik Deutz von Dr. SIEBERT & KÜHN in Kassel hergestellte *Orsatapparat* besteht aus 4 in einem tragbaren Kasten auf ausziehbarem Boden angeordneten Absorptionsgefäßen, die auf den Kasten als Unterlage aufgesetzt werden. Die Absorptionsgefäße sind auf einer Messingunterlage drehbar, so daß sie nacheinander mit der ebenfalls fest gelagerten Meßbürette durch ein kurzes Schlauch- oder Glasrohrstück verbunden werden können. In die weiten Hälse der Absorptionsgefäße sind als Deckel Glasglocken eingeschliffen, die sich über durchlöcherete Doppelböden legen. Die Absorptionsflüssigkeit wird durch das unter Druck eingeführte Gas in den äußeren Ringraum verdrängt, wodurch an den Glasstäben große Absorptionsflächen freigelegt werden. Im Absorptionsgefäß für O vertreten Phosphorstangen die Glasstäbe. Die *Meßbüretten* (mit oder ohne Hahn) sind geteilte Glasrohre mit gläsernem Kühlmantel und Pt-Elektroden zum Entzünden brennbarer Gasgemische (Strom von einer kleinen Trockenbatterie). Nicht zündfähige Gasreste, z. B. von Abgasen, werden in einem besonderen Quarzglasgefäß verbrannt. (Chem.-Ztg. 32. 881. 12/9.)

BLOCH.

Adolf Koepsel, *Über eine neue Methode zur Analyse von Gasgemischen auf elektrischem Wege mit Anwendung auf die Wasserstoffbestimmung der Generatorgase, auf die Kohlensäurebestimmung der Rauchgase, auf die Entdeckung schlagender Wetter und die Messung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen.* Die Methode beruht auf der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase, auf Grund derer ein durch konstante Energiezufuhr erwärmter Körper in verschiedenen Gasen verschiedene stationäre Temperatur annimmt. Es wird der Widerstand eines von einem konstanten elektrischen Strom durchflossenen Drahtes, der sich in dem zu analysierenden Gasgemisch von wechselnder Zus. befindet, mit dem Widerstand eines anderen von dem gleichen Strom durchflossenen, in Luft oder einem anderen konstant zusammengesetzten Gasgemisch befindlichen Drahtes verglichen. Vf. bestimmte zunächst die bei steigender Belastung erfolgende Widerstandszunahme in verschiedenen Gasen u. Gasgemischen unter Verwendung von Nickeldraht, der bei hohem Temperaturkoeffizienten leicht rein erhältlich ist, Gase nicht okkludiert und schwer oxydierbar ist. Das Maximum der prozentualen Widerstandsänderung liegt bei allen untersuchten Gasen (H , CH_4 , O , CO_2) und deren Gemischen mit Luft bei einer ganz bestimmten Stromstärke, ca. 0,34 Ampères (Drahtdicke 0,05 mm), entsprechend einer Temp. von ca. 320°. — Eingehend beschrieben wird ein nach diesen Prinzipien konstruierter *App. für die Anzeige des Wasserstoffgehaltes in Generatorgasen*, der sich mit einigen Modifikationen auch für die oben angedeuteten anderen Zwecke verwenden läßt. Der Draht befindet sich zur Ausschaltung der Strömungswirkung des Gases in einem quer zum Gasstrom stehenden, durch Müllergaze abgeschlossenen Zylinder aus dünnem Glimmer. Läßt man diesen weg, so reagiert der Drahtwiderstand sehr empfindlich auf Geschwindigkeitsänderungen des Gasstromes. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 377—82. 15/8.; 401—6. 1/9.) HÖHN.

H. Weidmann, *Über die Ausführung von Elektrolysen bei direktem Anschluß an eine Gleichstromlichtanlage.* Vf. beschreibt die Einrichtungen im Laboratorium der Zinkhütte zu Dortmund (Aktien-Gesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg u. in Westfalen), welche bei größter Billigkeit in der Anschaffung auch dem ungeübten Laboranten die sichere Ausführung von Elektrolysen gestattet. (Metallurgie 5. 502—3. 8/9. Dortmund.) GROSCHUFF.

Fr. C. C. Hansen, *Über die Ursachen der metachromatischen Färbung bei gewissen basischen Farbstoffen.* Die metachromatische Färbungen liefernden, reinen, basischen Farbstoffe (Methylviolett, Thionin, Toluidinblau, Neutralrot, Safranin etc.) sind in wss., auch schwach alkoh. Lsg. teilweise hydrolytisch gespalten. Die metachromatische Färbung beruht nun darauf, daß gewisse histologische Bestandteile, z. B. Schleim, Schleimgranula, Knorpelgrundsubstanz, Mastzellenkörner u. Amyloid die in den wss. Farblösungen schon vorhandenen freien Moleküle der Farbbase in besonderem Grad aufspeichern und sich daher im Ton der freien Base besonders stark färben. Vf. betrachtet diese Aufspeicherung als eine Assoziation zwischen der Farbbase u. den genannten Gewebesubstanzen, also als eine chemische, obwohl in der Regel ziemlich lockere Bindung, aber nicht als Salzbildung. In Übereinstimmung mit dem Zustandekommen metachromatischer Färbungen durch Hydrolyse steht es, daß A., Glycerin u. a. energische Entwässerungsmittel vielfach die Metachromasie vernichten, und daß sich metachromatisch gefärbte Präparate am besten in wasserhaltigen Einschlusßmedien halten. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 145—53. 15/9. [22/7.] Kopenhagen.) HÖHN.

Alfred Fischel, *Über eine vitale und spezifische Nervenfärbung.* Während Methylenblau die Nerven beim lebenden Tier, aber außerdem noch andere Gewebs-

elemente färbt, läßt sich mit *Alizarin*, wie Vf. durch Verss. an Cladoceren feststellt, eine vitale u. gleichzeitig auch spezifische Nervenfärbung erzielen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 154—57. 15/9. [26/6.] Prag. Anatom. Inst.) HÖHN.

V. Hassreidter, *Gegenwärtiger Stand der Frage nach der Bestimmung des Schwefels in sulfidhaltigen Mineralien*. Der Vf. schildert die Methode der Best. des S als BaSO_4 , die Geschichte, besonders die Erfahrungen bei der internationalen Analysekommission. Das so einfach und leicht aussehende Problem ist bis jetzt nicht vollständig gelöst. (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 308—16. August-September. 28/6. Lüttich.) BLOCH.

Leo Hess, *Methode zur Bestimmung des „neutralen“ Schwefels im Harn*. Behufs Ausfällung der Gesamt- H_2SO_4 werden mindestens 500 ccm Harn mit HCl (5—10 ccm auf je 100 ccm Harn) und BaCl_2 aufgekocht, 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, 24 Stdn. stehen gelassen u. dann filtriert. Um den neutralen Schwefel dabei vor Oxydation durch Luftzutritt zu schützen, wird das Erhitzen in einem Kolben vorgenommen, der einen eingeschliffenen, mit Pyrogallussäure beschickten Kugelapp. besitzt. Das klare Filtrat wird mit NaOH alkalisiert und in die Lsg. Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei der auf Zusatz von Alkali entstandene Nd. sich wieder löst. Einige Stunden später wird mit HCl angesäuert, das Cl durch Erhitzen verjagt, der sich ausscheidende Nd. gut absetzen gelassen und auf einem Filter gesammelt. Der Nd. enthält den neutralen Schwefel als BaSO_4 ; er wird zur Wägung gebracht.

Der nach diesem Verf. im n. Harn ermittelte neutrale Schwefel schwankt (bei gemischter Kost) zwischen 0,0044 u. 0,0128 g pro l; in pathologischen Harnen ergaben sich ziemlich bedeutende Abweichungen von diesen Werten. (Berl. klin. Wehschr. 45. 1452—53. 3/8. Wien. Inst. f. angew. mediz. Chem. u. I. med. Univ.-Klin.) PROSKAUER.

E. Schürmann und H. Arnold, *Über ein neues Verfahren zur Untersuchung von Bronzen, Messing und ähnlichen Legierungen*. Cu ist in salpeterweinsaurer Lsg. bei Einhaltung bestimmter Bedingungen von Sb auf elektrolytischem Wege zu trennen, ohne daß eine Sb-Abscheidung zu befürchten ist. Zur Elektrolyse dient der App. von FEARY (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 308; C. 1907. II. 425). Ggw. von Sn stört nicht, doch muß dann ein Strom von $1\frac{1}{2}$ Amp. und 4 Volt verwendet u. die Anode gekühlt werden (vgl. Original).

Liegt Bronze vor, so wird die Substanz mit 5 ccm 50%ig. Weinsäure überschichtet u. unter ständigem Umschütteln mit HNO_3 (auf 1 g Cu 4 ccm HNO_3 der D. 1,4) gelöst. Die klare Lsg. wird auf einen Gehalt von etwa 5% freie HNO_3 gebracht und elektrolysiert. In der entkupferten Lsg. werden Spuren Cu u. etwa vorhandenes Pb, nachdem mit KOH alkal. gemacht wurde, mit K_2S -Lsg. (FINKENER) gefällt; in dem mit Oxalsäure angesäuerten und auf 400 ccm verd. Filtrat hiervon wird Sb durch H_2S in der Siedehitze gefällt, der Nd. in Na_2S gel. und das Sb elektrolytisch niedergeschlagen. Das Filtrat vom Sb-Nd. wird mit NH_3 alkal. gemacht, mit Essigsäure eben angesäuert und Sn in der Siedehitze mit H_2S gefällt. Handelt es sich um Messing und diesem ähnliche Legierungen, so geschieht die Auflösung der Substanz und die Abscheidung des Cu wie für Bronzen angegeben wurde. Die entkupferte Lsg. wird dann aber mit NH_3 neutralisiert, mit H_2SO_4 stark angesäuert u. mittels H_2S Sn, der Rest Cu, ferner Pb, Sb u. As vom Zn etc. getrennt. Die Sulfide werden in Bromsalzsäure gel., die Lsg. nach FINKENER mit K_2S behandelt u. weiter, wie für Bronzen angegeben, verfahren. Das angegebene Verf. verdient den Vorzug vor dem alten Verf. (Lösen in HNO_3 u. Schmelzen der

Zinnsäure mit Soda und Schwefel) nur bei Ggw. von Sb und größeren Mengen Sn, insbesondere bei der Unters. von Legierungen der Zus.: Cu 40—50%, Sn 45—55%, Sb 5—10%, die bisher nur im Cl- u. Br-Strom möglich war. (Chem.-Ztg. **32**, 886 bis 887, 16/9. Gr.-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt) RÜHLE.

K. Schröder, *Einfluß der Gegenwart von Kupfer auf die Titration von Eisenlösungen*. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BRANDT (S. 1066) hat Vf. gefunden, daß bei Ggw. von Cu in Eisenslg. die Resultate der Titration je nach der Menge des vorhandenen Cu bald zu niedrig, bald zu hoch ausfallen. Es findet eine durch das Cu induzierte Oxydation des Fe statt, und zwar beruht diese Oxydation auf einer intermediären B. von H_2O_2 und einer immer wieder sich erneuernden Rückbildung von Cuprosalz nach der umkehrbaren Rk.:



(Chem.-Ztg. **32**, 907, 19/9. Wiesbaden.)

HENLE.

H. Theodor, *Zur Volhardschen Kupfertitration*. Die Ausführung des Verf. wird genau beschrieben; es empfiehlt sich für bestimmte Zwecke gegenüber der elektrolytischen Abscheidung des Cu und der Jodtitration; vor ersterer wegen des Wegfalls der kostspieligen Apparatur, vor der zweiten sowohl wegen der Konstanz der Rhodanlg. als auch, wenn es sich um die Unters. stark eisenhaltiger Kupferaschen handelt, die für die Jodtitration eine doppelte Fällung mit NH_3 verlangen, während beim Rhodanverf. die Ggw. von Fe nicht stört. Mittels des VOLHARD-SCHEN Verf. ist eine genaue Analyse von Spänen in 1—2, von Rückständen in 2 bis 4 Stdn. möglich. Zur Sandkorrektur empfiehlt Vf. für je 10 g Substanz auf 250 ccm aufgefüllt, in Abzug zu bringen: bei Aschen mit einem Gehalte bis 20% Cu $\frac{1}{100}$ des für Cu gefundenen Wertes u. bei Aschen mit mehr als 20% Cu 0,20% Cu absolut. Näheres vgl. Original. (Chem.-Ztg. **32**, 889—90, 16/9. Charlottenburg. Analyt.-chem. Lab. von Dr. H. THEODOR.) RÜHLE.

Felix Jacobsohn, *Zur analytischen Bestimmung von Bleisulfiden*. Bei näherer Unters. einer dem äußeren Anschein nach technisch reinen Probe *Bleisulfid* fand Vf., daß das Prod. ca. 7% O enthielt. Da in den Schwefelverbb. des Bleis, wie PbS , $PbSO_4$ etc. das Verhältnis Pb : S das gleiche ist, muß bei solchen sauerstoffhaltigen Bleisulfiden neben dem Gesamtschwefel der Sulfidschwefel bestimmt werden. Dies kann, wie beim Goldschwefel (vgl. Gummi-Ztg. **22**, 338; C. 1908. I. 763), durch Dest. der Probe mit konz. HCl und Auffangen des entwickelten H_2S in ammoniakal. Silberlg. geschehen. Den freien S bestimmt man besser, als durch Extraktion durch Auskochen mit einem organ. Lösungsmittel. Die Best. der anderen Mineralbestandteile geschieht in der üblichen Weise.

Unter dem Namen „*Black-Hypo*“ kommen seit einiger Zeit sauerstoffhaltige Bleisulfide in den Handel u. finden als Füllmittel u. als Vulkanisationsbeschleuniger in der Kautschukindustrie Verwendung. Diese Prodd. werden durch Erhitzen von Bleicarbonat mit Schwefel hergestellt und enthalten neben unveränderten Anteilen der Ausgangsprod. Bleisulfat, Bleithiosulfat und Bleisulfid. Für techn. Zwecke ist es nicht erforderlich, die verschiedenen Bleiverbb. getrennt zu bestimmen. Es genügt, wenn die Unters. in derselben Weise ausgeführt wird, wie beim Bleisulfid. Außerdem wird noch CO_2 in der Weise bestimmt, daß man das Prod. in einem der üblichen App. mit SS. kocht und die entwickelten Gase in KOH auffängt unter Vorschaltung von Kupfersulfatlg. zur Absorption von H_2S . (Gummi-Ztg. **22**, 1200. 7/8. Berlin. Chem. Lab. für Handel u. Industrie Dr. ROB. HENRIQUES Nachf.)

ALEXANDER.

P. Beck, *Untersuchung und Wertbestimmung der Mennige*. Zu dem Referat auf S. 828 ist zu bemerken, daß nicht 15—70, sondern nur 15—20 ccm H_2O_2 zum Auflösen der Mennige zu verwenden sind, und ferner, daß für jede Analyse nur 5—10 g Mennige genommen werden müssen. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 465—92. Aug. 1908. [Dez. 1907.] Köln a. Rh.)
DITTRICH.

Andrew A. Blair, *Die Bestimmung von Vanadium, Molybdän, Chrom und Nickel im Stahl*. Die angegebene Methode beruht auf der Beobachtung, daß *Molybdän* bei der Abscheidung von Fe durch Äther quantitativ in die äth. Lsg. geht und auf diese Weise vollkommen von Vd, Cr, Cu, Mn, Ni und Al getrennt werden kann. Die Trennung des Molybdäns von einer großen Menge Fe ist ziemlich umständlich, aber sehr scharf durchführbar. Die angewandte Methode ist im wesentlichen die von TREADWELL (Analytical Chemistry. Band II. 222) angegebene. Die Ausführung wird vom Vf. eingehend beschrieben, bezüglich dieser Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Beleganalysen zeigen, daß die Methode sehr genaue Resultate gibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1229—33. Aug. Philadelphia PA. Lab. of BOOTH, GARRETT und BLAIR.)
ALEXANDER.

Edward De Mille Campbell und Edwin Le Grand Woodhams, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Vanadium in Eisen und Stahl*. Vf. berichten über neue Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Best. von Vanadium in Stahl und Eisen bei Ggw. von Chrom. Der Nachweis beruht auf der Tatsache, daß in Stahl und Eisen enthaltenes Vd zum großen Teil ungelöst zurückbleibt, wenn man das Metall in verd. H_2SO_4 löst, und im Rückstand leicht nachgewiesen werden kann. Die quantitative Abscheidung des Vanadiums ist auf die folgenden Beobachtungen begründet. 1. Wenn man eine konz. Lsg. von $FeSO_4$, die Vd u. Cr als Sulfate enthält, mit nicht weniger als 3 Volumen A. versetzt, so scheidet sich $FeSO_4$ fast vollkommen in groben, leicht abfiltrierbaren Krystallen aus, während Vd und Cr in Lsg. bleiben. 2. Wenn man ein Gemisch der Oxyde von Fe, Mn, Cr u. Vd zuerst mit Soda allein schmilzt und dann das Schmelzen nach Zusatz einer kleinen Menge einer reduzierenden Substanz, wie Holzkohle fortsetzt, so wird das zuerst gebildete Natriumchromat zu unl. Chromoxyd reduziert, während l. Natriumvanadat als solches in der Schmelze zurückbleibt und durch Extraktion mit W. scharf vom Cr getrennt werden kann. Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1233—36. Aug. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.)
ALEXANDER.

A. Halla, *Über die Herstellung farbloser alkoholischer Kalilauge*. Bezugnehmend auf die Mitteilungen von SIEGFELD (C. 1908. I. 674) und F. ZETZSCHE (C. 1908. I. 1213) empfiehlt Vf., vom käuflichen Kal. hydric. pur. alcoh. depur. in Stangen ca. 30 g in 1 l gewöhnlichen 95%ig. A. einzutragen und bei Zimmertemp. in einer Flasche zu digerieren. Bei öfterem Umschütteln erfolgt in ca. 1 Tag Lösung. Man läßt die Fl. vollkommen klar absitzen und zieht die klare Lsg. mittels eines Hebers vorsichtig vom Bodensatz in die Standflasche ab. Eine Filtration durch Papier ist unbedingt zu vermeiden! Die mit der alkoh. KOH gefüllte und verschlossene Flasche wird sogleich ans Fenster gestellt und so dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt. Durch die Belichtung wird eine etwa auftretende Gelb- oder Braunfärbung in wenigen Tagen zerstört oder eine farblose Lauge vor dem Nachdunkeln geschützt. Die Vorratsflasche muß stets dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt bleiben. (Chem.-Ztg. **32**. 890. 16/9. Wien. K. K. landwirtsch.-chem. Versuchsstation.)
VOLLAND.

F. Friedrichs, *Methylalkohol und seine Verunreinigungen*. Da die letzten Spuren von Aceton im Methylalkohol meist durch Zusatz von Chlorkalk zum Blaseninhalt unter B. von Chloroform entfernt werden, empfiehlt Vf., in Zukunft beim Einkauf von reinem Methylalkohol die bekannte *Isonitritreaktion* als Kriterium für die Reinheit vorzunehmen, da bei manchen Verwendungen des so von Aceton befreiten Methylalkohols — wie namentlich zur Herst. von Formaldehyd — eine sehr unliebsame Einw. des vorhandenen Chlf. auf die Kontaktmasse eintritt. (Chem.-Ztg. 32. 890–91. 16/9.) VOLLAND.

A. W. K. de Jong, *Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure*. Die von SCHERINGA (Pharmaceutisch Weekblad 44. 984; C. 1907. II. 1020) angegebene Methode liefert keine quantitativ brauchbaren Resultate, da bei der Oxydation von Zimtsäure mit KMnO_4 nicht nur Benzaldehyd, sondern auch Benzoesäure in beträchtlicher Menge gebildet wird. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1115–16. 19/9. Buitenzorg.) HENLE.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis von Gallensäuren*. Die neue Farbenrk. ist einfacher u. sicherer auszuführen als die PETTENKOFERSche. Kocht man 2–3 ccm einer 0,1%ig. Lsg. von Taurocholat, Glykocholat oder Cholalsäure mit 1–2 Tropfen einer 5%ig. Rhamnoselsg. und 2–3 ccm konz. HCl (oder $\frac{1}{3}$ ccm konz. H_2SO_4), so tritt erst Rotfärbung, dann grüne Fluorescenz ein. 1%ig. Cholatlsg. geben eine Fl., die im durchfallenden Licht rotbraun ist, im auffallenden malachitgrün fluoresziert. Die Rk. erfolgt nur mit Cholsäurederivaten; noch bei 0,0005–0,0001 g Cholalsäure ist die Fluorescenz deutlich, namentlich beim Schütteln mit etwas Ä. Das Fluorescieren ist durch *Methylfurfural* bedingt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges 41. 2766. 26/9. [31/7.]; Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 30–34. Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. u. Ad. JOLLES.) JOST.

F. Zerban und W. P. Naquin, *Über die Bestimmung reduzierender Zucker*. Der Cu_2O -Nd. wird im Platin-Goochtiiegel abgesaugt, 10 Min. geglüht und als CuO gewogen; die direkte Wägung als Cu_2O nach dem Trocknen im Wasserbade gibt etwas zu hohe Werte. Bei Substanzen von geringem Zuckergehalt empfiehlt sich die volumetrische Best. des metallischen Cu im Nd.; vorteilhaft geht der Fällung in diesem Falle eine Klärung mit Bleizucker voran. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1456–61. Sept. [18/5.] Lab. d. Louisiana-Zuckerversuchsstation. New-Orleans, La.) MEISENHEIMER.

E. C. Kendall und H. C. Sherman, *Nachweis und Identifizierung gewisser reduzierender Zuckerarten durch Kondensation mit p-Brombenzhydrazid*. Das *p*-Brombenzhydrazid gibt, wie schon KAHL (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1904. 1091; C. 1904. II. 1493) fand, mit Glucose, Mannose, Galaktose und Arabinose ein wl. Hydrazon, während mit Maltose, Milchzucker und Lävulose keine Ndd. erhalten werden. Die Rk. läßt sich zum Nachweis der erstgenannten 4 Zuckerarten nebeneinander benutzen: Der Zucker (etwa 30 mg) wird mit dem doppelten Gewicht Hydrazid und 10–15 ccm A. erhitzt; man läßt den A. zur Trockne verdampfen und wiederholt dies 3–4-mal. Dann versetzt man mit 5–6 ccm CHCl_3 und einigen Tropfen W., kocht, gibt 20 ccm A. zu, bis homogene Mischung der Fl. eintritt; ungelöst bleibt das Galaktose-*p*-brombenzhydrazon, teilweise gel. werden Mannose- und Arabinose-*p*-brombenzhydrazon, während Glucose-*p*-brombenzhydrazon ganz in Lsg. geht. Die alkoh. Lsg. wird eingedampft, mit W. u. Chlf. aufgenommen u. wiederum bis zum Mischen der Lösungsmittel kochender A. zugegeben: ungelöst bleibt nunmehr das Arabinose- und ein Teil des Mannosehydrazons. Wenn die Glucose mit dem doppelten Gewicht Lävulose, Maltose oder Milchzucker verunreinigt ist,

wird kein festes Hydrazon mehr erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1451 bis 1455. Sept. [22/6.] HAVEMEYER-Lab. Columbia Univ.) MEISENHEIMER.

F. Strohmer und O. Fallada, *Beschlüsse der im Dienste der Zuckerindustrie tätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker*. Zusammenstellung von Vorschriften, welche für die österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker, die im Dienste der Zuckerindustrie tätig sind, maßgebend sind. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 575—89. 15/6. Prag. Generalversammlung d. Zentralvereins f. Rübenzuckerind. in d. Öst.-Ung. Monarchie.) BRAHM.

M. P. Neumann und P. Salecker, *Über die Volumenbestimmung von Gebäckstücken*. Die Volumenbest. geschieht nach dem Verdrängungsverf.; man bedient sich dazu sowohl fester als auch fl. Körper. Von ersteren ist am geeignetsten Rübensaart (wegen Handhabung des App. vgl. Original), doch bedarf es großer Sorgfalt, um möglichst gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen, u. man ist von der Form des Gebäcks sehr abhängig. Leichter auszuführen und genauer wird die Best. bei Verwendung von Wasser. Hierzu ist es nötig, die Gebäckstücke mit einer wasserdichten, dünnen Lackschicht oder bei Gebäckstücken mit weicher Kruste mit Paraffin zu überziehen. Der benutzte App. (Abbildung vgl. Original) besteht aus einem Glasgefäß mit aufgeschliffenem Deckel, der eine 500 ccm-Bürette trägt. Das Gefäß ist durch einen seitlichen Stutzen mittels Gummischlauchs mit einer 500 ccm fassenden Glaskugel mit Hahn verbunden. Ist der Fassungsraum des leeren App. bis zum Nullpunkte der Bürette bekannt, so gibt bei Einfüllen der gleichen Menge W. in den mit einem Gebäckstück besetzten App. die über den Nullpunkt der Bürette aufsteigende Menge W. unmittelbar den Rauminhalt des Gebäckstückes an. Die geringe Fehlerquelle, die durch den von Fall zu Fall verschiedenen Verbrauch an Dichtungsmittel bedingt wird, kann durch Abzug von 10 ccm von dem für den Rauminhalt gefundenen Werte hinreichend genau ausgeglichen werden. Vf. fanden den Rauminhalt (ccm) verschiedener Gebäckstücke bei Verwendung von:

	Rübsen		Wasser (gefundener Rauminhalt weniger 10 ccm)
1. zu	1135	1130	1118
2. „	1120	1145	1128
3. „	1065	990	1058
4. „	1160	1090	1128
5. „	1160	1160	1176

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 285—90. 1/9. Berlin. Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung.) RÜHLE.

Witte, *Zur Eierteigwarenfrage*. Vf. bespricht an Hand von Unterss. aus dem Handel entnommener Teigwaren die zurzeit bestehenden Schwierigkeiten, die sich der Beurteilung von Teigwaren entgegenstellen; um diese zu überwinden, sollte versucht werden, mit den Teigwarenfabrikanten zu einer Verständigung zu gelangen, und ferner muß durch zahlreiche Unterss. von Rohmaterialien, Handelswaren und Waren mit bekanntem Eigehalte eine breite Grundlage für die Beurteilung geschaffen werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 326—31. 15/9. [6/8.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

A. Lowenstein und W. P. Dunne, *Zuckerbestimmung im Fleisch*. 300 g fein gehacktes Fleisch werden 30 Min. im Emailletpf mit 200—300 ccm W. gekocht, abgekühlt und koliert; der Rückstand wird nochmals ebenso behandelt. Die mit

den Waschwässern vereinigten Auszüge werden auf 300—400 ccm eingedampft, das Fett im Scheidetrichter abgetrennt, sorgfältig mit h. W. nachgewaschen u. die wss. Lsg. auf etwa 150 ccm eingeeengt. Die so erhaltene Zuckerlsg. gibt man in einen 200 ccm-Meßkolben, füllt zur Marke auf u. titriert nach PAVY. Salpeter kann mit der gleichen Menge bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1461—65. Sept. [21/7.] Chem. Lab. von MORRIS & CIE. Chicago.)

MEISENHEIMER.

Max Einhorn, Über eine Vereinfachung der Jakoby-Solmschen Ricinmethode der Pepsinbestimmung. Der für die hier beschriebene Vereinfachung dienende App. besteht aus einem Vakuumglasgefäß mit einem Gestell für 12 geeichte Pepsinröhrchen; er ist mit W. von 50—60° gefüllt und gut verkorkt. Jedes Röhrchen ist mit Buchstaben markiert und mit einer Marke bei 2, 3, 3,5 ccm, außerdem an seinem untersten Teile mit Millimetergraduierung versehen. Man füllt jedes Pepsinröhrchen mit der 1%igen Ricinlsg. bis 2 ccm, setzt so viel von dem verd. Mageninhaltsfiltrat hinzu, daß der Niveaustand der Fl. bei 3 sich befindet, und fügt endlich $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur 3,5 ccm-Marke hinzu. Die verkorkten Röhrchen werden durchgeschüttelt und im Vakuumbehälter beobachtet, wie schnell die betreffenden Ricinniederschläge verschwinden. Nach 30 Min. werden diejenigen Röhrchen notiert, in denen der Nd. ganz verschwunden ist, und zugleich wird die Höhe des in den anderen Röhrchen verbliebenen Nd. festgestellt. Man bediene sich des Mageninhaltsfiltrats in den Verdünnungen von 10, 20, 40 und 100; normal verschwindet in 30 Minuten der Nd. bei einer Verdünnung von 10—20; ist bei 10 noch Nd. vorhanden, so ist das Pepsin verringert, verschwindet er bei 40, so ist es vermehrt. (Berl. klin. Wehschr. 45. 1567—68. 24/8. New-York. Postgraduate Medical School.)

PROSKAUER.

G. Heuser, Über Eierkognak. Vf. zeigt an 4 Proben die großen Unterschiede in der Zus., insbesondere an Eiegehalt, von als „Eierkognak“ oder mit ähnlichen Namen bezeichneten Prodd. Die 4 Proben besaßen etwa $1\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$ —2, 7—8 und 12—15 Eidotter auf 1 l. Wenn auch keine bestimmten Festsetzungen über die Beurteilung solcher Waren bestehen, so ist doch zu verlangen; daß sie einen ihrem Namen entsprechenden, vollwertigen Eigengeschmack besitzen, an selbst hergestellten Erzeugnissen fand Vf. die Grenze für die Wahrnehmbarkeit des Geschmacks bei 5—6 Eiern auf 1 l. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 290—92. 1/9. Oberhausen (Rhld.). Öffentl. Unters.-Amt der Stadt.)

RÜHLE.

H. Aug. Hunicke, Malzanalyse; Extraktbestimmung. II. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1211; C. 1904. II. 1670.) Verfährt man nach dem in der Analyse üblichen Maischoerverfahren in der Weise, daß man nach beendetem Maischprozeß mit k. W. auf 450 g auffüllt, so hat der zuerst durchlaufende Teil des Filtrates geringere D. als der letzte, insbesondere, wenn das Malz nicht sehr fein geschrotet war. Durch Zurückgießen der zuerst durchfiltrierten Menge erhält man gleichmäßigere Resultate, desgleichen durch längeres Stehenlassen von der Filtration und kräftiges Rühren. Vorzügliche Übereinstimmung erzielt man, wenn man nach dem Vermischen portionenweise unter Rühren mit 70° h. W. auf 450 g auffüllt, wobei man 0,002% HgCl₂ zusetzt. Auf Grund dieser Beobachtungen gibt Vf. ein genaues Maischverf. an, dessen Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen. Daß die ersten Anteile des Filtrates immer geringere D. zeigen, erklärt sich daraus, daß die festen Bestandteile der Maische hartnäckig l. Substanz zurückhalten. — Das frühere Resultat, daß die Prozente gefundenen Malzextraktes um so niedriger ausfallen, je weniger Malz zur Analyse Verwendung findet, wird bestätigt. Als Grund für diese Erscheinung wird die wachsende Verdünnung angegeben, welche die

Wirksamkeit der Diastase vermindert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1431—43. Sept. [16/6.] St. Louis. Ms.)

MEISENHEIMER.

E. Rupp und **A. Zinnius**, *Zur Alkaloidbestimmung in Belladonna- und Hyoscyamusextrakten*. Nach einer Besprechung der Bestimmungsmethoden von MERCK (Jahresber. 1900) und des schweizerischen Arzneibuches führen Vff. folgende Änderung des letzteren Verf. an: Der Alkaloidrückstand wird nicht direkt unter Anwendung von Hämatoxylin titriert, sondern in etwas w. A. gel., mit 20 ccm $\frac{1}{100}$ -n. S. und ebensoviel W. versetzt. Erscheint die Lsg. gefärbt, so schüttelt man sie mit 5—10 ccm Ä. durch, trennt beide Fll., schüttelt den Ä. noch zweimal mit 10—15 ccm W. aus. In den vereinigten wss. Fl. (ca. 100 ccm) wird nun der Säureüberschuß mit Jodeosin als Indicator und $\frac{1}{100}$ -n. Lauge zurücktitriert. — Als Grenzwert empfehlen Vff. die in dem MERCK'schen Jahresbericht empfohlenen: für Extr. belladonn. 1%, für Extr. hyoscyam. 0,5% Alkaloidgehalt. (Pharmaz. Ztg. **53**. 737 bis 738. 16/9.)

HEIDUSCHKA.

Edmund Stiasny, *Eine sehr empfindliche Kolloidreaktion auf einige Metallsalze*. Werden 2—5 ccm der Lsg. eines Tonerdesalzes (Alaun- und Al-Nitratlsg.) mit 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ %ig. Tanninlsg. und 10 ccm annähernd normaler Na_2SO_4 -Lsg. versetzt und aufgeköcht, so tritt eine flockige Fällung ein, selbst wenn nur 0,01 mg Al_2O_3 in 1 ccm vorhanden sind. Na-Acetat wirkt bereits in der Kälte ausflockend, Na_2SO_4 nur langsam, beim Aufkochen aber sofort sehr deutlich. Ebenso werden auch die Salze des Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Pb, Cr, Fe und Mn bei Ggw. von Tannin durch Na_2SO_4 und Na-Acetat ausgefällt, doch ist die Empfindlichkeit der Rk. mit Ausnahme des Mn wesentlich geringer als mit Al. Die Rk. ist beim Mangan mit Na-Acetat empfindlicher als mit Na_2SO_4 , bei Al ist dies eher umgekehrt.

Sulfocellulose-Abfällage, die eingedickt und gereinigt als „Fichtenholzextrakt“ zur Verwendung als Gerbmittel vorgeschlagen wird, gibt in 1%ig. Lsg. beim Aufkochen mit Na-Acetat oder Na_2SO_4 die erwähnte Rk. nicht, auch nicht nach Zusatz von verd. Alaunlsg. Die in der Lauge enthaltenen organischen Stoffe können also nicht gerbstoffähnlich wirken. Da die Abfällage Mn- und Al-Salze (letztere anscheinend in geringerer Menge) enthält, so gibt sie im Gemisch mit einer Gerbstofflsg. beim Aufkochen mit Na-Acetat eine Fällung, wenn nicht weniger als 10—20% Lauge vorhanden sind. Ein Gerbextrakt, bei dem die Rk. nicht eintritt, kann somit nicht viel der Abfällage enthalten; eine positive Rk. läßt aber nicht auf Ggw. von Abfällage schließen, da z. B. Alaun auch durch Klären des Extrakts in diesen gelangt sein kann (vgl. Vf., Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 257; C. **1908**. I. 1587 und Der Gerber **1907**. Juli; C. **1907**. II. 489). (Collegium **1908**. 348. 5/9. 357. 12/9. [21/8].)

RÜHLE.

Henry R. Procter, *Zweiter Bericht der Internationalen Kommission für die Gerbstoffanalyse. Konferenz 1908*. Erläuterungen und Abänderungsvorschläge zu dem neuen offiziellen Verf. der Gerbstoffanalyse. (Collegium **1908**. 353—56. 12/9. [9/9].)

RÜHLE.

W. Fahrion, *Über eine neue Methode der Lederprüfung*. Die Widerstandsfähigkeit von Leder gegen sd. W. gibt ein Maß für den Grad der Gerbung ab. Zur Ausführung des Verf., der Heißwasserprobe, werden in einem 100 ccm-Kölbchen 1 g des gut zerkleinerten Leders mit 70—80 ccm W. 10 Stdn. lang unter Ersatz des verdampfenden W. in einem sd. Wasserbade erhitzt. Hiernach wird auf 75—80° abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und durch Leinwand filtriert; 50 ccm des Filtrats werden in einer Pt-Schale eingedampft, der Rückstand bei 105—110°

getrocknet und gewogen, dann verascht und die Asche in Abzug gebracht; die Differenz mal 200 ergibt den % Gehalt des Leders an Wasserlöslichem. In einer zweiten Probe werden Feuchtigkeit und Asche des Leders bestimmt. Der Gehalt an organischen, in W. unl. Bestandteilen, ausgedrückt in % der ursprünglichen wasser- und aschefreien Trockensubstanz, ist die Wasserbeständigkeit (W. B.). Das Verf. ist ziemlich primitiv, Doppelbest. können voneinander um mehrere % abweichen. Trotzdem leistet das Verf. bei vergleichenden Unterss. wertvolle Dienste. Für Hautpulver (D. V. L.) wurde die W. B. gefunden zu 0,5; für Sämschleder zu 80,5, für lohbares Leder zu 54,5 und 70,0, für schwach chromiertes Hautpulver zu 30,9, für Einbadechromleder zu 90,4, für Zweibadechromleder zu 86,4 und für Wolle zu 98,7. Diese Verss. werden eingehender besprochen. (Chem.-Ztg. 32. 888—89. 16/9.) RÜHLE.

Paessler und Arnoldi, *Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder unter Zuhilfenahme des elektrischen Veraschungsapparates und bei Gegenwart von Kobaltoxyd als Sauerstoffüberträger*. Das Verf. von BALLAND und MALJEAN (vgl. PAESSLER und SLUYTER, Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. 15. 313; C. 1902. I. 137; Deutsche Gerberzeitung 1901. 66; Collegium 1901. 132) ist nicht fehlerfrei, da bei dem unvermeidlichen starken und anhaltenden Erhitzen Verluste an S eintreten können. Vf. benutzen deshalb jetzt den SCHOPERSchen Veraschungsapparat (HANAUSEK, Grundriß der allgem. Warenkunde, Leipzig 1906, S. 823); die Verbrennung geht im mäßigen O-Strom und bei Gegenwart von Kobaltoxyd (dargestellt aus Co-Nitrat bei möglichst geringer Temp.), glatt bei Kirschrotglut vor sich. Der App. besteht aus einem beiderseits offenen Pt-Hohlzylinder, der in einem weiteren Zylinder befestigt ist, der als Stromleiter und als Heizquelle für den inneren Zylinder dient. In diesen wird ein genau passendes Pt-Schiffchen mit der Substanz eingebracht und der ganze App. mittels einer Stativklemme schräg gerichtet. Nach Einschalten des Stromes u. Zuführung von O ist die Verbrennung in etwa 15—20 Min. beendet. Die Arbeitsweise ist folgende: 5 g feingeschnittenes Leder werden in dem Pt Schiffchen mit 5 ccm 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. getränkt (bei Best. der gebundenen H_2SO_4 fällt dies weg) und mit 1,5—1,8 g Kobaltoxyd gemischt. Nach etwa 2-stdg. Trocknen kann die Verbrennung, wie angegeben, vorgenommen werden. Vergleichsverss. lieferten befriedigende Ergebnisse. Steht kein elektrischer App. zur Verfügung, so kann die Verbrennung auch in einem möglichst weiten Verbrennungsrohr, das von außen erhitzt wird, ausgeführt werden; sie wird durch das Erhitzen nur eingeleitet, geht dann im O-Strom selbst weiter und ist auch in 15—20 Minuten beendet. (Collegium 1908. 358—62. 12/9. [3/8.] Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

H. R. Zeuthen, *Die Bestimmung der Nichtgerbstoffe*. Die Differenzen in den Ergebnissen von Vergleichsanalysen nach dem neuen offiziellen Verf. der Gerbstoffanalyse sind wohl Summen kleinerer Differenzen, die durch Abweichungen bei der Ausführung des komplizierten Verf. entstehen. Eine größere Fehlerquelle wird durch das Manipulieren mit nassem Hautpulver: Auswaschen, Pressen u. Abwägung, bedingt. Vf. schlägt deshalb, um diese zu vermeiden, ein Verfahren vor, das mit großer Einfachheit der Ausführung große Genauigkeit verbindet; es beruht auf der Verwendung bereits chromierten Hautpulvers nach vorherigem Auswaschen mit destilliertem W. in der Filterglocke (vgl. VEIT bei PAESSLER, S. 450). Verwendet wird eine 5,5 g trocknen Hautpulvers entsprechende Menge Hautpulver, die für alle Fälle ausreicht und dieselben Ergebnisse liefert wie mit der nach dem offiziellen Verf. geforderten etwas größeren Menge. Doch steht auch, je nach der physischen Beschaffenheit des Hautpulvers, der Verwendung etwas größerer Mengen

Hautpulver beim Auswaschen nichts im Wege. Die Menge des Waschwassers wird auf mindestens 30 ccm gesetzt, kann diese aber beliebig überschreiten. Denn nach Verss. des Vfs. wird der größte Teil des Löslichen des Hautpulvers von den ersten 10 ccm W. aufgenommen; hiernach tritt das Hautpulver bald in einen Gleichgewichtszustand, derart, daß das sich nach u. nach bildende Lösliche vom Wasser weggeführt wird, u. zu jeder Zeit eine gleiche Menge Lösliches vorhanden ist. Man kann also eine dem jeweiligen Bedarf an gebrauchsfertigem Hautpulver entsprechende Anzahl Filterglocken auf einmal beschicken u. jeden Glockeninhalte so lange von W. durchströmen lassen, bis er benutzt werden soll. Hierdurch ist eine große Gleichmäßigkeit in der Vorbereitung u. in dem Gehalte des Hautpulvers an Löslichem gewährleistet, und somit, namentlich auch durch Ausschaltung des persönlichen Einflusses bei der Vorbereitung des Hautpulvers, gute Übereinstimmung der Ergebnisse, auch bei verschiedenen Analytikern untereinander, zu erwarten.

Da Vf. die Filterglocke nur zum Auswaschen des Hautpulvers benutzt, und die Entgerbung lediglich durch Schütteln geschieht, entspricht sein Verf. im Prinzip genau dem des offiziellen Verf. Die Beleganalysen weisen unter sich Unterschiede im Gehalte an Nichtgerbstoffen von nur 0,1% auf. (Collegium 1908. 366—71. 12/9. [7/9.] Brieg, Bz. Breslau. Lab. der Lederfabrik F. W. NOLL.) RÜHLE.

Edmund Stiasny, *Eine rasche Bestimmung gelöster Hautsubstanz in Weichen und Äschern*. Die Hautsubstanzverluste, die bei der Umwandlung der Haut in Blöße beim Weichen, Äschern, Schwitzen, Beizen etc. entstehen, müssen möglichst eingeschränkt werden. Dies kann durch eine Betriebskontrolle der genannten Vorgänge erfolgen, für welche die Gesamtmenge der gel. Eiweißstoffe selbst die Möglichkeit gibt. Die Verf. zu deren quantitativer Best. von EARP (Collegium 1907. 412; C. 1908. I. 174) und PARKER und CASABURI (Collegium 1905. 210; C. 1905. II. 656) sind zu langwierig. Dem Verf. von KOPECKY (Collegium 1907. 241; C. 1907. II. 646) liegt die wohl nicht völlig richtige Voraussetzung zugrunde, daß die Prodd. der beginnenden Fäulnis alkal. reagierten, da zunächst saure Prodd. entstehen.

Das Verf. des Vfs. beruht auf der Beobachtung von SCHIFF (LIEBIGS Ann. 319. 287; C. 1902. I. 360), wonach Aminosäuren und diesen ähnliche Stoffe durch Formaldehyd erhöht saure Beschaffenheit erhalten. Da die Hautsubstanz nur durch hydrolytische Spaltung l. wird, so finden sich in den Weich- und Äscherbrühen, je nach dem Grade dieser Einw., Albumosen, Peptone, einfache Aminosäuren u. selbst NH_3 . Das Wesen des Verf. besteht nun darin, daß die zu prüfende Brühe mit u. ohne Formalinzusatz titriert wird; der Unterschied zwischen den verbrauchten Mengen Titerfl. ist ein Maß für die vorhandenen Spaltungsprodd. (nach SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. 1907. 45). Zuvor sind jedoch etwa vorhandene Sulfide mit ZnSO_4 zu fällen, da sie mit Formaldehyd unter Änderung der Alkalität der Fl. reagieren. Gleichzeitig werden hierdurch Ca- und NH_4 -Hydroxyd in Sulfate verwandelt; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gibt mit Formaldehyd Hexamethylentetramin u. freie H_2SO_4 . Die Ausführung des Verf. ist folgende:

I. Weichbrühen. 200 ccm Brühe werden in einem 250 ccm-Kolben mit 20 ccm etwa 5%ig. ZnSO_4 -Lsg. versetzt u. aufgefüllt. Vom Filtrat hiervon werden 2-mal je 50 ccm, das eine Mal nach Zusatz von 10 ccm 40%ig. Formalins, mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH und Phenolphthalein als Indicator titriert. Der Endpunkt der Titration bei Formalinzusatz ist ziemlich scharf, ohne Formalin bedarf die Erreichung der gleichen Farbstärke einiger Sorgfalt. — II. Äscherbrühen. Es wird mit 50 ccm etwa 5%ig. ZnSO_4 -Lsg. gefällt, sonst wie bei I. angegeben gearbeitet.

Nach Verss. von **Budischowsky** besteht nun bei Weichbrühen Proportionalität zwischen Titrationsunterschied und N-Gehalt; es entsprachen Unterschieden von

2,5, 2,6, 5,8 u. 4,6 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 18,9, 20,65, 40,25 u. 36,4 mg N nach KJELDAHL, im M. auf 1 cem 7,4 mg. Dagegen besteht solche Proportionalität nicht bei Äscherbrühen als Folge der Mannigfaltigkeit der gebildeten l. Stoffe. Es entsprachen hier Unterschieden von 2,0, 17,0, 19,0, 26,5, 34,5 cem 19,6, 142,8, 162,4, 305,2, 432,6 mg N, oder auf 1 cem Unterschied kamen 9,8, 8,3, 8,5, 11,5, 12,5 mg N.

Soll der NH_3 -Gehalt des Äschers vor der Titration entfernt werden, so empfiehlt sich eine Verbindung des Verf. des Vfs. mit der NH_3 -Best. nach PROCTER und MC CANDLISH (Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 254; Collegium 1906. 270; C. 1906. I. 1573). (Collegium 1908 371—72. 12/9. 373—75. 19/9. [27/8].) RÜHLE.

Fritz Frank und Eduard Marckwald, *Verfahren zur direkten, exakten Bestimmung der Mineralbestandteile in Kautschukwaren zur Ausgestaltung der Kautschukanalyse*. Bisher war es nicht möglich, die Mineralbestandteile in Kautschukwaren ihrer Art und Menge nach genau zu bestimmen. Bei der üblichen Methode der Veraschung treten mannigfache Veränderungen ein, die besonders bei der indirekten Best. der Kautschuksubstanz sehr ins Gewicht fallen. Es ist deshalb von anderen Autoren (WEBER, HENRIQUES und anderen) schon mehrfach versucht worden, die Veraschung dadurch zu vermeiden, daß man die zu untersuchenden Proben in filtrierbare Lsgg. überführt, welche die Mineralstoffe in unveränderter Form enthalten, ohne daß es bisher gelungen wäre, diesen Gedanken zu verwirklichen. Vff. teilen nun eine auf diesem Prinzip begründete Methode mit. Sie wird in der folgenden Weise ausgeführt:

Die zu untersuchende Probe wird in üblicher Weise zerkleinert u. mit Aceton quantitativ extrahiert. Die Extraktion mit Aceton ist erforderlich, weil freier Schwefel bei den vorhandenen Versuchsbedingungen im Gegensatz zu dem an Kautschuk oder Ölsurrogate chemisch gebundenen S auf die Mineralstoffe einwirkt. Vom extrahierten Rückstande übergießt man je 1 g in für diesen Zweck besonders konstruierten Glasgefäßen (zu beziehen bei PAUL ALTMANN, Berlin) mit 30 cem Xylol u. verschließt die Gefäße mit Glasstopfen. 4—6 solcher Gefäße stellt man in ein passendes Gestell und dieses in einen eisernen, auf ca. 50 Atmosphären geprüften Autoklaven, der vorher mit einer genügenden Menge Xylol als Heizflüssigkeit beschickt worden ist. Überhitzungen werden vermieden, wenn der mit den Einsätzen versehene Autoklav etwa halb mit Fl. gefüllt ist. Man verschließt dann den Autoklaven, erhitzt langsam, so daß der Druck innerhalb 1 Stde. auf 15 Atmosphären steigt, und erhält den Druck 3—4 Stdn. lang auf 15—18 Atm. Wenn auch 3-stdg. Erhitzung meist genügt, so ist es bei kernigen Kautschukproben doch sicherer und in keinem Falle nachteilig, 4 Stdn. lang zu erhitzen. Dann läßt man abkühlen und öffnet. Hat sich das Reaktionsprod. klar in Bodensatz und Lsg. getrennt, so setzt man das gleiche Volumen Äther zu und rührt etwas um. Ist die Fl. trübe, so fügt man vorher 1—3 cem A. zu. In geringer Menge noch vorhandene, nicht genügend depolymerisierte Kautschukteilchen fallen dann aus und reißen die Suspension nieder. Man füllt dann mit Ä. auf und läßt über Nacht stehen. Der ungelöste Rückstand wird nun auf einem gewogenen Filter (Nr. 400, DREVERHOFF, Dresden) gesammelt, mit Ä. gewaschen, getrocknet und gewogen. Durch den A. event. gefällte Kautschukanteile lösen sich wieder vollkommen im Ä. Der gut ausgewaschene Filtrerrückstand stellt meist ein trocknes, staubiges Pulver von grauer oder mehr oder weniger weißer Farbe dar. Er enthält die mineralischen Bestandteile, Kohlenstoff (Ruß) und andere mechanische Zusätze. Wenn sich noch kleine klebrige Reste des Kautschuks im Rückstand finden, so werden diese entweder mit einem passenden Lösungsmittel herausgelöst, oder leicht bei der weiteren quantitativen Best. der Mineralien ermittelt. Nach der Wägung wird ein Teil des Filtrerrückstandes zur Gesamtschwefelbest. benutzt, während der Rest zur ein-

gehenden weiteren Unters. auf organische Substanzen, Carbonate, Sulfide und für die weiteren quantitativen Bestst. verwandt wird.

Das Belegmaterial zeigt, daß die angegebene Methode es ermöglicht, den Ruß und die Mineralstoffe genau in der Form zu bestimmen, wie sie in der zu untersuchenden Probe enthalten sind. Sie bietet auch eine sichere Grundlage, um die Art der Bindung des Schwefels an Kautschuk und Mineralbestandteile zu ermitteln. (Gummi-Ztg. 22. 1344—46. 11/9. Berlin. Chem. Lab. für Handel u. Industrie Dr. ROB. HENRIQUES Nachf.)

ALEXANDER.

Otto Strohmayer, *Über das Wasseraufnahmevermögen von Koks.* (Vgl. JOHANNSEN, S. 642.) Zur Best. des Wasseraufnahmevermögens von Koks bediente sich Vf. eines Blechzylinders von 0,94 m Durchmesser und 1,09 m Höhe. Nachdem derselbe mit glühendem Koks rasch gefüllt und gewogen war, wurde der Koks im Gefäß abgelöscht, das Gefäß mit W. gefüllt, in gleichem Maße, wie das W. in die Koksporen eindrang, W. nachgegossen und wieder gewogen. Alsdann wurde das W. abgelassen, das Gewicht des ersoffenen und abgetropften Koks festgestellt und aus den ermittelten Daten Wassergehalt, Koksporosität, D. der Koksstücke und der Kokssubstanz berechnet. (Stahl u. Eisen 28. 1325—26. 9/9. Karlshütte, Österr.-Schlesien.)

HENLE.

Technische Chemie.

J. Hardón, *Neue Entwicklung der Kjellinschen und der Röchling-Rodenhauserischen elektrischen Induktionsöfen.* Es werden Bau und Arbeitsweise dieser beiden Induktionsöfen beschrieben. (Chem. News 98. 29—31. 17/7.)

HENLE.

P. Naumann, *Müll- und Abfülleverbrennung.* Es werden eine Reihe von Öfen beschrieben, die zur Verbrennung von Müll, Kehrlicht, Abfällen, Verbandzeug, Operationsrückständen, Tierleichen etc. dienen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 426—31. 15/9.)

HENLE.

C. von Girsawald, *Peroxyde und Persalze.* Der Vf. gibt einen kurzen Überblick über die einzelnen technisch wichtigen Peroxyde und Persalze mit besonderer Berücksichtigung ihrer technischen Verwertung (Wasserstoffperoxyd, Natriumperoxyd, Kaliumperoxyd), Peroxyde der Erdalkalien (Barium, Calcium), Percarbonate, Perborate und Überschwefelsäuren. (Chem. Ind. 31. 443—45. 15/7. 486—94. August. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.)

BLOCH.

Carl Brisker, *Über den Brennstoffverbrauch beim Hochofenbetriebe.* Es werden Formeln und Tabellen zusammengestellt, welche dazu dienen, vor Erbauung oder Änderung eines Hochofens die zum Betriebe erforderliche Wärmemenge zu berechnen. (Stahl u. Eisen 28. 1305—11. 9/9. Leoben.)

HENLE.

N. Gutowsky, *Experimentelle Untersuchung über den Erstarrungs- und Schmelzvorgang bei technischem Roheisen. Phosphorhaltiges Roheisen.* (cf. GOERENS, Metallurgie 3. 175; 4. 137 u. 173; Stahl u. Eisen 27. 1093; C. 1907. II. 857; GOERENS und GUTOWSKY, Metallurgie 5. 137; C. 1908. I. 1953; WÜST, Metallurgie 5. 73; C. 1908. I. 1803.) Vf. untersuchte thermisch und mikrographisch ein Roheisen mit 3,57% C, 2,75% Graphit, 1,32% P, 0,63% Mn, 2,05% Si und 0,083% S, und kam zu folgenden Resultaten: In technischem P-haltigem Roheisen scheidet sich P, infolge von Graphitbildung, statt als ternäres Eutektikum in Form des binären Phosphid-

eutektikums aus. Beim Erhitzen schm. zuerst das binäre Phosphideutektikum (ca. 980°); von 1000° ab beginnt die zementierende Wrkg. des Graphits. Beim Abkühlen ist die Hauptmasse des Roheisens bei 1100° erstarrt. Die P-haltigen Teile erstarren bei der Erstarrungstemp. des binären Phosphideutektikums (944°). Die Graphitbildung findet bei dem Erstarrungsintervalle des binären Eutektikums (Mischkrystalle + Zementit) statt. Der Arbeit sind mehrere Schliffbilder beigegeben. (Metallurgie 5. 463—70. 22/8. Berlin. Lab. für Kleingefüge der Bergakademie.)

GROSCHUFF.

F. Wüst und L. Laval, *Experimentelle Untersuchung des Thomasprozesses*. Um zu ermitteln, welchen Verlauf der Thomasprozeß gegenwärtig im Vergleich zu den Feststellungen HILGENSTOCKS (Stahl u. Eisen 1886. 525) nimmt, zur metallographischen Unters. der verschiedenen Phasen des Prozesses, zur Aufstellung einer Stoffbilanz und einer Wärmebilanz stellten Vf. Vers. auf den Stahlwerken der Düdelerger Hüttenwerke an. Die umfangreiche Arbeit, welcher zahlreiche Diagramme, Tabellen, Mikrophotographien (darunter auch farbige) beigegeben sind, hat vorwiegend technisches Interesse. Die Mengen der Fremdkörper im Thomasroheisen schwanken zwischen 6,7 u. 7,8%; jedoch ist der für die Durchführung des Prozesses erforderliche Abbrand bedeutend höher, weil beträchtliche Mengen Fe (gefunden 8,2 und 10,7%) mit verbrennen. Der größte Teil des Eisenabbrandes tritt am Schlusse der Nachblaseperiode ein, weil hier große Mengen Fe (gefunden 2,7 und 4,7% Fe), zur Oxydation der letzteren 0,1% P geopfert werden müssen. Für die Ökonomie des Prozesses sehr unvorteilhaft ist, daß die größten Wärmeüberschüsse durch die Oxydation des P hervorgerufen werden, da in dieser Phase des Prozesses außer P nur noch Fe vorhanden und infolgedessen durch die beträchtliche Temperatursteigerung des Bades größere Mengen Fe verbrannt werden. Die Verwendung trocknen Windes bietet für den Wärmehaushalt keinen Vorteil, jedoch würde wahrscheinlich die Qualität des Fe (größere Dichtigkeit u. Zähigkeit) verbessert werden. Auch die Verwendung O₂-reichen oder h. Windes ist nicht vorteilhaft. (Metallurgie 5. 431—62. 8/8. u. 471—89. 22/8. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

F. Strohmeyer, *Die Refraktometrie zur Kontrolle des Zuckerfabrikbetriebes*. Auf Grund seiner Unters. findet Vf., daß die Bestimmung der Trockensubstanz, bezw. des Brechungsindex mittels des Abbeschen Refraktometers mit heizbaren Prismen eine äußerst schnell und sicher durchzuführende Operation ist. Sehr dichte Lsgg. u. solche mit ausgeschiedenen Zuckerkrystallen sind vor der Unters. mit bestimmten Mengen destillierten W. zu verdünnen. Die aus den Brechungsindex berechneten Trockensubstanzgehalte entsprechen nicht vollkommen der wahren Trockensubstanzmenge, sind nur scheinbare Werte, jedoch treffen diese Best. die wahre Reinheit näher als die aus dem D. ermittelte. Für Rübenrohsäfte ist die neue Methode nicht zu empfehlen. Vf. glaubt, daß der App. früher in Raffineriebetrieb Eingang findet als in die Rohzuckerfabrikation. Auch zur Kontrolle der Rübensamenzücht, die dann nicht allein auf Zuckergehalt der Rübe, sondern auch auf Reinheit der Rübe züchtet, und zur Züchtung von Braugerste könnte nach Ansicht des Vfs. das Refraktometer eine weitgehende Bedeutung erlangen. Es könnte mittels dieses Instruments der Stärkegehalt, der eine Sorteneigenschaft der Gerste ist, bestimmt werden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 534—46. 15/6. Prag. Generalversammlung d. Zentralvereins f. Rübenzuckerind. in d. Öst.-Ung. Monarchie.)

BRAHM.

K. Lüdecke, *Fett- und Öbleichmittel „Lucidol“*. Das unter dem Namen „Lucidol“ (DRP.) von den Vereinigten Chem. Werken A.-G. in den Handel

gebrachte *Benzoylsuperoxyd* ist ein weißes, fast geruchloses, in W. unl. Pulver, das sich aber im Öl bei ca. 70—80° völlig klar löst u. sich beim Erwärmen in Benzoesäure, bezw. dessen Anhydrid und O spaltet. Zur Bleichung (besonders von Cottonöl, Erdnußöl, Maisöl, Olivenöl, Senföl, Sesamöl etc.) sind 0,1 bis höchstens 0,2% Lucidol erforderlich (nur bei *Palmöl* 0,4%). Steigert man dann die Temp. unter Rühren auf 95—100°, so ist meist nach 15—30 Min. die Bleichung beendet. Je geringer der Gehalt an freier Fettsäure, je besser die Bleichung. Ein mit Lucidol behandeltes *Leinöl* eignet sich nicht für die Seifenindustrie, wohl aber zur Herst. von Farben u. Lacken. Grünes Sulfuröl wird durch Einw. von 0,2% Lucidol braun. Die daraus erhältliche hellbraune Seife wird bei genügender Belichtung völlig weiß. Bei Talg und tierischen Fetten zeigt obige Bleiche gleichzeitig desodorisierende Eigenschaften. (Seifensieder-Ztg. 35. 1024—25. 16/9.)

VOLLAND.

Peter Klason, *Beitrag zur näheren Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes*. Die Entw. der Papierindustrie und unserer Kenntniss der Cellulose, des Lignins und anderer im Holz enthaltener Stoffe wird sehr ausführlich geschildert. Nach früheren Unters. des Vfs. muß das *Lignin* in den Sulfitabfalllaugen mit ca. 36% schwefliger S. verbunden sein. Holz enthält außer Cellulose ca. 3% Lignin und 12% andere Kohlehydrate. 26—30% des trockenen Holzes ist Lignin. Die Zers. des Holzes beim Kochen mit NaOH wird rekapituliert. Lignin enthält wahrscheinlich eine Propylen- oder Oxypropylengruppe. Der Vf. setzt seine Unters. des Lignins fort. Durch fraktionierte Fällung mit A. läßt sich der *lignosulfosaure Kalk* der Abfallsauge nur sehr unvollständig von den in Lsg. befindlichen Kohlehydraten trennen. Die konz., mit CaCO₃ neutralisierte Abfallsauge wird mit kryst. CaCl₂ bis zur Sättigung versetzt, wobei ein dicker, schlammiger Nd. entsteht. Er wird, nachdem er durch Kochen zusammengesintert ist, von der Mutterlauge abgepreßt und mit A. gewaschen. So erhält man etwa die Hälfte des in Lsg. befindlichen Ca-Salzes, das zur Trennung vom anhaftenden CaSO₄ in das *Ba-Salz* verwandelt wird; dieses kann wie das Ca-Salz mit A. gefällt werden. Es ist ll. in W. u. bildet eine klare, gelbbraune, schwach saure Lsg. Die Analysen führen zu der Formel C₄₀H₄₄O₁₇S₃Ba. Lignin selbst kommt also die Formel C₄₀H₄₂O₁₁ zu. Die kryoskopische Best. des Mol.-Gew. gibt für das Ba-Salz ein Formelgewicht von 4400—4700, wenn von einer unsicheren Best. abgesehen wird. Der Dissoziationsgrad beträgt in den betreffenden Lsgg. 20—30%, so daß das Mol.-Gew. sicher ca. 6000 ist, und ein Molekül 6 × 40 C enthält.

Die *Farbrkk.* von lignosulfosaurem Kalk, Coniferin und Fichtenholz werden zusammengestellt. Phlorogluzin gibt mit lignosulfosaurem Kalk in schwach salzsaurer, wss. Lsg. eine schmutzige, gelbrötliche, in starker, alkoh. Lsg. eine tiefrote Färbung, die in Braun übergeht. Anilinsulfat gibt mit der wss. Lsg. eine lebhaft gelbe Farbe. Phenol mit HCl färbt nicht, während es mit Coniferin eine Farbrk. gibt. Pyrrol gibt mit lignosulfosaurem Ca in W. oder A. gel. mit etwas HCl eine rote Färbung; Indol und Salzsäure färbt schön rot, Hämatoxylin violett, ein wenig A. erzeugt einen blauen Nd. Salzsäures Phenylhydrazin gibt nur mit einem Fichten-span, mit Holzpapier und mit Coniferin eine gelbe bis grüne Färbung, mit lignosulfosaurem Kalk nicht. Daß das Salz mit Salzsäure und Phenol und mit Phenylhydrazin die Rkk., welche das Lignin selbst aufweist, nicht gibt, rührt davon her, daß der Oxypropylenkomplex durch die schweflige S. gebunden ist, während alle übrigen, dem Lignin und dem Salz gemeinsamen Rkk. von der aktiven Carbonylgruppe herrühren.

Eine Best. der Methoxylgruppen führt zu 11,6% Methoxyl statt 12,4 (für 4CH₃O berechnet). Die p-Brombenzoylchloridmethode ergibt, daß im Molekül eine Hydroxylgruppe (genauer 1,1) enthalten ist. Mit Phenylhydrazin gibt das ligno-

sulfosaure Ca zwar kein Kondensationsprod., doch scheint die S. trotzdem ein aktives Carbonyl zu enthalten, da das Kalksalz beim Erhitzen mit Calciumsulfidlauge noch SO_2 aufnimmt, u. Holzschliff beim Erhitzen mit Sulfidlauge über doppelt soviel SO_2 als CaO bindet. Doch sind nur 2 SO_2 fest gebunden, das dritte schwach, das vierte noch schwächer. Lignosulfosaures Ca vermag 2 Atome Jod zu addieren (Vorhandensein einer Äthylenbindung). Lignin hat die Formel $(\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{11})_n$. Der Vf. leitet die Formel aus dem Coniferylalkohol ab (vervierfacht, $3\text{H}_2\text{O}$ abgespalten, 2H in 2OH verwandelt); zwischen Lignin und Coniferylalkohol bestehen vielfach Analogien (Vereinigung mit Calciumbisulfid, Farbbrk., leichtes Verharzen mit Mineralsäuren) und nichts spricht gegen die Annahme, daß das Lignin im wesentlichen ein Kondensationsprod. von Coniferyl- und Oxyconiferylalkohol ist. Da nach dem Verf. des Vf. nur die Hälfte des Lignins gewonnen wird, ist es die Frage, ob die andere Hälfte dieselbe Zus. hat. Der mit CaCl_2 nicht gefällte lignosulfosaure Kalk scheint weniger Methoxy zu enthalten, vielleicht dafür mehr OH ($\text{C}_{88}\text{H}_{98}\text{O}_{12}$). Die Übereinstimmung des Lignins mit Gerbstoff ist so groß, daß man das Lignin „unl. Gerbstoff“ nennen könnte. Jedenfalls ist es ein mehrkerniger, aromatischer Stoff, der dem Coniferylalkohol nahe steht und aktives Carbonyl sowie Gruppen von Äthylnatur enthält. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 5. 1—20. 4/3. 1908. [1907.] Stockholm. Techn. Hochschule) W. A. ROTH-Greifswald.

Peter Klason und Oscar Fagerlind, Beitrag zur Kenntnis von der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes. II. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die vorstehende Arbeit wird kurz rekapituliert. Es wird versucht, das Lignin direkt aus dem Holz zu erhalten. Es ist die Frage, ob das Lignin im Holz in Verbindung mit Kohlehydraten existiert, oder ob es frei, aber in hochmolekularer Form vorliegt. Das erstere ist der Fall. — Etwa 12% des trockenen Holzes löst sich in W. Harzfreier Holzschliff wird mit häufig erneuertem W. gekocht. Die Lsg. enthält ein schwach invertierbares Kohlehydrat, dessen Reduktionsvermögen gegen FEHLINGSche Lsg. etwa $\frac{1}{8}$ so groß ist wie das von Invertzucker. Der Holzrückstand wird mit A. ausgezogen. Die abwechselnde Extraktion mit W. und A. wird häufig wiederholt. Zum Schluß wird dem W. $\frac{1}{8}$ % Essigsäure zugesetzt. Der alkoh. Extrakt gibt beim Eindunsten eine hellgelbe, körnige Fällung und eine Emulsion. Der wss. Extrakt wird mit A. versetzt, wobei ein weißer, flockiger Nd. entsteht, der in trockenem Zustand ein lockeres, hellbraunes Pulver ist. 10% der Holzmasse ist in der wss., 2% in der alkoh. Lsg. enthalten. Der in der wss. Lsg. enthaltene Körper hat ungefähr die Zus. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Mit verd. w. HCl entsteht ein in A. und Eg. l. harzartiger Nd., der etwa die Zus. von Lignin hat. Der in Lsg. gebliebene Teil wird auf die verschiedenen Zuckerarten untersucht. Es ergibt sich, daß im Holz 2,49% Xylose, 0,67% Mannose und Spuren von Galaktose enthalten sind, sowie 6—7% von unbekanntem Kohlehydraten.

Das hellbraune Harz der alkoh. Lsg. wird mit PAe. und Ä., sowie schließlich mit Chlf. extrahiert. In dem Chlf.-Extrakt ist ein in A. und Eg. l. Harz enthalten, dessen Zus. und Rkk. ziemlich gut auf Coniferylalkohol stimmen (Mol.-Gew. in Eg. 230—240 statt 180; das Mol.-Gew. nimmt später beim Stehen ab). Der Rückstand der Chlf.-Extraktionen ist ebenfalls in A. und Eg. ll. Die Zus. und das Mol.-Gew. (362 statt 392) stimmen mit einer dimolekularen Form von Oxyconiferylalkohol ziemlich gut überein.

Die Vf. resümieren: Warmes W. löst ca. 12% vom Trockengewicht des Fichtenholzes, davon sind 10% Holzgummi, und 2% stehen dem eigentlichen Lignin nahe. Fichtenholzgummi ist im Gegensatz zum Laubholzgummi nur zum kleinen Teil in Alkali l. Fichtenholzgummi enthält als konstituierende Zuckerarten 25% Xylose, 6% Mannose und Spuren von Galaktose. Die Hauptmenge besteht aus

unbekannten Zuckerarten. Das herausgelöste Lignin besteht zu einem Teil aus Coniferylalkohol, zu einem anderen Teil wahrscheinlich aus einer dimolekularen Form von Oxyconiferylalkohol oder einem Körper der gleichen Zus. Lignin kommt im Holz in Verbindung mit Kohlehydraten vor. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 6. 1—10. 26/2. 1908. [1907.] Stockholm. Techn. Hochsch.) W. A. BOTH Greifswald.

Die Erdölgewinnung in Kalifornien. Bericht, enthaltend Mitteilungen über Geschichte der kalifornischen Erdölindustrie, Geologie und Produktionsfähigkeit der Ölfelder, über physikalische und chemische Eigenschaften des kalifornischen Rohöles und über Verwendung des Öles, bezw. seine Raffination. — Die Farbe des Öles ist gewöhnlich schwarz oder dunkelbraun, nach Entfernung des Asphalts oder bei asphaltarmen Ölen grün. Der Geruch ist nicht widerlich, selten schweflig, D. 1,025—0,7490, meist zwischen 13—35° Bé. Viscosität geht oft unter 1 herab; Durchschnittsviscosität für Öle von 20° Bé. beträgt 15. Entflammungspunkt zwischen 400 und 60° F., bisweilen noch tiefer, Heizöl hat in der Regel Entflammungspunkt über 130° F. Die KW-stoffe scheinen von völlig anderer Beschaffenheit zu sein als diejenigen der ostamerikanischen Öle, Paraffin fehlt völlig, der Asphaltgehalt ist hoch und vergrößert sich beim Erhitzen. (Chem. Ind. 31. 534—39. September.)

BLOCH.

M. Dennstedt und R. Bünz, Die Gefahren der Steinkohle. 2. Die Selbstentzündlichkeit. (Forts. von S. 455.) Da jeder Selbstentzündung eine manchmal durch äußere Wärmezufuhr unterstützte Selbsterwärmung vorangeht, die bei Steinkohlen ausschließlich auf Sauerstoffaufnahme beruht, prüften die Vf. eine Reihe Kohlensorten auf ihr Verhalten beim Erhitzen auf 135, bezw. 150° im Sauerstoffstrom in einem nach Art des VOLHARDSchen Schießofens konstruierten kupfernen Petroleumheizbad nach vorheriger Trocknung im CO₂-Strom. Auf diese Weise lassen sich die Kohlen in folgende Klassen teilen: 1. Kohlen, die keine Temperaturerhöhung erfahren, weder bei 135°, noch bei 150°; vollkommen sicher für Transport und Lagerung. 2. Kohlen, die sich zwar denen der 1. Klasse sehr ähnlich verhalten, die aber Temperaturerhöhung zeigen oder gar zur Entzündung kommen, wenn man nach 2-stünd. Behandeln bei 135° die Temperatur ohne Unterbrechung der Oxydation auf 150° steigert. Diese Kohlen entzünden sich nicht, wenn man vom Anfang an auf 150° erwärmt, übersteigen aber die Badtemp. gewöhnlich um einige Grade, während die der Klasse 1. dauernd unter Badtemperatur bleiben. 3. Kohlen, die zunächst bei 135 u. 150° nur geringe Temperaturerhöhung zeigen, sich aber bei längerem Einleiten erwärmen, wenn man die Temp. steigert und den O-Strom verstärkt, und sich in sehr lebhaftem O-Strom schließlich entzünden. Gefährlich für Transport und Lagerung. 4. Kohlen, die schon bei 135° bald nach Zutritt des O wesentliche und schnelle Temperaturerhöhung zeigen und sich binnen 2 Stdn. entzünden. Derartige Kohlen neigen ganz besonders zur Selbstentzündung und sollten von langer Lagerung und weitem Transport, besonders nach Übersee, ausgeschlossen werden. — Befeuchten der Kohle steigert die Entzündlichkeit.

Bei Diskussion der Frage, ob die chemische Zusammensetzung einer Kohle mit der Entzündlichkeit in Beziehung gesetzt werden kann, sind auch die anorganischen Bestandteile zu berücksichtigen. In Betracht kommen Feuchtigkeit, Pyrit, die in HCl l., in Form von Sulfaten das Fe, Ca etc. schon vorhandene „Sulfatschwefelsäure“ und der aus Eisenoxyd, Tonerde, CaO, MgO, SiO₂ etc. bestehende Rest. Die Feuchtigkeit bestimmt man durch Trocknen im H-Strom bei 100° oder 5—6 tages Trocknen im P₂O₅-Exsiccator; das in der technischen Analyse vorgeschriebene Trocknen im Trockenschrank bei 105—110° ist wegen eintretender Oxydation unzulässig. Zur Best. des Pyrits subtrahiert man von dem in der Asche gefundenen Gesamtisen das in der ursprünglichen Kohle in HCl l. ist. — Im Original

sind für verschiedene Kohlen einer Reihe analytischer Daten u. deren Veränderung bei der Oxydation tabellarisch angegeben. Wahrscheinlich hat man es bei der Oxydation mit mindestens zwei unabhängig nebeneinander verlaufenden Vorgängen zu tun, nämlich einer unmittelbaren Sauerstoffaufnahme (unter Gewichtszunahme) und einer Abspaltung von C und H als CO_2 und H_2O (unter Gewichtsabnahme). Die O-Aufnahme und H_2O -Abspaltung ist im Anfang am größten, die C-Abspaltung nimmt nicht merklich ab. Das Gewicht der Kohle nimmt erst stark, dann allmählich schwächer zu, dann sehr langsam ab. Die organische Substanz strebt dabei einer gewissen, bei allen Kohlen gleichen oder ähnlichen Zus. zu, während sich in großer Menge Humussäuren bilden. Von der Annahme ausgehend, daß die O-Aufnahme wesentlich auf ungesättigte Verbb. zurückzuführen ist, bestimmen die Vff. die Jodzahl (24-stünd. Stehen von 1 g fein gepulverter Kohle mit 25—50 ccm alkoh. J- u. HgCl_2 -Lsg., Auffüllen mit 10%ig. HJ-Lsg. auf 100 ccm, Zurücktitrieren des Jods; das Resultat ist von der Feinheit des Pulvers abhängig) und die MAUMENÉSche Zahl (je 3 g der ursprünglichen und im H-Strom getrockneten Kohle mit 10 ccm H_2SO_4). Die Menge der bei der Oxydation gebildeten Humussäure wurde durch Vergleich der KOH-Extrakte mit einer aus Kasseler Braun hergestellten Standardlsg. bestimmt — „Humuszahl“. — Je nach der Beschaffenheit einer Kohle nehmen organische Lösungsmittel (Bzl., Toluol, Xylol, Anilin, Chlf., Ä.) wechselnde Mengen organischer Stoffe auf; am meisten und leichtesten löst Pyridin. — Eine Kohle gerät bei der Oxydation um so leichter auf höhere Temp. und schließlich zur Entzündung, je feiner sie gepulvert ist; sie wird daher um so mehr zur Selbstentzündung neigen, je leichter sie durch Stoß, Schlag oder Wurf zu Pulver zerfällt. Die Bröcklichkeit wurde durch Mahlen von je 1 kg walnußgroßer Kohlenstücke in einer Porzellankugelmühle bestimmt.

Die Feuchtigkeit der lufttrockenen Kohle wächst ungefähr mit der Selbstentzündlichkeit; es handelt sich dabei nicht um mechanisch anhaftendes W., sondern um eine Art Konstitutionswasser. Die erhöhte Flächenabsorption der oxydierten Kohlen wird durch die B. der außerordentlich hygroskopischen Humussäuren bedingt. Die MAUMENÉSche Zahl wächst mit der Selbstentzündlichkeit u. kann sehr wohl mit als Maßstab zur Beurteilung auf Selbstentzündlichkeit dienen. Weder Menge, noch Art der Mineralbestandteile, einschließlich des Pyrits, spielt bei der Selbstentzündlichkeit eine Rolle; ohne Einfluß ist auch organisch gebundener S und N. Auffallend ist bei den entzündlicheren Kohlen die verhältnismäßig geringe Menge H und größere Menge O; anscheinend existiert bei der allmählichen Oxydation der Kohlen ein Zwischenstadium besonderer Entzündlichkeit, das die entzündlicheren Kohlen bereits erreicht haben. Die Pyridinextraktbefunde schwanken. Im allgemeinen wächst der Extraktgehalt mit der Entzündlichkeit und wird durch die Oxydation verringert. Der in organischen Lösungsmitteln l. Teil der Kohle ist den l. Bestandteilen der Braunkohle, z. B. dem Montanwachs ähnlich, enthält nur etwas mehr O; der unl. Bestandteil ist die eigentliche, wahrscheinlich aus der Cellulose des ursprünglichen Holzes entstandene Kohlensubstanz, liefert durch weitere Oxydation die Humussäuren und bewirkt hauptsächlich die Selbstentzündlichkeit.

Wenn der von den Vff. verwendete Entzündungsapp. nicht zur Verfügung steht, hat man in der Jodzahl neben der MAUMENÉSchen Zahl ein einigermaßen brauchbares Mittel zur Beurteilung der Feuergefährlichkeit einer Kohle. — Die Vff. sind weiter mit Verss. beschäftigt, den leicht selbstentzündlichen Kohlen durch gewisse Behandlung, Zusätze etc. ihre Selbstentzündlichkeit zu nehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1825—35. 28/7. [3/6.] Hamburg. Chem. Staatslab.)

HÖHN.

wird in den Gerbereien hauptsächlich Kastanienholzextrakt benutzt. Es entsteht deshalb die Frage nach Ersatz dafür für den vorauszusehenden Fall der Erschöpfung der noch vorhandenen Bestände an Kastanienwäldungen. Vf. weist deshalb auf die ausgedehnten Wäldungen Neu-Kaledoniens hin, die außer den verschiedensten Arten auch eine Reihe gerbstoffhaltiger Arten in größter Ausdehnung aufweisen. So besitzt der zu den Rhizophoreen gehörende Wurzelbaum (palétuvier, Mangrove) eine 2—4 cm dicke Rinde mit 42,6% Gerbstoff; ein „Minea“ genannter Baum besitzt eine Rinde mit 23,6% Gerbstoff. Weitere zu den Leguminosen („Acacia“, „Gaiac“), Casuarinaceen und Myrtaceen gehörende Arten haben Rinden mit 9,6—17,4% Gerbstoff; ein zu letzteren gehörender, in großer Verbreitung vorkommender Baum (Spermolepsis gummifera) liefert ein Harz mit 47,2% und Rinde mit 17,4% Gerbstoff. Extrakte aus der Rinde des Wurzelbaums, von Acacia und Gaiak zeigten, nach Unterss. des Vfs., entsprechend 73,1, 47,1, 42,4% Gerbstoffgehalt. (Collegium 1908. 376—80. 19/9. [4/9.]) RÜHLE.

Urban J. Thuau, *Enthaaren mittels schwefliger Säure*. Im Gegensatz zu den bisher gebräuchlichen Enthaarungsmitteln (Äscherbrühen und Sulfidlaugen) bleiben die Haare bei Verwendung verd. Lsgg. von SO_2 nach LECONTE vollkommen unangegriffen und lassen sich mit der obersten Hautschicht, der sie anhaften, leicht von der übrigen Haut lösen. Es wird so verfahren, daß die Häute in einem Bottich etwa 8 Tage lang mit einer schwachen Lsg. von SO_2 ($\frac{3}{10}^\circ$ Bé.) unter Erhaltung der Konzentration der Lsg. behandelt werden; nach dieser Zeit lassen sich die Haare leicht entfernen. Die Ausführung des neuen Verf. und seine Vorzüge gegenüber den bisherigen Behandlungsweisen werden eingehend besprochen. (Collegium 1908. 362—66. 12/9. [29/8.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 201970 vom 15/11. 1905. [29/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197150 vom 27/6. 1905; vgl. C. 1908. I. 1587.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung gelbroter Färbungen auf den Textilfasern*. Durch Einw. wasserentziehender Mittel auf die Phenylthioglykol-o-carbonsäure erhält man die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure. Durch Erhitzen oder durch die Einw. von SS. spaltet sich Kohlensäure ab, und es bildet sich das 3-Oxy(1)thionaphthen. Diese beiden Verb. geben nun bei der Kondensation mit molekularen Mengen Isatin eine neue Verb., welche Farbstoffecharakter besitzt, und welche nun an Stelle des bei dem Verf. des Hauptpatents benutzten Farbstoffs in gleicher Weise wie dort unter Erzielung bedeutend gelbstichigerer Nuancen benutzt werden kann. Denn behandelt man das Kondensationsprod. mit Reduktionsmitteln, so geht es mit gelber Farbe in Lsg.; die in ihr enthaltene Leukoverb. besitzt genügende Verwandtschaft zur Faser. Kommt dann die mit dem Reduktionsprod. beladene Faser wieder mit der Luft oder einem anderen Oxydationsmittel in Berührung, so wird auf ihr der Farbstoff wiedergebildet.

Kl. 12q. Nr. 202564 vom 15/11. 1907. [3/10. 1908].

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure*. Erhitzt man p-Dichlorbenzolsulfosäure mit wss.

Ammoniak unter Druck, so entsteht 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure in sehr geringer Menge. Völlig anders verläuft aber unerwarteterweise die Rk., wenn die Einw. von Ammoniak bei Ggw. von Kupferverbb. stattfindet; in diesem Falle werden beide Chloratome durch die Aminogruppe ersetzt, u. man erhält in guter Ausbeute die bekannte *p*-Phenylendiaminmonosulfosäure.

Kl. 12 q. Nr. 202565 vom 6/12. 1907. [3/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202564 vom 15/11. 1907; vgl. vorstehend.)

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von *p*-Phenylendiaminmonosulfosäure. Die *p*-Phenylendiaminmonosulfosäure wird nun auch erhalten, wenn man an Stelle von *p*-Dichlorbenzolsulfosäure hier die *p*-Chloranilin-*o*-sulfosäure ($\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$) mit Ammoniak bei Ggw. von Kupfersalzen unter Druck erhitzt.

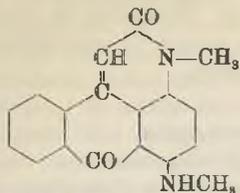
Kl. 22 b. Nr. 201903 vom 20/11. 1906. [23/9. 1908].

Hermann Pauly und Viktor Traumann, Würzburg, Verfahren zur Darstellung von Salzen mercurierter Fluoresceine. Nach dem Vorgang von DIMBOTH (Direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbb. durch Einw. von Mercurisalzen, vgl. C. 1901. I. 449) lassen sich nun auch Salze mercurierter Fluoresceine erhalten, wenn man auf Fluoresceine in Ggw. von Alkalien Mercurisalze einwirken läßt; u. zwar wird hierdurch eine ähnliche Vertiefung der Nuance bewirkt, wie sie auch bei der Substitution von Kernwasserstoffen in den Fluoresceinen durch Halogene erreicht wird. Es lassen sich nacheinander ein, zwei, drei, vier und noch mehr Quecksilberreste in das Fluoresceinmolekül einführen (*Bi- und vierfachmercuriertes Fluorescein, mercurierte Dichlor-, bzw. Tetrachlorfluoresceine*). Die mercurierten Fluoresceine zeigen die überraschende Eigenschaft, auf mit Metallbeizen imprägnierten Stoffen schöne *Farblacke* von guter Wasch- u. Lichtechtheit zu erzeugen; sie erinnern darin außerordentlich an das Verhalten der *o*-Dioxy- und *o*-Oxycarbonsäurefarbstoffe. Die verschiedenen mercurierten Farbstoffe zeigen einander ähnliche Eigenschaften. Die Natronsalze sind II. in W., schwerer I. in h. A. u. sind Farbe und Fluorescenz der Lsgg. denen der Eosine ähnlich. Verd. SS. erzeugen gelbe Fällungen, die auf Zusatz von Alkalien wieder in Lsg. gehen. Durch konz. Schwefelsäure tritt Zers. ein. Natronlauge und Soda fallen auch in der Hitze das Quecksilber nicht, während durch h. Schwefelammonium eine schwarze Fällung von Sulfid bewirkt wird. Die Farbstoffe färben Baumwolle folgendermaßen an: Auf Chrombeize: braunrot; auf Eisenbeize: rötlichbraun; auf Uranbeize: rot; auf Nickel- und Kobaltbeize: rot; auf Tonerdebeize: rot; auf Cerbeize: leuchtend rot. Mit Zunahme der Quecksilberreste vertiefen sich die Färbungen. Die mercurierten chlorierten Fluoresceine liefern wesentlich blauere Nuancen als die nicht chlorierten Farbstoffe. Wie Quecksilberchlorid kann man auch andere Mercuriverbindungen verwenden.

Kl. 22 b. Nr. 201904 vom 22/3. 1907. [21/9. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Amino-, Alkylamino- und Arylaminoanthrapyridonen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß Anthrapyridone, welche in den Benzolkernen durch negative Radikale substituiert sind, beim Behandeln mit Ammoniak oder Aminen diese Radikale leicht gegen die Aminogruppe, bzw. Alkylamino- oder Arylamino- gruppen austauschen. Man kann die Rk. ohne oder auch mit Anwendung von Kontaksubstanzen, wie z. B. Kupfer, ausführen. Die so erhaltenen Amino-, bzw. Alkylamino- oder Arylaminoanthrapyridone sind teils Farbstoffe, teils Ausgangsmaterialien zu

sehr wertvollen Farbstoffen. *p*-Methylaminoanthrapyridon, von nebenstehender Konstitution, aus dem *p*-Bromanthrapyridon des Pat. 192 201 (vgl. C. 1908. I. 571) mittels *Monomethylaminpyridinlösung*, rote Krystalle, l. in konz. Schwefelsäure schwach gelblich; Zusatz von Borsäure erzeugt eine intensiv gelbgrüne Fluorescenz. Die Sulfosäure dieses Prod. färbt ungebeizte Wolle in schön roten Tönen an. — Das nach Beispiel 4 des Pat. 192 201 erhaltliche Kondensationsprod.



wird nun auch erhalten, entweder durch Erhitzen von *p*-Methoxyanthrapyridon mit *p*-Toluidin und Eingießen in Salzsäure oder durch Erwärmen von *p*-Bromanthrapyridon mit *p*-Toluidin und Natriumacetat und Eingießen in Salzsäure. Seine Sulfosäure färbt Wolle in violettroten Nuancen von großer Lichtechtheit. Sie besitzt außerdem ein sehr gutes Egalisierungsvermögen. — Das aus *Acetyl-1-amino-2,4-dibromanthrachinon* durch Behandeln mit alkal. Kondensationsmitteln erhaltliche Anthrapyridon gibt beim Erhitzen mit *p*-Toluidin auf 150°, Eingießen in Salzsäure und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ein in schönen Krystallen sich ausscheidendes, in konz. Schwefelsäure und in organischen Lösungsmitteln rot l. Prod., dessen Sulfosäure ungebeizte Wolle in roten Tönen anfärbt. — Das nach dem Verf. des Pat. 192 201 aus 1-Acetylmethylamino-4-aminoanthrachinon erhaltliche Aminoanthrapyridon wird nun auch erhalten durch Erhitzen von Bromanthrapyridon mit Ammoniak auf 150° im Autoklaven, aus Nitrobenzol grün schimmernde Blättchen, Lsg. in Pyridin orangerot mit grünlicher Fluorescenz, Lsg. in konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure gelb mit intensiv grüner Fluorescenz. — Durch Erhitzen von *p*-Bromanthrapyridon in wss. Anschlammung mit *p*-toluidinsaurem Natrium und in Ggw. von Kupfersulfat im Autoklaven auf 180° erhält man direkt einen wasserlöslichen mit dem in Pat. 192 201, Beispiel 4, beschriebenen übereinstimmenden Farbstoff.

Kl. 22b. Nr. 201905 vom 1/11. 1907. [22/9. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe*. In der einfachen Weise der Patt. 94 396 und 125 666 (vgl. C. 98. I. 543 und 1901. II. 1190) gelingt es nicht Arylidgruppen in den durch Reduktion des 4-Nitrochryszindimethyläthers des Pat. 193 104 (vgl. C. 1908. I. 428) erhaltlichen 4-Aminochryszindimethyläther einzuführen. Dagegen gelangt man zu den blauen 1-Arylido-4-amino-8-methoxyanthrachinonen, z. B. den 1-*p*-Toluido-4-amino-8-methoxyanthrachinon (dunkelvioletten Flocken, aus Chlorbenzol kupferglänzende Blättchen, F. 226°, Lsg. in konz. Schwefelsäure grünblau, wird durch Borsäure ebenso wenig verändert wie die alkoh. Lsg. auf Zusatz von Alkali), wenn man 4-Nitrochryszindimethyläther zugleich mit aromatischen Aminen, z. B. Toluidin und Anilin, und mit Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür, in Gegenwart oder Abwesenheit von einem indifferenten Lösungsmittel erhitzt. Hierbei wird die Nitrogruppe reduziert und das in 1-Stellung befindliche Methoxyl durch einen Arylidorest ersetzt; die in 8-Stellung befindliche Methoxylgruppe bleibt aber vollkommen unverändert. Die Rk. geht auch dann nicht weiter, wenn sie in Ggw. eines Kondensationsmittels, wie z. B. Borsäure, stattfindet.

Die 1-Arylido-4-amino-8-methoxyanthrachinone geben beim Behandeln mit sulfierenden Mitteln *Sulfosäuren*, die wertvolle blaue Farbstoffe u. je nach dem die Sulfierung in Ggw. oder Abwesenheit von Borsäure geschieht, verschieden sind; so ist die Lsg. der ohne Borsäure erhaltenen Sulfosäure in konz. Schwefelsäure blau und wird durch Borsäurezusatz nicht verändert, während die ent-

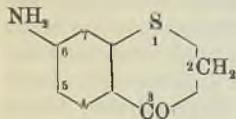
sprechende Lsg. der in Ggw. von Borsäure erhaltenen Sulfosäure grün ist u. durch Borsäure blau wird.

Kl. 22c. Nr. 201906 vom 5/6. 1907. [22/9. 1908].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., Verfahren zur Darstellung von Gallocyaninfarbstoffen. Die bisher aus aromatischen Dialkylaminen in der üblichen Weise erhaltenen Gallocyanine sind sämtlich violettblaue bis blaue Farbstoffe; viel röttere, d. h. rein violette Farbstoffe dieser Gruppe werden nun erhalten, wenn anstatt der *Dialkyl-, Monoalkylamine* verwendet werden. Danach besteht das neue Verf. darin, daß man *Nitrosomonoalkylarylamine* wie *Nitrosomonomethylanilin* oder *Nitrosomonoäthylanilin* oder *Nitrosomonomethyl-o-toluidin* oder *Nitrosomonoäthyltoluidin* bezw. die besprechenden *Monoalkylaminoazokohlenwasserstoffe* mit *Gallussäure*, *Gallussäuremethylester*, *Gallaminsäure*, *Gallaninid*, *Gallonaphthaliden* oder *Katechin* in geeigneten Medien kondensiert. Außer durch die Nuance unterscheiden sich diese neuen Gallocyanine von den bisher bekannten noch dadurch, daß sie in Nitrosaminderivate übergeführt werden können, während die bis heute bekannten Gallocyanine keine solchen Derivate liefern.

Kl. 22e. Nr. 201837 vom 21/4. 1907. [21/9. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich die im Arylrest durch die Aminogruppe substituierten *3-Oxy-(1-thionaphthene*, bezw. deren *Carbonsäuren*, welche aus den Aminosubstitutionsprodd. der *Arylthioglykolo-carbonsäuren* durch Kondensation mit Alkalihydraten erhältlich sind, mit *Isatin* zu neuen Küpenfarbstoffen kondensieren lassen. So liefert z. B. das leicht zugängliche *6-Amino-3-oxyl-(1-thionaphthen* (vgl. nebenstehende Formel), bezw. die entsprechenden Carbonsäuren beim Erhitzen mit *Isatin* in *Et.-Lsg.* einen Küpenfarbstoff, welcher Wolle in leuchtend gelborangefarbenen Tönen, Baumwolle dagegen merklich schwächer, in rötlichbräunlichen Tönen anfärbt. Das *5-Amino-3-oxyl-(1-thionaphthen*, bezw. dessen Carbonsäure liefert mit *Isatin* hingegen einen Küpenfarbstoff, welcher auf Wolle in rötlichgrauen Tönen färbt. An Stelle der genannten Oxythionaphthene lassen sich auch deren *Acidylderivate* verwenden.



Kl. 23a. Nr. 202254 vom 21/9. 1907. [26/9. 1908].

Otto Paul Pellnitz, Hamburg, Verfahren zur Herstellung eines terpeninöartigen Harzdestillationsproduktes aus Kienöl. Zwecks Herat. eines terpeninöartigen Harzdestillationsprod. aus Kienöl durch einen dem natürlichen Verharzungsvorgange analogen Prozeß wird nun gereinigtes *Kienöl* nach Zusatz von ungefähr 1% *Essig- oder Harzsäure* durch Behandlung mittels feuchten *Ozons* oder feuchter *ozonhaltiger Luft* unter Druck verharzt u. nach Zusatz von gebranntem Kalk mit Wasserdampf destilliert. Dabei hat sich gezeigt, daß die Kienöle bei Einw. der bekannten Oxydationsmittel nur langsam, jedoch mit Harzsäuren angesäuert bedeutend schneller verharzen. Die so gewonnenen Öle gleichen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dem aus dem Fichtenharz direkt gewonnenen Terpeninöl, und zwar haben die durch Holzdestillation einer bestimmten Baumart gewonnenen Kienöle, welche nach diesem Verf. verharzt sind, dieselben Eigenschaften wie die aus derselben Baumart gewonnenen Harzterpeninöle; z. B. gleichen die aus dem Holz oder den Wurzeln von *Pinus palustris* durch trockene Dest. gewonnenen und nach diesem Verfahren verharzten Kienöle vollkommen dem aus dem Harz desselben Baumes destillierten Terpeninöl.

Kl. 29^b. Nr. 201910 vom 19/2. 1907. [23/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 196730 vom 11/4. 1906; vgl. C. 1908. I. 1349.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Cellulosederivate und deren Lösungen*. Diese Neuerung in dem Verf. des Hauptpat. be- ruht auf der überraschenden Beobachtung, daß auch *Nitrate* geeignet sind, die schädliche Nachwirkung der Schwefelsäure und anderer bei der Darst. der Acetyl- cellulose benutzter Kontaktsubstanzen zu verhindern und daß die hierbei frei- werdende Salpetersäure nicht allein keinen schädlichen Einfluß auf die Haltbarkeit der Lsgg. und die Elastizität der daraus erhaltlichen Prodd. ausübt, sondern sogar infolge ihrer bleichenden Wirkg. das Aussehen dieses Prod. verbessert und ihren Wert erhöht. Dabei wird ein Teil der Salpetersäure verbraucht, während der etwa noch vorhandene Rest der S. nitrierend auf die Acetylcellulose einwirkt (vergl. HÄUSSERMANN, C. 1905. II. 760) u. so unschädlich gemacht wird. Die auf diese Weise gewonnenen Lsgg. bleiben monatelang unverändert und eignen sich gut zur unmittelbaren Verarbeitung auf Fäden, Films, Celluloidmassen u. dgl.

Kl. 29^b. Nr. 202265 vom 1/10. 1905. [26/9. 1908].

André Helbronner und **Ernest Vallée**, Paris, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Fasern, Platten, Formstücke, plastischer Gegenstände, Überzüge und dergleichen aus Lösungen mit Alkalien nach dem Verfahren des Patents 197250 behandelten Osseins*. Die nach dem Verf. des Pat. 197250 (vgl. C. 1908. I. 1594) erhaltenen Lsgg. werden nun dadurch zur Herst. künstlicher Fasern, Platten, Formstücke plastischer Gegenstände, Überzüge u. dgl. verwendbar gemacht, daß man sie aus- fällt oder zum Gerinnen bringt. Dies kann nun durch *neutrale oder saure Metall- salze*, wie *Ammoniumsulfat, Chlorzink, Kupfervitriol*, die *alkal. Persulfate*, mit *Gerbsäure* oder *Oxalsäure versetztes Chlornatrium, Alkohol, Aceton, Gerbsäure* etc. geschehen, wobei diese Stoffe entweder einzeln oder im Gemisch miteinander Ver- wendung finden können. Auf diese Weise kann man beispielsweise künstliche Fasern oder Fäden dadurch erhalten, daß man die zu koagulierenden Lsgg. durch Zieheisen, Spritzdrüsen oder dergleichen hindurch in die Fällflüssigkeit eintreten läßt. Auch lassen sich unter Benutzung des Verf. außer den genannten Gegenständen, Träger für photographische Emulsionen etc. herstellen.

Kl. 80^h. Nr. 199200 vom 2/5. 1907. [12/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193883 vom 30/8. 1906; vgl. C. 1908. I. 1119 u. nachfolgend.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung einer fett- artigen Substanz aus Bakterienleibern*. Diesem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß nicht nur die im Hauptpat. und nachfolgenden Zusatzpat. genannten eigent- lichen Fettextraktionsmittel zur Extraktion der Bakterienleiber geeignet sind, sondern daß hierzu mit gleichem Erfolge andere Fettlösungsmittel wie *Benzaldehyd, Zimt- aldehyd, Benzoylchlorid* u. dgl. benutzt werden können; Hauptsache bleibt, daß das durch Extraktion gewonnene Prod. durch Krystallisation gereinigt werden kann.

Kl. 30^h. Nr. 201989 vom 30/8. 1906. [1/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193883 vom 30/8. 1906; vgl. C. 1908. I. 1119.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung einer neuen, therapeutisch wirksamen, fettartigen Substanz*. In Abänderung des Verf. des Haupt- patents werden nun an Stelle der dort verwendeten Bakterienleiber der Streptothrix leproides hier die Leiber anderer säurefester Bakterien, von denen gefunden wurde, daß auch in ihnen eine Substanz mit ähnlichen Wirkg. enthalten ist, in an sich bekannter Weise mit einem Fettextraktionsmittel erschöpft, worauf der nach dem

Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand aus Alkohol und Aceton umgelöst wird. Allerdings wird auf diesem Wege eine völlige Reindarst. der fettartigen Substanz insofern nicht erzielt, als ihr auch noch eine andere Verb., voraussichtlich ein höherer Fettkohl, in größerer oder geringerer Menge beigemischt bleibt. Immerhin ist die Substanz genügend rein, um in der Prophylaxe und Therapie verschiedener Krankheitsformen, z. B. Tuberkulose, verwendet zu werden. Die nach vorliegendem Verf. aus den *Tuberkelbacillen* erhaltene Substanz besitzt eine kristallinische Struktur, nahezu konstanten F., ist im Gegensatz zu den von RUPPEL untersuchten, in A. wl. Extraktstoffen leicht verseifbar, ergibt gleichbleibende Verseifungsprodd., ist nach ZIEHL unfärbbar und besitzt eine bedeutende therapeutische Wirkg.

KL. 39b. Nr. 201966 vom 24/2. 1907. [22/9. 1908].

Chemische Fabrik Liegnitz Meusel & Co., Liegnitz, Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus trocknenden, fetten Ölen, besonders Leinöl. Die Herst. dieser plastischen Massen, welche bisher durch längerer Erhitzen der trocknenden, fetten Öle auf sehr hohe Temp. (300°) und darauffolgende mehrstündige Behandlung mit verd. Salpetersäure geschah, ist mit Übelständen verbunden. Eine feste, wachs- oder kautschukartige M. wird nun aus trocknenden, fetten Ölen bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum in wenigen Stunden und bei erheblich niederen Temp. (110—120°) gewonnen, wenn man die Erhitzung des Öles, z. B. des *Leinöls*, unter Zusatz von gepulvertem *Magnesium* oder von *Ferrum hydrogenio reductum* ausführt. Das so erhaltene, in Bzl., Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff etc., weniger in Bzn. L., in A. oder W. unl. Prod. (F. etwa 110°) ist gegen SS. und Laugen auch in der Wärme ziemlich beständig. Es läßt sich durch Schwefel und Goldschwefel härten. Nach Beimischen von *Speckstein*, *Anthracen* oder *Anthrachinon* fühlt sich das Prod. wie Kautschuk an und hat mattes Ansehen. Dasselbe soll als *Isolierstoff*, als *Kautschuk-* und *Guttaperchaersatz* u. a. bei der *Kabel-fabrikation*, der Herst. von *Linoleumprodukten*, *wasserdichten Geweben*, als *Unterlage für Lacke und Kitt*e etc. Verwendung finden. Ähnliche Veränderung wie Leinöl erfährt *Mohnöl*, *Woodoil*, *Cottonoil*, *Hanföl* und *Firnis* durch Einw. von Magnesium oder Eisen. Auch bei vorheriger Schwefelung der Öle erhält man sehr elastische Prodd., welche schmelzbar sind und nach dem Erkalten sofort wieder fest werden, ohne schmierige Beschaffenheit zu zeigen. Andere Metalle lassen sich nicht mit gleichem Erfolge benutzen, da man entweder, wie z. B. bei Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Mangan, eine so hohe Temp. anwenden muß, daß weitgehende Zersetzungserscheinungen eintreten, oder, wie z. B. bei Natrium, ein seifiges, schmieriges Prod. erhält, das nicht brauchbar ist.

KL. 39b. Nr. 202129 vom 11/10. 1906. [22/9. 1908].

N. Reif und H. Gonnermann, Hannover, Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Dieses Verf. zur Herst. plastischer MM. aus Faserstoffen aller Art unter gleichzeitiger Verwendung von Ölen, Teeren, Fetten und Gemengen derselben mit Harzen, sowie von Chlorschwefel u. Neutralisationsmitteln, wird in der Weise ausgeführt, daß die mit einem Neutralisationsmittel, z. B. Ammoniak, Soda, Kalk etc., imprägnierten oder bestäubten Faserstoffe, wie Torf, Holz, Kork, Papier, Cellulose, Abfälle der Textilindustrie etc., in einem App. freischwebend u. kontinuierlich fortschreitend mit den fein zerstäubten Bindemitteln und mit zerstäubtem *Chlorschwefel* in Berührung gebracht werden. Dadurch, daß der Chlorschwefel mit dem Bindemittel zugleich, und sich mit diesem mischend, auf die Faser gelangt, tritt unter B. eines gummi-, bezw. asphaltartigen Überzuges vollständige Vulkanisation ein. Ferner soll eine Schädigung des Faserstoffes durch die auftretende Salzsäure ver-

hindert und es sollen MM. von homogener, filziger Beschaffenheit erhalten werden, die in geheizten Walzwerken, Schlauchmaschinen etc. verarbeitet und nach Bedarf in diesen Maschinen noch weiter vulkanisiert werden können.

Kl. 39b. Nr. 202130 vom 11/11. 1906. [25/9. 1908].

German Koeber, Harburg a. E., und **Victor Scholz**, Hamburg, *Verfahren zur Abscheidung des dem vulkanisierten Kautschuk mechanisch beigemengten Schwefels*. Zur Abscheidung des mechanisch beigemengten Schwefels wird der fein zerkleinerte Kautschuk in einem besonderen Autoklaven mit solchen Fl. (Schwefelkohlenstoff, Benzol u. dgl.) unter Druck erwärmt, welche ein erhebliches Lösungsvermögen sowohl für den Gummi, wie für den Schwefel besitzen. Die Lsg. erfolgt erst bei einer gewissen kritischen Temp., welche von 100° nicht weit entfernt liegt. Bei Temp. von ungefähr 130° geht die Lsg. des Weichgummis leicht und anstandslos vor sich und ergibt nach dem mechanischen Ausscheiden der beigemengten Belastungstoffe klare, blanke, vollkommen durchsichtige Lsgg. Die Abscheidung des mechanisch beigemengten Schwefels aus diesen Lsgg. erfolgt nun durch Zusatz solcher Lösungsmittel, wie beispielsweise Äther, die auf den Kautschuk lösend, auf den Schwefel aber fällend wirken. Zweckmäßig verfährt man dabei in der Weise, daß das Lösemittel (Schwefelkohlenstoff etc.) bis etwa zur breiigen Konsistenz der Lösung abgetrieben und der Rückstand nunmehr in Ä. aufgelöst wird, wobei der Schwefel ungelöst bleibt u. durch Absetzen o. dgl. entfernt werden kann.

Kl. 39b. Nr. 202133 vom 14/5. 1907. [23/9. 1908].

Johannes Stocker und **Feodor Lehmann**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer celluloidähnlichen Masse*. Zur Herst. einer celluloidähnlichen M. werden *Agar-Agar*, *Seetang* oder andere *Meeresalgen* in kochendem W. aufgelöst, bezw. mit diesem extrahiert, worauf der nach dem Verdunsten des W. zurückbleibenden Gallerte *Zeresin*, *Stearin*, *Bienen- oder japanisches Wachs*, *venetianisches Terpentın*, *Ricinus- oder Mohnöl* u. in k. W. aufgeschlämmte *Stärke* unter Erhitzen u. Rühren zugesetzt werden. Nach Vereinigung dieser Bestandteile werden aus der breiartigen M. Platten, Röhren, Stäbe etc. geformt, oder man bringt die M. zunächst zum Erstarren und schneidet von dem Block die gewünschten Platten und Stäbe. Die so hergestellten Gegenstände werden in einem Trockenraum bei 30° getrocknet. Nach dem Trockenprozeß wird die auf Platten verarbeitete M. zwischen polierten Blechen warm gepreßt, um ihr Glanz zu verleihen. Das neue Prod. läßt sich in derselben Weise verarbeiten wie das Celluloid. Diesem gegenüber zeigt es den Vorteil, daß es nicht feuergefährlich ist.

Kl. 80b. Nr. 201987 vom 4/8. 1906. [25/9. 1908].

Gustav Keppeler, Darmstadt und **Albert Spangenberg**, Merzig, Saar, *Herstellung gießbarer Massen aus einem an sich nicht für das Gießverfahren geeigneten Ton oder Kaolin*. Zwecks Herst. gießbarer MM. aus einem an sich nicht für das Gießverf. geeigneten Ton oder Kaolin oder aus einer Mischung von solchem Ton oder Kaolin mit *Magermitteln* werden nun der M. neben dem bekannten Alkalizusatz *humose Substanzen* (wie *Kasseler Braun*, *Torf*, *Braunkohle*) hinzugefügt. Setzt man z. B. einem Ton, Kaolin oder einer ton- oder kaolinhaltigen M. in geeigneter Menge derartige Substanzen zu, so zeigt sich, daß bei entsprechendem Alkalizusatz eine bedeutend geringere Flüssigkeitsmenge hinreicht, um eine gießbare M. daraus herzustellen.