

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 18.

4. November.

Apparate.

Arthur Edwin Hill, *Ein Hahn mit capillarem Verbindungsrohr für Gasbüretten.* Die in Fig. 46 wiedergegebene Vorrichtung ist mit der Meßbürette *B* fest verbunden. Nach Anschluß einer HEMPELSchen Pipette an das capillare Verbindungsrohr mittels Gummischlauch wird durch Drehung von *C* eine Kommunikation der Pipette mit der Luft hergestellt, worauf man durch Ansaugen bei *E* die Absorptionsflüssigkeit bis zum Hahn steigen läßt, durch dessen weitere Drehung nun die Pipette mit der Bürette verbunden wird. Die Erweiterung *D* verhindert das Überfließen von Tropfen der Absorptionsflüssigkeit in die Bürette beim Zurückbringen des Gases. (Proceedings Chem. Soc. 24. 95—96. 29/4.)

FRANZ.

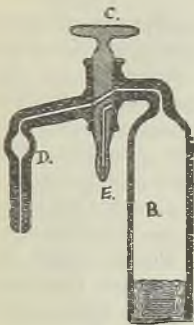


Fig. 46.

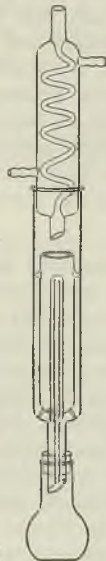


Fig. 47.

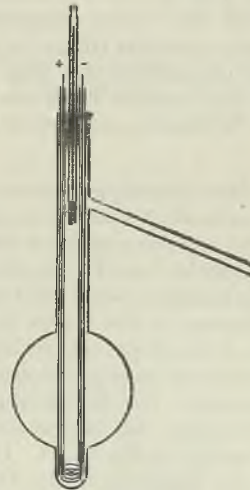


Fig. 48.

Wilhelm Kulka, *Ein Heißätherextraktionsapparat.* Der App. ist aus der nebenstehenden Fig. 47 in seiner Anordnung verständlich. Er wird geliefert von der Firma PAUL HAAK, Wien IX, Garelligasse. (Biochem. Ztschr. 13. 134—37. 7/9. [9/8.] Wien. Lab. f. med. Chem. der Univ.)

RONA.

Theodore W. Richards und J. Howard Mathews, *Über die Anwendung des elektrischen Heizens bei der fraktionierten Destillation.* Vgl. haben beobachtet, XII. 2.

daß organische Fl. bei viel konstanterer Temp. sieden, wenn sie elektrisch geheizt werden, als wenn das Erhitzen mit einem Bunsenbrenner geschieht, wahrscheinlich weil die Fl. in ersterem Falle weniger stark überhitzt wird. Besonders vorteilhaft ist die elektrische Erhitzung im Innern der Flüssigkeit und Vf. empfehlen diese Art der Erwärmung speziell für fraktionierte Destillationen. Es ist praktisch, einen Kochkolben zu verwenden, der am Boden etwas ausgeblasen ist (vgl. Fig. 48) und in die entstehende Vertiefung einen Heizdraht (etwa eine Spule aus 40 cm Platindraht von einem Widerstand von 0,7 Ohm) zu bringen, der mittels isolierter, starker Kupferdrähte mit einer Stromquelle für etwa 10—15 Ampère in Verbindung steht. Da sich an dem Draht ständig kleine Dampfblasen bilden, ist alles Stoßen der sd. Fl. vermieden, und es läßt sich z. B. sogar konz. Schwefelsäure im Vakuum in solchen Kolben ruhig und gleichmäßig destillieren. Auch für leicht entflammare Fl. läßt sich diese Methode naturgemäß mit Vorteil verwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1282—84. Aug. [21/5.] HARVARD-Coll. Chem. Lab.) BRILL.

A. Kühn, *Über Hautrisse und Sprünge an Thermometern*. Die besonders bei Stabthermometern aus Jenaer Glas bei billigen wie auch bei feinen Instrumenten häufig auftretenden Sprünge und Risse sind zumeist der unzumutbaren Behandlung im Gebrauche und der Empfindlichkeit des Jenaer Thermometerglases zuzuschreiben. Das Thermometer soll wenn möglich gleichzeitig mit der Substanz erhitzt werden. Andernfalls ist es bei Messung einer hohen Temp. erst mehrmals kurz einzutauchen und schnell wieder herauszuziehen. Nach dem Gebrauch in hohen Temp. ist es bis zur völligen Abkühlung frei aufzuhängen und jede Berührung mit einem Gegenstand oder Zugluft zu vermeiden. Bei der Aufbewahrung ist Anschrammen oder Kratzen mit harten Gegenständen, auch Scheuern mit Glas zu vermeiden. Die Ursache verletzter Gläser ist meist leicht zu beurteilen. — Jenaer Glas ist empfindlicher als gewöhnliches Glas. — Der Hauptgrundsatz ist: Je nach Bedarf langsam oder sehr langsam anwärmen und noch langsamer abkühlen. (Chem.-Ztg. **32**, 985. 7/10. Glasinstrumentenfabrik Dr. SIEBERT & KÜHN, Kassel.) BLOCH.

Otto Scheuer, *Apparate zur Bestimmung des Gefrierpunktes von Mischungen*. Vf. beschreibt 2 Modifikationen der App. von BECKMANN zur Best. des Gefrierpunktes, welche sehr lang gehalten sind, um möglichst zu verhüten, daß durch den Rührer hochgeschleuderte Fl. in die Führungen für den Rührer und die zur Einführung der Substanzen dienenden Ansätze gerät. Um mit kleinen Substanzmengen arbeiten zu können, ist der für die Fl. bestimmte Teil des Gefrierrohres verengert. Bei der einen Form wird ein vertikaler Ringrührer, bei der anderen ein konzentrischer Thermometerrührer, an dessen Kugel Pt-Schaukeln angebracht sind, mit Hg-Dichtung verwendet. Zur Einführung leicht beweglicher Fl. wird ein Capillarrohr eingeschmolzen, auf welches eine mit Hähnen verschließbare Pipette mittels Schliß aufgesetzt werden kann. Interessenten müssen auf die eingehende Beschreibung und die Abbildungen des Originals verwiesen werden. (Journ. de Chim. physique **6**, 620—24. 26/9. [Juli] Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Fr. Reinitzer, *Zur Geschichte der flüssigen Krystalle*. (Vgl. LEHMANN, Ann. der Physik [4] **25**, 852; C. 1908. I. 1962.) Vf. weist an der Hand eines seinerzeit mit LEHMANN geführten Briefwechsels nach, daß seine Beobachtungen eine wesentliche Rolle bei der Entdeckung der flüssigen Krystalle durch LEHMANN gespielt

haben. (Ann. der Physik [4] 27. 213—24. 25/9. [9/7.] Graz. Botan. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

G. Quincke, *Flüssige Krystalle, Myelinformen und künstliche Zellen mit flüssigkrystallinischen Wänden*. Polemik und Prioritätsreklamation gegen O. LEHMANN (vgl. S. 3 u. 279). Bei gefrierendem W. ordnen sich die Kryställchen nicht immer mit der optischen Achse senkrecht zur Wasseroberfläche. Der Vf. leugnet die Existenz fl. Krystalle nicht, nur hält er Myelinformen und ähnliche Gebilde nicht für fl. Krystalle mit einer besonderen Gestaltungskraft. Myelinformen haben vorübergehende Doppelbrechung wie gequollene oder geschrumpfte Leimgallerte. LEHMANNs Erklärungen sind zum Teil mit den Tatsachen nicht vereinbar. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 615—18. 15/9. [26/8.] Heidelberg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Frederick H. Getman, *Viscosität und Ionenvolumen* (cf. Journ. de Chim. physique 4. 386; 5. 344; C. 1906. II. 1813; 1907. II. 1051; ferner S. 923). Tabellarische Zusammenstellungen des Vfs. bestätigen für *Lösungen von Chloriden und Nitraten* den von JONES und VEAZEY (Amer. Chem. Journ. 37. 405; C. 1907. II. 7) angenommenen *Einfluß des Kationenvolumens auf die Viscosität der Lösungen*. Die Salze von Mg, Zn, Cd zeigen Ausnahmen infolge Hydrolyse und schwacher elektrolytischer Dissoziation. Die nicht dissoziierten Moleküle vermehren die Viscosität. — Das *Ionenvolumen von NH_4* berechnet Vf. aus der Proportionalität zwischen Atomvolumen der Metalle u. Viscosität in Lsg. zu 58. — Eine Beziehung zwischen der Viscosität und der Summe der Ionen- und Molekularvolumina in Lsg. ist nicht zu bemerken. (Journ. de Chim. physique 6. 577—83. 26/9. [16/1] New-York. Columbia-Univ.) GROSCHUFF.

A. Lottermoser, *Über Kolloide*. Ausführliches Sammelreferat über die wichtigsten neueren Arbeiten über Kolloidchemie. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 634—51. 18/9.) SACKUR.

J. Reissig, *Ultramikroskopische Beobachtungen*. Nach PAAL bilden die Schwermetalle mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium Adsorptionsverb., die durch SS. zwar gefällig, durch Alkali aber zu kolloidalen Lsgg. gelöst werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2206; C. 1902. II. 252). Der Vf. untersucht die Teilchengröße solcher kolloidaler Lsgg. mit Hilfe des Ultramikroskops durch Zählung der in einem bestimmten Gesichtsfelde sichtbaren Teilchen. Die Unters. erstreckte sich auf *kolloidale Lsgg. von Tellur, Selen, Silber, rotes und blaues Gold*. Die Zahl der Teilchen ist nicht dem Gehalt an gelöster Substanz proportional, sondern sie ist in verd. Lsgg. relativ größer, da erst in diesen alle Teilchen sichtbar werden. Dagegen wächst die Zahl der sichtbaren Teilchen proportional mit der Intensität der Lichtquelle. Die Größe der Teilchen schwankt bei den einzelnen Lsgg. ziemlich stark.

Im 2. Teil der Arbeit wird die Ausflockungsgeschwindigkeit von kolloidalem Gold verfolgt, und zwar durch Beobachtung der Teilchenzahl zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusatz von Salzsäure. Rote Goldlsgg. enthalten auch Amikronen, daher nimmt ihre Teilchenzahl nach dem Zusatz der Salzsäure zunächst zu u. dann ab. Bei blauen Lsgg. nimmt sie dagegen von Anfang an ab. Beim Zusatz geringer HCl-Mengen nimmt die Stabilität der Lsgg. zunächst zu, um nach Durchlaufen eines Maximums abzunehmen. Durch elektrische Verss. wurde festgestellt, daß die kolloidalen Teilchen bei der HCl-Konzentration, bei der ihre Stabilität am größten ist, keine elektrische Ladung gegen die Lsg. besitzen, daß sie in verdünnterer S. negativ, in konzentrierterer positiv geladen sind. Auch Leitungswasser besitzt ein

gewisses Ausflockungsvermögen. (Ann. der Physik [4] **27**. 186—212. 25/9. [27/7.] Erlangen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. Gerland, *Elektrotechnik*. Bericht über Neuerungen. (Chem.-Ztg. **32**. 978—80. 7/10. 994—95. 10/10. 1006—8. 14/10.) BLOCH.

Walter Ritz, *Kritische Untersuchungen über die elektrodynamischen Theorien von Cl. Maxwell und H. A. Lorentz*. Interessenten seien auf die vorwiegend mathematische Arbeit hingewiesen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 209—36. 15/9. [Juli.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf Buer, *Zur Passivität des Platins*. (Vgl. S. 133.) In Bestätigung einer früher angestellten Theorie über die Oxydierbarkeit des Platins findet der Vf., daß eine *Platinanode* bei der *Elektrolyse* einen merklichen Gewichtsverlust erleidet, wenn sie abwechselnd in verd. (6%ige) und konz. (50%ige) Schwefelsäure taucht. Das in der verd. S. gebildete Oxyd löst sich in der konz. auf; daher erhält die Kathode in der konz. S. einen entsprechenden Gewichtszuwachs. Falls sich in der konz. S. ebenfalls ein Oxyd bildet, wofür einige Anhaltspunkte vorliegen, so muß dieses andere Eigenschaften haben wie das in der verd. S. entstehende. Das in der letzteren gebildete gelbe Oxyd geht beim Erhitzen in eine blauschwarze Verb. über und verschwindet dann. Wahrscheinlich bildet sich intermediär ein Oxydul (vgl. WÖHLER, Chem.-Ztg. **31**. 786). (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 633—34. 18/9. [20/8.] Göttingen. Inst. für physikalische Chemie.) SACKUR.

Léon Schames, *Über die Abhängigkeit der Permeabilität des Eisens von der Frequenz bei Magnetisierung durch ungedämpfte Schwingungen*. Der effektive Mittelwert der Permeabilität des Eisens nimmt bei wachsender Frequenz von ungedämpften magnetisierenden Schwingungen, wie sie nach der Methode von POULSEN erzeugt werden, bis zu einer Frequenz von 10 000 sehr rasch und bei steigender Wechszahl langsam ab. Es scheint, daß die Permeabilität des Eisens im schnellen Wechselfeld nicht genügend Zeit findet, den Endwert zu erreichen, der ihr bei Gleichstrom oder langsamem Wechselstrom zukommt. (Ann. der Physik [4] **27**. 64—82. 25/9. [22/6.] Elektrotechn. Inst. d. Physik. Vereins Frankfurt a. M.) SACKUR.

Felix Jentzsch, *Über die Elektronenemission glühender Metalloxyde*. Ein Platindraht wurde mehrfach mit der Lsg. des Nitrats des zu untersuchenden Metalloxyds bestrichen und wiederholt ausgeglüht. Dann wurde er im Vakuum in die Achse eines Messingzylinders gestellt und durch einen elektrischen Strom erhitzt. Die Temp. des Drahtes wurde aus seinem Widerstande berechnet. Der Sättigungsstrom, der bei wachsender Spannung zwischen dem Draht und dem Zylinder übergeht, ist ein Maß für die vom Oxyd ausgesendeten negativen Elektronen. Wie schon RICHARDSON gefunden hat (Phil. Trans. **201**. 516. 1908), wächst der Strom mit steigender Temperatur nach einer Formel $J = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{\frac{-B}{T}}$, doch kann dieselbe auch durch andere Annahmen, als die von RICHARDSON entwickelten, erklärt werden. Es wurde die Elektronenabgabe von 20 Metalloxyden bestimmt, nämlich von Oxyden der Erdalkalien, der seltenen Erden und von Schwermetallen. Die Größe der Konstanten B ordnet sich bei den verschiedenen Metallen so, daß sie längs der Spannungsreihe abnimmt und bei Cu am kleinsten ist. Nur die magnetischen Metalle bilden eine Ausnahme, da sie verhältnismäßig großes B besitzen.

Aus theoretischen Erwägungen wird geschlossen, daß die zum Austritt eines

Elektrons erforderliche Arbeit nur an der Oberfläche geleistet wird, und daß die elektropositiven Stoffe mehr freie negative Elektronen besitzen als die elektro-negativen. Die Energie der Elektronenemission steigt mit der Temp. viel schneller als die Strahlungsenergie des schwarzen Körpers, so daß sie diese schon bei 2000° C. bedeutend übertreffen würde. Bei sehr hohen Temperaturen ist also der Energie-verlust eines Körpers abhängig von dem Vorzeichen seiner elektrischen Ladung. (Ann. der Physik [4] 27. 129—56. 25/9. [28/7.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Wehnelt und F. Jentsch, *Über die bei der Elektronenemission glühender Körper auftretenden Temperaturänderungen*. Vgl. auch vorstehendes Ref. Emittiert ein glühender Leiter Elektronen, so verliert er dabei eine gewisse, berechenbare Energie; er muß sich abkühlen, wenn er plötzlich in ein elektrisches Feld gebracht wird, das die sonst in seiner Umgebung aufgehäuften Elektronen entfernt. Selbst bei den geringsten, heute erreichbaren Drucken vermögen bewegte Elektronen die Gasreste noch zu ionisieren, so daß man es bei den sogenannten Sättigungsstromkurven an glühenden Elektroden stets mit der gemischt unselbständigen Strömung zu tun hat. Sehr genaue Messungen zeigen, daß einem glühenden, mit CaO überzogenen Pt-Draht durch die Elektronenemission bei niederem Potential Energie entzogen wird, während bei höheren Potentialen die durch Stoßionisation erzeugten positiven Ionen (die direkt nachgewiesen werden) an den Draht Energie abgeben. Die vom Draht abgegebene Energie ist von der geforderten Größenordnung. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 605—14. 15/9. [Juli.] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Carl Neuberg, *Chemische Umwandlungen durch Strahlenarten. 1. Mitteilung. Katalytische Reaktionen des Sonnenlichtes*. Vf. gibt in der vorliegenden Mitteilung zunächst eine Übersicht über die Veränderungen, die Vf. an einer großen Reihe von Verb. im Sonnenlichte bei Ggw. von *Uranylverb.* (Uranylsulfat, -acetat, -nitrat etc. oder eine Lsg. von Uranoxyd) bei einer Temp. zwischen 12 u. 27° beobachtet hat. Die Verss. wurden in 1—5%ig., wss. Lsgg. (mit $\frac{1}{3}$ —1% Uransalz) angestellt. Je nach der Intensität der Sonnenstrahlung und dem individuellen Verhalten der Substanz kann man in den belichteten uransalzhaltigen Proben in wenigen Minuten oder einigen Stunden den Eintritt beträchtlicher Veränderungen feststellen; diese (im großen und ganzen ein Oxydationsvorgang) können recht verschieden sein: 1. *Alkohole* werden zu Aldehyden. 2. *Polyalkohole* werden zu Oxyaldehyden und Oxyketonen. 3. *Säuren* werden zu Aldehyd- und Ketoverbb., die teils eine gleiche C-Atomenzahl besitzen, teils C-ärmer als das Ausgangsmaterial sind. 4. *Monosaccharide* werden zum Teil in Ozon verwandelt. 5. *Disaccharide* werden invertiert. 6. *Polysaccharide* werden hydrolysiert. 7. *Glucoside* werden hydrolytisch gespalten. 8. *α -Aminosäuren* und *Oxyaminosäuren* werden unter Lösung von NH_3 in die in ein C-Atom ärmeren Aldehyde umgewandelt. Amino-dicarbon-säuren gehen in Aldehydsäuren über, zum Teil ebenso verhält sich das Glykokoll. 9. *Glyceride (Fette)* werden partiell verseift. 10. Gepaarte Phosphor-säuren (*Glycerinphosphorsäure, Inositphosphorsäure*) zeigten eine Umwandlung, ähnlich derjenigen der zugrundeliegenden organischen Bestandteile. 11. *Peptone* und *Proteine* werden offenbar zunächst teilweise hydrolysiert u. die Aminosäuren dann in Aldehyde, bezw. Aldehydsäuren übergeführt. — Die Unterss. zeigen, daß dem Sonnenlichte in Ggw. eines Katalysators eine ausgesprochene spaltende Wrkg. eigen ist. — Die in Ggw. von Uransalzen bei direkter Sonnenstrahlung, im Dunkeln ausbleibenden, Veränderungen kommen größtenteils auch im diffusen Tageslichte, wenn auch 50—100-mal langsamer, zustande. Über experimentelle Einzelheiten cf. Original. (Biochem. Ztschr. 13. 305—20. 24/9. Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.)

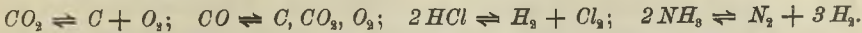
RONA.

Aage A. Meisling, *Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Kolloide*. I. Vf. hat früher mit **H. Ørum** ohne Erfolg versucht, in der vom Sehpurpur befreiten *Netzhaut lichtempfindliche Stoffe* nachzuweisen, indem ein Extrakt der Netzhaut zu Gelatine gefügt, und diese belichtet wurde; Zusatz von Chromaten, Anilinfarben, Chlorophyll sensibilisierte die Gelatine. Vf. hat nun versucht, die Methoden zur *Erkennung schwacher Lichtwirkungen* zu verbessern. — Nach der Reliefmethode wird die geeignet präparierte Gelatine mit einem Negativ bedeckt, durch eine Quecksilber- oder eine BANG-Lampe belichtet und dann mit W. von 20—30° behandelt; die vom Licht veränderten Teile der Gelatine sind unl. und bleiben als Relief stehen. — Wenn das Licht nicht tief genug einwirkt, benutzt Vf. die Übertragungsmethode; das belichtete Gelatinepapier wird in W. von 20° mit geeignet präpariertem Übertragungspapier (im Handel zu haben) verklebt, darauf zunächst 5—10 Min. in eine Presse, dann 10—15 Min. in W. von 30° gebracht; die beiden Papiere lassen sich danach leicht voneinander ablösen, während die vom Licht veränderte Gelatine am Übertragungspapier haften bleibt. — Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß auch nichtsensibilisierte *Gelatine* durch Licht verändert wird. Diese Lichtempfindlichkeit zeigt sich bei Ggw. von Ruß (Kohlepapier) nicht, wird durch Anilinfarben, namentlich Erythrosin, verstärkt. Durch Übertragen verschieden gefärbter Gelatinepapiere auf dasselbe Übertragungspapier lassen sich gefärbte Bilder herstellen. Kohle-, Pigment-, Gummipapier werden durch Erythrosin oder Auramin sensibilisiert u. können zum Kopieren photographischer Negative verwendet werden. Statt der Chromate können in den technischen Reproduktionsverfahren Anilinfarben zum Sensibilisieren verwendet werden. — Nach der Druckerschwärzmethode reibt man das belichtete Gelatinepapier mit einer Lag. von Drucker­schwärze in Bzn., eine Spur Lavendelöl enthaltend, ein, läßt nach dem Trocknen mit der Gelatineseite nach oben auf W. schwimmen, reinigt nach einiger Zeit mit einem Schwamme und reibt mit feuchter Watte ab; die Drucker­schwärze bleibt nur in den vom Licht veränderten Gelatine­teilen zurück. Diese Methode läßt sich ausführen mit Gelatinepapier, welches mit Anilinfarben sensibilisiert wurde. — Die *Chromate* sind nicht selbst lichtempfindlich, aber in Verb. mit Cellulose, Gelatine, Gummi, Eiweißstoffen und allen leicht oxydierbaren Stoffen. — Die Wrkg. des Lichtes auf Gelatine verwertet Vf. für eine Theorie der *mikro­bentötenden Wrkg. des Lichtes*. (Bull. de l'Académie royale des sciences et des lettres de Danemark 1908. Nr. 4. 167—79. 30/9. Sep. vom Vf.) GROSCHUFF.

B. Walter, *Versuche über die Solarisation photographischer Platten*. Über das Verhältnis der Lichtstärken, die auf einer Platte eine eben merkliche u. die maximale Schwärzung hervorrufen, liegen in der Literatur sehr abweichende Angaben vor. Es wird gezeigt, daß Bromsilberplatten verschiedener Herkunft sich selbst bei gleicher Empfindlichkeit hinsichtlich ihrer Solarisierbarkeit stark unterscheiden, und daß ein Zusammenhang zwischen beiden Größen nicht zu bestehen scheint. Die Reihenfolge der Solarisierbarkeit ist für die einzelnen Plattensorten eine andere für gewöhnliches Licht, für Röntgenstrahlen und den Claydeneffekt. Bei normaler Entw. tritt unabhängig von der Natur des Entwicklers die maximale Schwärzung stets bei der gleichen Belichtung ein, während der Betrag der Schwärzung ein sehr verschiedener sein kann. Die Beobachtungen lassen sich am besten erklären, wenn man mit ABNEY zwei verschiedene Zerfallsstufen des Bromsilbers annimmt. (Ann. der Physik [4] 27. 83—99. 25/9. [13/7.] Hamburg. Staatslab.) SACKUR.

Sir William Ramsay, *Die inerten Gase der Atmosphäre und ihre Herleitung aus der Emanation der radioaktiven Körper*. Die Geschichte der Entdeckung der inerten Gase entspricht vollständig dem Referat nach Pharm. Post 41. 371; C.

1908. I. 1913. Von den Emanationen erlaubt nur die Ra-Emanation eine eingehende Unters. Der Vf. hat unter dem Einfluß der Ra-Emanation folgende Rkk., bezw. das Eintreten folgender Gleichgewichte beobachtet:



Möglicherweise entwickeln 94 Tle. Emanation soviel Energie, daß 6 Tle. Helium gebildet werden. Der Vf. hat mehrere Mal 300 g Thoriumnitrat 6 Monate lang im Vakuum aufbewahrt, ohne eine Spur He nachweisen zu können. Da aber die Thorminerale relativ viel He enthalten, ist es trotzdem wahrscheinlich, daß auch die Th-Emanation He gibt. Zersetzt sich die Ra-Emanation in Ggw. von W., so entsteht O_2 , H_2 , He und Ne. Nach einer Schätzung der Intensität der Spektrallinien bildet das Neon etwa $\frac{1}{5}$ der entstehenden inerten Gase; möglicherweise enthält das Gemenge auch Spuren von Krypton.

Im periodischen System fehlen die Glieder einer sechsten Reihe (At.-Gew. 164—182), sowie 4 Glieder zwischen dem Bi u. dem Ra mit den präsumtiven At.-Gew. 212, 215, 218 und 221. Von den fehlenden Elementen müßten zwei (174 u. 218) zur Argongruppe gehören.

Der Vf. hat zusammen mit Moore versucht, aus dem Rückstand von mehr als 100 t flüssiger Luft inaktive hochatomige Gase zu finden. Das Material stammte von dem Sauerstoff-Stickstofftrennungsprozeß nach CLAUDE (den der Vf. genau beschreibt), bei dem sich die schwerflüchtigen Gase im fl. Sauerstoff anreichern, verunreinigt durch etwas PAe., der als Dichtungs- und Schmiermittel fungiert. Bei -185° werden die von O_2 , N_2 , H_2 u. KW-stoffen befreiten Gase fraktioniert, wobei 300 ccm Xenon erhalten werden. Ein Fraktioniersvers. bei -130° zeigte, daß dem He kein fremdes inaktives Gas beigemischt war. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß ein etwaiges noch unbekanntes Gas höchstens zu $\frac{1}{2.500.000.000}$ in der Atmosphäre enthalten sein kann. Trotzdem glaubt der Vf., daß die Gase existieren, aber wegen ihrer Instabilität nicht isoliert werden können, daß sie nämlich in den Emanationen der radioaktiven Elemente vorliegen. Ihre At.-Gew. werden um so größer sein, je kürzer ihre Lebensdauer ist. So dürfte der Radiumemanation mit der relativ langen Halbwertzeit von 3,8 Tagen das At.-Gew. 172 zukommen. Approximative Dichtebest. (aus der Diffusionsgeschwindigkeit) hatten zu einer D. ca. 100, also einem At.-Gew. ca. 200 geführt! Der Thoremation dürfte das At.-Gew. 216, der Aktiniumemanation das At.-Gew. 260 zuzuschreiben sein. Letztere beide zerfallen fast momentan. Sollten die früheren Bestst. der D. der Ra-Emanation zu klein sein, so wäre ihr das At.-Gew. 216 zu geben. Die übrigen im periodischen System fehlenden Elemente existieren wahrscheinlich nicht. Denn die Instabilität ist nicht nur eine Funktion des At.-Gew. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 26. 237—62. 15/9.; Moniteur scient. [4] 22. II. 641—47. Oktober; Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 356—65. 11/10. Clermont Ferrand, London.)

W. A. ROTH-Greifswald.

T. Betschinsky, *Einfluß der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Absorptionsspektren der geschmolzenen Salze*. Die zu untersuchenden Stoffe wurden in einem Reagenzglas aus Quarzglas in einem mit Quarzfenstern versehenen Widerstandsofen erhitzt. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe mit Amalgamfüllungen nach ARONS (Ann. der Physik [4] 23. 176; C. 1907. II. 370). Das Spektrum des hindurchgehenden Lichtes wurde photographiert. Auf diese Weise wurde die Absorption von 30 Salzen im sichtbaren u. ultravioletten Gebiet untersucht, u. zwar die Sulfate von Li, Na, K, Rb, Ag, die Chloride von Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Bi, Ag, die Bromide von Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, die Nitrate von Na, K, Ca, Ag, ferner KJ u. Borax. Es wird stets die letzte noch gerade durchgelassene Wellenlänge bestimmt und als Endabsorption bezeichnet.

Es ergeben sich bei den Messungen folgende Regelmäßigkeiten: Die Salze von schweren Metallen absorbieren mehr als die Salze der Alkalien und Erdalkalien. Bei gleichem Metall absorbiert das Sulfat am wenigsten, dann folgen Chlorid und Bromid, Jodid und Nitrat absorbieren am meisten. Nur bei Silber absorbiert das Nitrat weniger als das Chlorid. Bei gleicher S. ist die Endabsorption mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls innerhalb einer Vertikalgruppe des periodischen Systems nach dem roten Ende des Spektrums verschoben.

Bei 100° Temperatursteigerung verschiebt sich die Endabsorption bei allen Salzen um ca. $10-20 \cdot 10^6$ $1/\mu\mu$ nach der Seite der größeren Wellenlängen. Drückt man die Größe der Verschiebung in Schwingungszahlen aus, so ist sie für gleiche Temperatursteigerung von der Wellenlänge unabhängig. Die Verschiebung der Absorption der festen Salze erfolgt in der gleichen Richtung und auch annähernd im gleichen Betrage wie bei den geschmolzenen Salzen, doch rückt die Endabsorption bei einigen Salzen beim Schmelzen sprunghaft um $80 \cdot 10^6$ $1/\mu\mu$ nach den größeren Wellenlängen hin. (Ann. der Physik [4] 27. 100—12. 25/9. [23/7.] Lab. von HERAEUS-Hanau.) SACKUR.

Angelo Battelli, *Spezifische Wärme von Flüssigkeiten, die bei sehr tiefer Temperatur fest werden.* Die Fl. befinden sich in einem DEWARschen Gefäß und werden durch eine den Deckel durchsetzenden Spirale elektrisch geheizt; die Spirale dient zugleich als Rührer. Die Stromzuführungen bestehen aus zwei mit Hg gefüllten, konzentrischen Ringen im Holzdeckel, der mittels einer Hg-Dichtung einen gasdichten Abschluß bewirkt. Die Temp. wird mittels zweier Kupfer-Konstantanelemente gemessen. Das DEWARsche Gefäß ist von einem zweiten umgeben; der Strahlungsverlust ist äußerst gering. Die Substanz wird in gefrorenem Zustande in das innere Gefäß gebracht. — Untersucht werden: Äthyläther (—2 bis —91°), Toluol (—25 bis —92°), Äthylbromid (—29 bis —105°), Petroläther (—26 bis —161°), Äthylalkohol (—28 bis —91°), Amylalkohol (—10 bis —49°) und Schwefelkohlenstoff (0 bis —96°). Die Verss. bei 0° führen fast zu dem REGNAULTschen Wert 0,235, während der Vf. 0,238 und 0,239 erhält. Äther, Äthylbromid und PAe. geben fast lineare, wenig geneigte Kurven, beim Toluol, A., Amylalkohol und CS₂ sind die Kurven deutlich parabolisch, nur in den meisten Fällen bei den tiefsten Temp. fast linear. Stets nimmt die spezifische Wärme mit sinkender Temperatur ab u. scheint sich bei sehr tiefen Temp. einer Konstante zu nähern. (Physikal. Ztschr. 9. 671—75. 15/10. [1/8.] Pisa. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. von Jüptner, *Verdampfungsstudien. I.* 1. Dampfdruck. Die früher (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 6 und 60. 1; G. 1906. II. 291 und 1907. II. 1474) abgeleitete empirische Dampfdruckformel zeigt in der Nähe des kritischen Punktes Abweichungen gegenüber den tatsächlich gemessenen Werten. Dem trägt der Vf. nunmehr durch ein neues Korrektionsglied Rechnung, so daß seine empirische Dampfdruckformel jetzt lautet:

$$\log p/p_k = f \frac{T - T_k}{T} - a \frac{T - T_k}{T_k} - b \frac{T_k}{T} - b \frac{T_k T}{\{(e + 1) T_k - e T\}(T_k - T)}$$

Darin sind p_k und T_k kritischer Druck, bzw. Temp., f , a , b und e Konstanten. Die neue Formel stimmt für Fluorbenzol, Kohlensäure und Ammoniak vorzüglich mit den besten Messungen überein.

2. Dichte von Flüssigkeit und Dampf. Die MATHIASsche Regel von der geraden Mittellinie läßt sich, was den Anschluß der Formel an die Messungsdaten betrifft, noch verbessern, wenn man einen empirischen Faktor a' einführt, so daß die Formel lauten würde: $D_f + D_d = 2D_k[1 + a'(1 - T/T_k)]$. Auch für

die Differenz der Dichten von Fl. u. Dampf stellt Vf. eine empirische Formel auf, und diese beiden Gleichungen erlauben dann, eine Formel für die D.D. D_{fl}/D_k u. D_a/D_k selbst aufzustellen.

3. Volumina von Flüssigkeit und Dampf. Die Formeln dafür ergeben sich leicht durch Umkehrung der empirischen Formeln, die für die Dichten entwickelt wurden. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist aber hier eine geringere. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 355—66. 30/6.) BRILL.

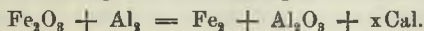
Boris Weinberg, *Die Krystallisation des unterkühlten Wassers*. Bringt man in unterkühltes W. ein Stückchen Eis in einem eng ausgezogenen Rohr, so entsteht an der Rohrspitze ein sechsstrahliger Stern in der Form der Schneekristalle. Die Zahl der Verzweigungen u. die Krystallisationsgeschwindigkeit ist um so größer, je tiefer die Temp. des W. ist. Der Vers. eignet sich zur *Projektion*, namentlich zwischen gekreuzten Nikols. Das Gefäß mit dem unterkühlten W. wird in ein planparalleles Gefäß gestellt, dessen Wasserinhalt eine höhere Temp. hat als der Taupunkt der umgebenden Luft. (Physikal. Ztschr. 9. 645—46. 1/10. [30/7.] St. Petersburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Frank Curry Mathers, *Die elektrolytische Bildung von Selensäure aus Bleiselenat*. Nach Veras. des Vfs. kann *Selensäure* aus Bleiselenat erhalten werden, wenn man eine Lsg. von verd. Selensäure in einer als Kathode dienenden Platinschale elektrolysiert, die das zu zersetzende Bleiselenat enthält. Während der Elektrolyse werden einige Reduktionsprodd. der Selensäure gebildet, die aber unl. sind und durch Filtration von der Selensäurelsg. getrennt werden können. Die größte, bis zu 87% ansteigende Ausbeute an Selensäure erhält man bei geringer Stromdichte an der Kathode, Zimmertemperatur und dünner Bleiselenatschicht auf der Kathode. Die Stromausbeute ist am besten, bis 13%, bei geringer Stromdichte, heißer Lsg. (85°) und dicker Bleiselenatschicht auf der Kathode. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1374—78. Sept. [Juni.] Bloomington, Univ. of Indiana.) ALEX.

Charles Kenneth Tinkler, *Studien über Perhalogensalze. II.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 91. 996; C. 1907. II. 512.) Auf Zusatz der *Trimethylsulfoniumhalogenide* zu einer wss. Jodlsg. treten die gleichen ultravioletten Absorptionsspektren auf wie bei den entsprechenden K-Salzen, so daß also echte Perhalogensalze vorliegen; das *Trimethylsulfoniumjodidquecksilberjodid*, $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}, \text{HgJ}_2$, ist dagegen kein Perhalogenid. — *Chinolintrijodid* ist ebenfalls ein wahres Perjodid. In Chlf., aber nicht in W., ist die Menge des auf Zusatz eines *Tetraalkylammoniumjodids* zur Jodlsg. entstehenden Perjodids der Menge des Jodids nahezu proportional. Die Alkalimetalle, das Ammonium, sowie die tetraalkylierten Ammoniumradikale bilden in wss.-alkoh. Lsg. gleich beständige Trijodide. Das *Absorptionsspektrum des J_3 -Ions* verschwindet beim Erwärmen auf 30° und erscheint beim Abkühlen mit einer durch Verflüchtigung von Jod hervorgerufenen geringen Veränderung wieder. Analog verhalten sich die BJ_2 - u. CJ_2 -Ionen. — Die *Perbromide* mit dem Ion Br_2 besitzen ebenfalls ein charakteristisches Absorptionsspektrum und schließen sich in ihrem Verhalten den Trijodiden eng an. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1611—18. Sept. Birmingham. Univ.) FRANZ.

J. C. Thomlinson, *Die Thermochemie des Aluminiums*. Aluminium entwickelt bei metallurgischen Prozessen große Wärmemengen:



Die Zahl x berechnet sich aus den Bildungswärmen des Tonerdehydrats, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, (388,92 Cal.) und Eisenoxydhydrats, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, (191,15 Cal.) zu 197,77 Cal. (Chem. News 98. 197. 16/10. Gateshead.) HENLE.

A. Hantzsch und Robert H. Clark, *Optische Untersuchung des Zustandes von Chromat- und Permanganatlösungen*. Vf. hat gezeigt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1216; C. 1908. I. 1890), daß farbige SS. wie Platinchlorwasserstoffsäure, die chemisch unveränderliche gesättigte Stoffe bilden, auch optisch unveränderlich bleiben, ob nun die Lsgg. stark sauer oder alkal. sind, oder ob sie in ihre Alkalisalze oder in Ionen übergeführt werden. Es wird nunmehr diese gegenseitige Abhängigkeit von chemischem und optischem Verhalten benutzt, um andererseits aus dem optischen Verhalten auf den Zustand der Chromsäurelsgg. schließen zu können. I. Chromsäurelösungen. Es werden die Absorptionsspektren von wss. Lsgg. von Chromtrioxyd, Kaliumdichromat und Kaliummonochromat nach der Methode von BALY u. DESCH aufgenommen und auch die Absorptionsverhältnisse (Molekularextinktionen) mit dem MARTENS-GRÜNBAUMSchen Spektrophotometer für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Alle Lsgg. folgen weitgehend dem BEERschen Gesetz. Die Absorptionsspektren von Cr_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sind untereinander praktisch identisch u. völlig verschieden von dem Spektrum von Monochromaten. Es sind also folgende zwei scharf getrennte Reihen zu unterscheiden: 1. Die Lsgg. von Chromtrioxyd in reinem W., in wss. Schwefelsäure oder schwach angesäuerten Lsgg. von Kaliumdichromat sind bei allen Konzentrationen optisch identisch. Die wss. Dichromatlsgg. zeigen eine sehr geringe, aber unzweifelhafte Tendenz zur Abweichung im Sinne der Monochromatlsgg. 2. Die Lsgg. von Monochromat in reinem W., in A. und in Methylalkohol sind von Dichromat- oder Chromtrioxydlsgg. völlig verschieden aber untereinander optisch identisch bis auf eine geringe, eben merkliche Abweichung der rein wss. Lsg. im Sinne der Dichromatlsgg. Daraus folgt, daß in den alkal. Lsgg. nur Monochromate, in den sauren Lsgg. ausschließlich Dichromate vorhanden sind. Das bestätigt das Resultat der Unterss. von SAND und KAESTLE (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 101; C. 1907. I. 453) und von SPITALSKI (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 265; C. 1907. II. 669), daß eine Dichromatlsg. nur sehr wenig Monochromat enthält, u. widerspricht vollständig der Annahme SHERILLS von der Existenz komplizierter Gleichgewichte in diesen Lsgg. Der wahre Chromophor der sauren Lsgg. ist der Komplex Cr_2O_7 , wie in alkal. der Komplex CrO_4 .

II. Der Zustand von Permanganatlösungen ist gleichfalls unveränderlich. Auch die Farbe der Permanganatlsgg. wird weder durch verschiedenartige Lösungsmittel (als: Wasser, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin etc.) noch durch Änderungen des Dissoziationsgrades oder der Temp. merklich geändert. Der Komplex MnO_4 ist hier der wahre, unveränderliche Chromophor. In allen diesen Fällen: Chlorplatin-, Chrom-, Dichrom-, Permangansäure haftet also die Farbe ausschließlich an den Komplexen. Sind diese gesättigt, also chemisch unveränderlich, so sind alle Stoffe, die diese Komplexe enthalten, auch optisch unveränderlich. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 367—81. 30/6.) BRILL.

Frederick B. Power und Harold Rogerson, *Herstellung eines löslichen Eisenarsenats*. Zu einer Lsg. von 145 Tln. wasserfreiem Eisencitrat fügt man 100 Tle. wasserfreies Natriumarsenat und erhitzt auf dem Wasserbade, bis sich letzteres Salz gel. hat, dann wird die Lsg. zur Sirupdicke eingedampft und auf Glasplatten zum Trocknen aufgestrichen: $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + \text{Fe}'''\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = \text{Fe}''\text{AsO}_4 + \text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Das Eisenarsenat besteht aus hellgrünen, durchsichtigen, in W. vollständig l., in A. unl. Schuppen. Die wss. Lsg. gibt die Rkk. des Fe und der Arsensäure.

Quantitative Bestimmung des As und Fe. I. Methode. Die Lsg. des

Salzes wird mit HCl angesäuert, mit SO_2 behandelt, nach dem Verjagen der überschüssigen SO_2 durch Erhitzen, das As mittels H_2S gefällt, der Nd. durch HNO_3 in Arsensäure übergeführt und das As mit Magnesiummischung bestimmt. Das von As befreite Filtrat wird zuerst mit HNO_3 behandelt, dann mit NaOH, der entstehende Nd. in HCl gel. und das Fe wie gewöhnlich ermittelt. — II. Das Fe wird aus der Lsg. des Salzes mit NaOH ausgefällt und wie bei I. bestimmt, das Fe-freie Filtrat mit HCl angesäuert, mit NH_3 alkalisch gemacht und das As mit Magnesiummischung gefällt. — III. Die Trennung wird entweder nach I. oder II. durchgeführt. Die Best. von As (vgl. ROSENTHALER, Ztschr. f. anal. Ch. 45. 596; C. 1906. II. 1523) und Fe erfolgt sodann durch KJ u. Thiosulfat. — Bei einem Vergleich zeigte es sich, daß die II. Methode für eine technische Analyse genügend genaue Resultate gibt. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 342—44. 19/9. London. Wellcome. Chem. Research Lab.) HEIDUSCHKA.

Ludwig Mond, Heinrich Hirtz und M. Dalton Cowap, *Notiz über eine flüchtige Verbindung des Kobalts mit Kohlenoxyd.* Erhitzt man fein verteiltes Kobalt in einer CO-Atmosphäre unter 100 Atm. Druck auf $150\text{--}200^\circ$, so setzen sich in einer gekühlten Vorlage große, orange Krystalle von Kobaltcarbonyl, $\text{Co}(\text{CO})_4$, F. $42\text{--}46^\circ$ (Zers.), D.¹⁸ ca. 1,827, ab; es ist unl. in W., l. in CS_2 , Ä., A., $\text{Ni}(\text{CO})_4$; seine Zers. beginnt schon bei 25° , bei $130\text{--}135^\circ$ hinterbleibt metallisches Co; es ist gegen nicht oxydierende SS. relativ beständig. Zur Analyse wurde es durch Brom im Sinne der Gleichung: $\text{Co}(\text{CO})_4 + \text{Br}_2 = \text{CoBr}_2 + 4\text{CO}$ zerlegt. (Chem. News. 98. 165 bis 166. 2/10. [22/6.] London. Regents Park. Lab.) FRANZ.

Frederick Soddy, *Versuche, die Erzeugung von Helium aus den primären radioaktiven Elementen festzustellen.* Die neuere Entw. der Radioaktivitätstheorie führt zu dem Schluß, daß sowohl Uranium wie Thorium sich direkt in Helium umwandeln, wenn auch die Menge des entstehenden Heliums kleiner zu sein scheint, als ursprünglich angenommen wurde. Je nach Art der Rechnung kommt man zu dem Schluß, daß 1 g Uranium oder Thorium im Jahre $2 \cdot 10^{-12}$ oder $4,5 \cdot 10^{-12}$ g Helium entwickeln.

Die geringste Menge Helium, die spektroskopisch mit Sicherheit festgestellt werden kann, beträgt $2 \cdot 10^{-10}$ g. Die Entw. von Helium kann daher sicher erst nach einer Beobachtungszeit von vielen Monaten nachgewiesen werden. Dem Vf. ist es vorläufig noch nicht vollkommen gelungen, die überaus großen experimentellen Schwierigkeiten einer derartigen Unters. vollständig zu überwinden, doch wurde in einem Vers. festgestellt, daß 350 g Thoriumnitrat nach 7 Mon. $2 \cdot 10^{-10}$ g Helium entwickeln. Diese Zahl stimmt mit der ersten der oben erwähnten Berechnungen gut überein, doch bedarf sie noch weiterer experimenteller Bestätigung.

Die Versuchsanordnung zum Nachweise des Heliums basierte auf der früher vom Vf. angegebenen Methode (Proc. Royal Soc. London 78. Serie A. 429; C. 1907. I. 790), doch wurden noch eine Reihe wesentlicher Verbesserungen angebracht und allen Fehlerquellen nach Möglichkeit Rechnung getragen. (Philos. Magazine [6] 16. 513—30. Okt. Physical Chemistry Laboratory. Glasgow. Univ.) SACKUR.

Ludwig Haitinger und Karl Ulrich, *Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen.* Zur Verarbeitung von 10000 kg Rückständen der Uranfabrik St. Joachimsthal (aus 30000 kg Uranpecherz mit durchschnittlich 53,4% U_3O_8) wurde im wesentlichen der von DEBIERNE angegebene Weg eingeschlagen. Es handelte sich darum, einerseits das Material aufzuschließen, andererseits das schwer l. Radiumsulfat in eine säurelösliche Verb. überzuführen. Zu diesem Zweck wurden die Rückstände mit Ätznatron gekocht (je 100 kg mit einer Lsg. von 50 kg NaOH in 200 l H_2O),

bis zur Entfernung der Hauptmenge H_2SO_4 gewaschen, mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge roher HCl (1 : 1) digeriert und der Rückstand mit später wieder verwendetem W. ausgewaschen. Im HCl-Auszug sind nur geringe Spuren Ra, doch die Hauptmenge von Wismut-Polonium und Aktinium. Diese Körper gehen in die NH_3 -Fällung des Rohsalzsäureauszuges über. Aus dem Nd. wurden mit NH_3 die seltenen Erden abgeschieden und daraus wirksame Aktiniumpräparate gewonnen. Nach dem Ausziehen mit roher HCl wurden die Rückstände dreimal mit Soda gekocht (Umsetzung eines großen Teiles des $RaSO_4$ in Carbonat) und dann mit HCl behandelt. Die salzsaure Lsg. gibt mit H_2SO_4 einen Nd., der neben $RaSO_4$ noch alkal. Erden und radiobleihaltiges Blei enthält. Das Sulfat wird durch mehrmaliges Kochen mit konz. Sodalg. in Carbonat übergeführt, wobei immer der umgesetzte Teil der nächsten Partie Rohsulfat zugesetzt wird. Durch Umkristallisieren des durch Lösen des Carbonats in HCl erhaltenen Chlorids wird das Bleichlorid vom Ra getrennt (60 kg $PbCl_2$). Der in salzsaurem W. II. Teil der Carbonate wird nach Entfernung des gel. Pb mit H_2S durch Ausziehen mit konz. HCl vom $CaCl_2$ befreit. Aus dem restierenden Rohchlorid (20 kg, feucht) erhält man durch fraktionierte Krystallisation als ersten, schwerst l. Körper ein sehr reines Ra-Prod. Der letzte Teil der Fraktionierung wird zweckmäßig in Quarzschalen vorgenommen, nachdem vorher gel. Pb mit H_2S entfernt worden ist.

Folgende Ra-reichen Präparate wurden schließlich gewonnen: 1. Kopffraktion (1,05 g), 2. M I (1,39 g), 3. M II (1,06 g), 4. M III (0,4 g), 5. A. G. (5,47 g).

Die nach T. W. RICHARDS ausgeführten Atomgewichtsbest. ergaben folgende Werte: Kopf 225, M III 185,2, A. G. 143,2. Der erste Wert stimmt mit dem von Frau CURIE für Ra gefundenen überein u. läßt auf ein sehr reines Prod. schließen. Die großen Differenzen, die die anderen Werte zeigen, werden durch Aktivitätsbest. an diesen Präparaten bestätigt, indem das aus der Relation $(RaBa)Cl$, aktinometrisch gefundene At.-Gew. sich nur geringfügig von dem chemisch gefundenen Wert unterscheidet.

Ein Teil des Chlorids wurde in Bromid umgewandelt. Die Kopffraktion, die hierbei erhalten wurde, nahm in einem Jahre an Gewicht von 0,5 g bis 0,389 g ab. Die Vf. machen auf die große Zersetzlichkeit des $RaBr_2$ aufmerksam, die bei der Best. physikalischer Konstanten nicht außer acht gelassen werden darf.

In sämtlichen Ra-haltigen Fraktionen ist etwa soviel Ra als in 3 g eines $RaCl_2$ vom Reinheitsgrade der ersten (Kopf-) Fraktion (relative Aktivität $27,2 \times 10^6$). (Monatshefte f. Chemie 29. 485—96. Juni. Wien. Chem. Fabr. der Österr. Gasglühlicht- u. Elektrizitätsgesellschaft)

BLOCH.

M. Levin, *Die Strahlung des Uran-X*. Der Vf. hat früher (Physikal. Ztschr. 8. 585; C. 1907. II. 1393) gezeigt, daß das U-X leicht absorbierbare β -Strahlen, aber keine α -Strahlen aussendet. Nach der BRAGGSchen Methode hatte sich ergeben, daß die Ionisierung pro cm mit abnehmender Entfernung zwischen Strahlenquelle und Ionisationsraum durch ein Maximum geht. Das beruht, wie jetzt gezeigt wird, auf Diffusionsvorgängen. Zu dem Zweck werden geerdete Drahtnetze mit verschiedenen Maschenweiten als unterer Abschluß des Ionisationsraumes angebracht. Der Charakter und die Lage des Maximums wird durch die Maschenweite u. somit durch die Anzahl der in den Meßraum dringenden Ionen bestimmt. Es wird aufs Neue gezeigt, daß die Mitwrkg. von α -Strahlen ausgeschlossen ist. Es wird diskutiert, wie sich der Effekt der Ionendiffusion bei α -Strahlen geltend machen würde. Bei der Unters. des Ionisierungsbereiches der α -Strahlen schwach aktiver Präparate empfiehlt sich der Abschluß des Ionisationsraumes durch ganz dünne Al-Folie mehr als ein schützendes elektrisches Feld, ebenso bei der Unters. ema-

nierender Substanzen. (Physikal. Ztschr. 9. 655—57. 15/10. [28/8.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Aktinium C, ein neues kurzlebige Produkt des Aktiniums*. Das Abklingen des aktiven Nd. geht beim Aktinium anfangs langsamer vor sich, als sich aus den Zerfallsperioden des Aktiniums A und B berechnet. Die Vf. finden, daß die Änderung in einem α - und einem β -Elektroskop verschieden ist. Es zeigt sich, daß der aktive Nd. des Aktiniums aus drei wohlcharakterisierten Bestandteilen zusammengesetzt ist. — 1,4 g stark aktiver, aber Ra-haltiger Substanz werden mit H_2SO_4 vom Pb und Ra befreit, die Filtrate mit NH_3 gefällt und der aktive Nd. auf Folien gesammelt. Der gel. und mit fein verteilten Metallen oder Tierkohle niedergeschlagene Teil zeigt, daß ein rasch abklingender Körper vorliegt (Zerfallszeit ca. 5 Min.). Ein Nd. enthaltendes Pt-Blech wird kurze Zeit erhitzt und auf α - und β -Strahlen untersucht; es zeigt sich, daß man Aktinium B im Überschuß erhält, daß dieses nur α -, nicht auch β -Strahlen aussendet; vielmehr rühren die β -Strahlen nur von dem neuen Aktinium C her. Die Zerfallszeit des Aktinium B wird zu 2,15 Min. bestimmt ($\lambda = 0,3225 \text{ min.}^{-1}$). Im β -Elektroskop zeigen die erhitzten Bleche einen anfänglichen Anstieg, die durch Kochen der Lsg. mit Platinschwamm hergestellten Präparate nicht. Beim Erhitzen wird Aktinium A und C verflüchtigt, B bleibt, bildet unter Aussendung von α -Strahlen schnell C, dessen Abklingung dann gemessen wird. Kocht man mit Pt-Schwamm, so kommt nur der letzte Vorgang zur Beobachtung. Die Zerfallsperiode von C wird zu 5,1 Min. gefunden ($\lambda = 0,1360 \text{ min.}^{-1}$).

Auch das Aktinium A sendet sehr leicht absorbierbare β -Strahlen aus. Blendet man diese ab, so lassen sich die Zerfallskurven in guter Übereinstimmung mit dem Befund berechnen, wobei vorausgesetzt ist, daß anfangs kein Aktinium C vorhanden ist, daß dieser Körper beim Erhitzen vollständig verdampft.

Auch die Veres. mit kurz exponierten Drähten, die für die α - u. die β -Strahlen große Verschiedenheiten ergeben, stehen in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß das β -strahlende Aktinium C den letzten der drei Bestandteile des aktiven Nd. vorstellt. (Aktinium A, β -Strahlen sehr leicht absorbierbar, 36 Min.; B, α -Strahlen, 2,15 Min.; C, β (+ γ)-Strahlen, 5,10 Min.) (Physikal. Ztschr. 9. 649 bis 655. 15/10. [28/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Andrew Norman Meldrum, *Die Zusammensetzung und Formel des Kaliumbleiperjodids von Wells*. WELLS (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 46. 190) hat einem Kaliumbleiperjodid die Formel $K_3Pb_2J_8 + 4H_2O$, in Analogie mit dem Perbromid, gegeben, obwohl nach seinen Analysen dem Salz die Formel $K_9Pb_4J_{19} + 10H_2O$ zukommt. Letztere Formel hat sich nun bei einer Nachprüfung als richtig erwiesen. Allerdings bildet das Salz violette Prismen, die wohl kaum mit den von WELLS beschriebenen schwarzen Prismen übereinstimmen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 97—98. 29/4.) FRANZ.

Andrew Norman Meldrum, *Komplexe Nitrite des Kaliums und Bleis*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Einw. von Kaliumnitrit auf Bleisalze führt zu komplexen Salzen, welche neben K, Pb, NO_2 u. H_2O ein oder mehrere Äquivalente des negativen Ions des angewandten Pb-Salzes enthalten. In diesen gelb bis orange gefärbten Salzen kommen regelmäßig auf $3K \ 2Pb$. — Die von HAYES (Quart. Journ. Chem. Soc. 13. 335) beschriebene Verb. $K_3Pb(NO_2)_2(NO_3)_2 + H_2O$ hat annähernd die Zus. $K_3Pb(NO_2)_3NO_3 + H_2O$. — Metallisches Pb wird durch eine reine $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. weniger leicht angegriffen als in Ggw. von KNO_3 . (Proceedings Chem. Soc. 24. 97. 29/4.) FRANZ.

Rudolf Schenck und W. Rassbach, *Über die chemischen Gleichgewichte bei der Reaktion zwischen Bleisulfid und seinen Oxydationsprodukten*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2947; C. 1907. II. 520). Bei den Messungen am Reaktionssystem $\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ fanden die Vf., namentlich dann, wenn die Bodenkörper vor der Messung Temp. über 800° ausgesetzt waren, daß mindestens eine dritte Kurve zwischen den beiden bereits erwähnten existiert, zu deren Aufklärung die Vf. die thermische Analyse von Gemischen von Bleisulfat u. Bleioxyd heranzogen. Sie zeigte, daß das System *Bleisulfat-Bleioxyd* unerwartet kompliziert ist. Es wurden von 25 verschiedenen Mischungen die Abkühlungskurven aufgenommen u. die Erstarrungs- u. Umwandlungspunkte ermittelt. Dazu wurden je 100 g der Mischungen in einem Platintiegel innerhalb eines HERAEUS-schen elektrisch geheizten Tiegelofens bei etwa 1020° eingeschmolzen und die Temp. mit einem LE-CHATELIER'schen Thermolement aus Platin-Platinrhodium und einem selbsttätig registrierenden Galvanometer gemessen. Ein Schmelzen von reinem Bleisulfat unter 1000° konnten die Vf. nicht beobachten. Der F. scheint über 1100° zu liegen; bei 950° ist die Andeutung eines Haltepunktes vorhanden, der sich aber ohne Erniedrigung auch bei Mischungen von Sulfat mit bis zu 40% Oxyd zeigte. Die Angabe von RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (Philos. Magazine [5] 14. 360; C. 96. I. 1041, F. 937°, bezieht sich wahrscheinlich auf partiell zersetztes PbSO_4 ; es ist eine erhebliche Dissoziation durch partielle Abspaltung von SO_2 bemerkbar. Der F. von Bleioxyd ist 879° . Auch bei sehr sulfatreichen Mischungen war die M. nicht völlig durchgeschmolzen. Reines PbSO_4 zeigt auch im festen Zustand eine Umwandlung bei 850° , offenbar infolge Dimorphie (Enantiotropie).

Die Erstarrungskurve — Zustandsdiagramm s. Original — setzt sich aus einer ganzen Reihe von verschiedenen Zweigen zusammen, innerhalb deren zwei Maxima der Erstarrungspunkte deutlich zu sehen sind; das eine Maximum liegt bei 966° u. 40% PbO , das andere bei 951° und 61,5% PbO . Die Zus. in diesen Punkten ent-

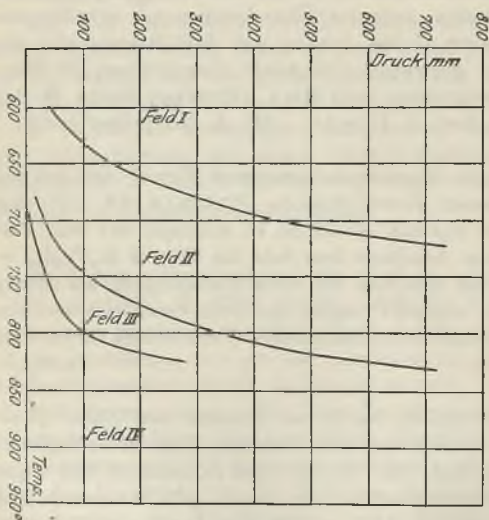


Fig. 49.

spricht nahe der der basischen Sulfate $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ (mit 42,4% PbO) u. $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ (mit 59,5% PbO), welche wahrscheinlich beim Abkühlen aus dem Schmelzflusse auskristallisieren. Ein drittes basisches Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$ mit 68,8% PbO , das sich unter Umständen aus dem Schmelzfluß ausscheidet, ist nur unterhalb 880° beständig und zerfällt darüber in Schmelze u. in $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$. — Das Diagramm zeigt sechs verschiedene Horizontalen, von denen eine dieser umkehrbaren Zerfallsrk. entspricht. Drei andere sind eutektische Gerade für die eutektischen Mischungen der Verbb. $\text{PbO} - \text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$ bei 820° und 87% PbO , $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO} - \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ bei 940° u. 53% PbO , $\text{PbSO}_4 - \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ bei 950° und 30% PbO . Im festen Zustand zeigt eine Horizontale die dimorphe Umwandlung des reinen PbSO_4 , die andere steht mit einer Umwandlung des Sulfates $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ (bei 450°) im

Zusammenhang. — Auch die erstarrten Schmelzen mit 40—70% PbO weisen auf das Vorhandensein basischer Sulfate hin. Sie zeigen strahlige Struktur und häufig lange, durchsichtige Krystallnadeln, die weder mit den PbO-Krystallen, noch mit denen des Sulfates zu verwechseln sind. Sehr oxydreiche Schmelzen zeigen auch bei Zimmertemp. eine Umwandlung; die ursprünglich dichte M. blättert auf, zerfällt zu einem groben Pulver mit Bleioxydschuppen und treibt, wenn sie nach dem Erkalten nicht bald aus dem Platintiegel entfernt wird, diesen auf, bisweilen mit Beschädigung desselben.

Die Vf. haben für jedes der drei basischen Sulfate die Lage der Schwefeldioxydtenionskurve festzustellen versucht, konnten die Kurve jedoch sicher nur für das Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ in Berührung mit PbS und Pb bestimmen.

Die drei Kurven für die Gleichgewichte der Röstrk., für das reine PbSO_4 , für das basische Sulfat und für Bleioxyd ergeben 4 Felder (vgl. Fig. 49), in denen sich die verschiedenen im Original in Gleichungen angegebenen Rkk. abspielen, so zwar, daß das Endprod. aller Rkk. innerhalb des Feldes I PbSO_4 , innerhalb des Feldes II basisches Sulfat $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ und in Feld III PbO (event. auch hochbasische Sulfate) ist. Diese stabilen Phasen entwickeln mit PbS kein SO_2 . In Feld IV ist keine dieser O-haltigen Verbb. neben PbS beständig. Es entsteht stets sulfidhaltiges Metall unter Entw. von SO_2 . — Alle diese Ableitungen gelten nur für reine Phasen. Die obere Grenze für die Gültigkeit dieser Schlüsse ist durch die tiefste eutektische Temp. 820° festgelegt. Bei Überschreitung derselben werden die Tensionsbeobachtungen völlig unübersichtlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2917 bis 2925. 26/9. [10/8.] Physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Aachen.) BLOCH.

A. Christoff, *Nichtelektrolytische Auflösung von Quecksilber in Wasser und anderen Flüssigkeiten*. Während man sonst den Metallen nur elektrolytische Auflösbarkeit zuschreibt, hat FISCHER (Ztschr. f. physik. Ch. 52. 88; C. 1905. II. 208) gefunden, daß unter Umständen Metalle, wie Cu, Hg, Ag sich ohne Aufnahme einer positiven Ladung auflösen. Es ist auch bekannt, daß z. B. W., welches mit Hg geschüttelt wurde, nachher giftig ist, doch entsteht bei solchem Schütteln eine Emulsion, keine Lsg. Vf. untersucht, ob Hg bei Berührung mit W. eine wirkliche Auflösbarkeit zeigt. Hg wird gewogen, mit k. oder w. W. lange in Kontakt gelassen und nachher getrocknet und wieder gewogen. Bei solchen Verss. konstatiert der Vf. Gewichtsverluste in der Größenordnung von 1 mg u. will daraus schließen, daß das W. diese fehlende Menge Hg aufgelöst hat. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit war bei solchem W. nicht zu konstatieren.

Nach BARFOED kann man kleine Mengen von *Quecksilberdampf* dadurch nachweisen, daß solche Dämpfe auf der Oberfläche einer Goldchloridlsg. durch Reduktion Gold abscheiden. Diese Rk. tritt nun tatsächlich ein, wenn die Goldchloridlsg. in einem Becherglase in einen Exsiccator gebracht wird, in welchem Hg mit W. in Berührung steht. Aus diesen und ähnlichen Verss. schließt der Vf., daß sich *Quecksilber* in Wasser und ebenso in *Benzol*, *Nitrobenzol* u. *Alkohol* als Quecksilberdampf löst. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 346—54. 30/6. Sofia. Chem. Lab. d. Univ.) BRILL.

E. E. Free, *Die Löslichkeit von gefälltem, basischem Kupfercarbonat in Lösungen von Kohlensäure*. Im Gang befindliche Unterss. über den Einfluß von Minendetritus auf Irrigationswässer haben es erforderlich gemacht, die *Löslichkeit von gefälltem, basischem Kupfercarbonat* in W. zu prüfen, das wechselnde Mengen CO_2 enthält, und festzustellen, wie diese Löslichkeit durch die Ggw. solcher Salze, wie sie in Irrigationswässern gefunden zu werden pflegen, beeinflußt wird. Es wurde gefunden, daß die durch Fällung von Kupfersalzen durch Carbonate entstehenden Verbb. unbeständig sind und eine wechselnde Löslichkeit in CO_2 -Lsgg. besitzen.

Bei der Behandlung mit CO_2 -Lsgg. gehen diese Substanzen in eine scheinbar stabile Verb. über, die eine bestimmte Löslichkeit in CO_2 -Lsgg. von bestimmter Konzentration besitzt. Der Zusatz kleiner Mengen NaCl oder Na_2SO_4 beeinflusst die Löslichkeit nicht, größere Mengen dieser Salze erhöhen die Löslichkeit. CaSO_4 hat nach keiner Richtung hin einen merkbaren Einfluß. Na_2CO_3 und CaCO_3 setzen beide die Löslichkeit stark u. in annähernd demselben Grade herab. Der Einfluß der l. Salze entspricht den Voraussetzungen, die vom Standpunkt der elektrolytischen Dissoziationstheorie aus gemacht werden müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1366—74. Sept. Tucson, Arizona. Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

H. W. Foote und E. K. Smith, *Über die Dissoziationsdrucke gewisser Oxyde des Kupfers, Kobalts, Nickels und Antimons*. Wenn sich ein Oxyd in umkehrbarer Rk. in O und ein niedrigeres Oxyd oder Metall zers., so ist der Dissoziationsdruck eine Funktion der Temp. und unabhängig von den relativen Mengen der festen Körper. Zur Messung der Dissoziationsdrucke braucht deshalb nur die Temp. des Oxyds u. der Druck des entwickelten O bestimmt zu werden. Der von den Vf. zu diesem Zweck benutzte App. (im Original abgebildet) besteht aus einem ca. 60 cm langen Porzellanrohr von 15 mm innerem Durchmesser, das durch einen HERAEUSSchen Widerstandsofen erhitzt wird. Die Temp. wird durch eine Platin- und Platin-Rhodiumthermokuppelung gemessen. Die Verbindungsstelle der Drähte befindet sich direkt über dem Mittelpunkt des Platin- oder Porzellanschiffchens, das zur Aufnahme des Oxyds dient. Die beiden Drähte sind voneinander durch ein kleines Quarzrohr getrennt, das durch einen das eine Ende des Porzellanrohrs verschließenden Kautschukstopfen geführt ist. Das andere Ende des Porzellanrohrs ist durch einen Kautschukstopfen verschlossen, durch den ein verzweigtes Glasrohr geführt ist. Der eine Zweig dieses Rohres ist mit einem Quecksilbermanometer verbunden, während durch den anderen die Verbindung mit einer Pumpe bewirkt wird, die den Druck auf weniger als 1 mm herabzusetzen vermag. Die Enden der Pyrometerdrähte tauchen in Eiswasser u. sind dann mit einem Galvanometer verbunden, an dem die Temp. direkt abgelesen werden können. Zur Ausführung des Vers. bringt man Schiffchen u. Thermokuppelung an ihren Platz, dichtet die Stopfen vollkommen, indem man sie mit Wachs- und Asphaltlack überzieht, evakuiert das Rohr, erhitzt und liest Temp. und Druck direkt ab.

DEBRAY und JOANNIS haben gezeigt, daß *Cuprioxyd* beim Erhitzen in Cuproxyd dissoziiert, und daß die Rk. umkehrbar ist. Sie stellten fest, daß die Dissoziation bei schwacher Rotglut beginnt und der Dissoziationsdruck beim F. des Ag ca. 56 mm erreicht. Nach den Verss. der Vf. erreicht der Dissoziationsdruck von CuO bei ca. 1025° 160 mm, d. h. den O-Druck in der Luft, so daß Cu_2O die stabile Form wird, wenn man CuO in der Luft auf über 1025° erhitzt. Die beim Erhitzen auf höhere Temp. entstehenden Gemische von Cupro- u. Cuprioxyd schm. bei ca. 1070° , so daß festes Cu_2O beim Erhitzen in Luft nur zwischen 1025 und 1070° beständig ist.

Nach MOISSAN (Ann. Chim. et Phys. [5] 21. 199) wird Kobaltoxyd beim Erhitzen in der Luft zu *Kobalto-Kobaltioxyd*, Co_3O_4 , oxydiert, das beim Erhitzen über dem Gebläse in CoO und O zerfällt. Vf. fanden, daß der Dissoziationsdruck von Co_3O_4 bei ca. 905° den O-Druck der Luft erreicht, so daß bei höheren Temp. Co_3O_4 in CoO und O zerfällt. Reines CoO zeigte nach 3-stdg. Erhitzen auf 1100° keinen Druck und erwies sich dann bei der Analyse als unverändert. Dies steht im Widerspruch mit der Angabe von RICHARDS u. BAXTER (Chem. News 81. 125), daß CoO bei ca. 800° in beträchtlichem Grade in Co und O zerfällt.

Nickeloxyd, NiO , verändert sich nicht, wenn es in O auf 200 — 450° erhitzt wird. Die Rk. des Zerfalls der höheren Oxyde des Ni in Nickeloxyd und O scheint dem-

nach nicht umkehrbar zu sein. Beim Erhitzen von NiO in der Luft wird bei ca. 1000° Druck bemerkbar, der bei 1245° bis auf 18 mm steigt. Die Dissoziation von NiO in Ni u. O ist demnach beträchtlich größer, als die von CoO in Co u. O.

Der Dissoziationsdruck von *Antimontetroxyd* kann nicht genau bestimmt werden, weil durch Sublimation von Sb₂O₃ bei Beginn der Dissoziation die Resultate kompliziert werden. Durch Best. der niedrigsten Temp., bei welcher Gewichtsverlust eintritt, wurde festgestellt, daß Sb₂O₄ in der Luft bei Abwesenheit reduzierender Gase auf ca. 950° erhitzt werden kann, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt.

Die Dissoziationsdrucke einer Anzahl von Oxyden ist von STAHL (Metallurgie 4.

682) nach der NERNST'schen Formel $\log p = \frac{Q}{4,57 T} + 1,75 \log T + 2,8$ berechnet worden. Die für die Dissoziation von CuO in Cu₂O und O und von NiO in Ni und O berechneten Werte 1406 u. 2478° sind nach den Messungen der Vf. sicher viel zu hoch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1344—50. Sept. [Mai.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab.) ALEXANDER.

P. T. Walden, *Der Dissoziationsdruck von Ferrioxyd*. In ähnlicher Weise, wie bei den im vorst. Ref. beschriebenen Messungen hat Vf. den *Dissoziationsdruck des Ferrioxys* bestimmt. Wegen der Höhe der anzuwendenden Temp. boten diese Verss. besondere Schwierigkeit, die durch aus dem Original zu ersiehende Maßnahmen überwunden wurden. Die Verss. haben gezeigt, daß beim Erhitzen von Ferrioxyd der Druck bei 1350° 160 mm, den O-Druck der Luft, erreicht, daß also Fe₂O₃ beim Erhitzen in der Luft bis ca. 1350° beständig ist. v. JÜPTNER (Theorie der Eisenhüttenprozesse, S. 12) hat 1030° als die Temp. berechnet, bei welcher Ferrioxyd beim Erhitzen in der Luft O abzugeben beginnt. — *Ferrioxyd* (mineralischer Magnetit) zeigte bei 1-stdg. Erhitzen auf 1350° keine Druckentw.

STAHL (Metallurgie 4. 682) hat den Dissoziationsdruck des Cuprioxys als 0,02 mm bei 927° berechnet. Zur Bestätigung dieses Resultates haben STAHL und KOCH ein Gemisch aus 5 g Cu₂O und 16,7 g Fe₂O₃ im bedeckten Porzellantiegel in einer Muffel 15 Min. lang auf 750° erhitzt u. erhielt dabei ein stark magnetisches Prod. STAHL schließt hieraus, daß Ferrioxyd bei dieser Temp. durch Cuprioxyd entsprechend der Gleichung: $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CuO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ reduziert wird. Da diese Interpretation die Berechnungen von STAHL u. v. JÜPTNER zu bestätigen scheint, aber mit den vom Vf. beim Ferrioxyd und den von FOOTE u. SMITH beim Cuprioxyd ausgeführten Messungen der Dissoziationsdrucke im Widerspruch steht, hat Vf. diesen Vers. wiederholt u. erhielt gleichfalls ein stark magnetisches Oxyd. Daß die B. eines magnetischen Prod. aber nicht durch die Reduktion von Ferrioxyd durch Cu₂O veranlaßt sein kann, geht daraus hervor, daß bei Verwendung von CuO das Resultat das gleiche ist. Die Entstehung eines magnetischen Prod. ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß sich Ferri- und Cuprioxyd unter B. des *Doppeloxyds*, CuFe₂O₄, vereinigen, das schon von LIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1512) dargestellt und als stark magnetische Verb. beschrieben worden ist. Daß bei dem KOCH'schen Vers. dieselbe Substanz entsteht, obgleich Cu₂O in einem bedeckten Tiegel erhitzt wurde, erklärt sich leicht aus dem Umstande, daß Cu₂O beim Erhitzen in der Luft bei Temp. unterhalb 1025° nicht beständig ist u. wahrscheinlich bei 750° schnell genug in CuO übergeht, um in 15 Min. eine merkbare Menge der magnetischen Doppelverb. geben zu können.

Vf. hat das magnetische Doppeloxyd durch Erhitzen von Ferri- u. Cuprioxyd in verschiedenen Mengenverhältnissen dargestellt und schließt aus den Resultaten seiner Verss., daß außer der Verb. CuFe₂O₄ mindestens noch ein bisher unbekanntes magnetisches Doppeloxyd von Fe und Cu vorhanden sein muß. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1350—55. Sept. [Juni] Yale Univ. Sheffield Lab.) ALEXANDER.

D. B. Dott, Notiz über Zinn. Von der durch Oxydation von Zinn mittels HNO_3 gebildeten *Metazinnsäure*, H_2SnO_3 , wird zuweilen angegeben, daß sie in SS. unl. sei. Dies ist unzutreffend; noch nach 4-stdg. Trocknen auf dem Wasserbade ist die S. in verd. HCl löslich. — Behandelt man zinnhaltige Erze nach der Vorschrift von Low mit Königswasser, dampft ein und trocknet, so ist ein Verlust von Zinn nicht zu vermeiden. Zweckmäßigerweise erwärmt man das Erz mit starker HNO_3 , bis alles Zinn in Metazinnsäure übergeführt ist; alsdann verd. man, filtriert, und kann nun das zurückbleibende Pulver trocknen, mit NaOH schmelzen u. das Sn volumetrisch bestimmen. — Die Analyse einer Legierung von Sn und Sb geschieht zweckmäßig wie folgt. Man schm. die Oxyde Sb_2O_3 und SnO_2 mit NaOH , teilt die Lsg. der resultierenden Salze in zwei gleiche Teile, sättigt die eine mit Oxalsäure, leitet in beide Lsgg. H_2S ein, wodurch in der oxalsäuren Lsg. nur Sb niedergeschlagen wird, verwandelt die Sulfide in Oxyde, wägt das resultierende SnO_2 und das Gemisch von $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ und bestimmt das Gewicht des Sb_2O_3 aus der Differenz. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 486. 17/10.) HENLE.

S. Shemtschushny und S. Bielynski, Kobalt-Zinn-Legierungen. Diese Legierungen, die bis jetzt systematisch nur von PUSCHIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 884; C. 1908. I. 108) nach der elektrometrischen Methode studiert wurden, und in denen er das Auftreten der Verb. CoSn konstatierte, wurden von den Vf. einer eingehenden thermometrischen u. metallographischen Unters. unterworfen. Das von ihnen ermittelte und in Figur 50 abgebildete Zustandsdiagramm beweist die B. zweier Atomverb. CoSn und Co_2Sn , deren Härte 5,5 diejenige des reinen Co bedeutend übertrifft. Von diesen Verb. ist das *Monokobaltstannid* unmagnetisch, zers. sich bei 927° unterhalb seines F. und tritt in zwei polymorphen Formen auf, die bei 515° ineinander übergehen. Das *Dikobaltstannid*, Co_2Sn , F. 1171° , ist unmagnetisch. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 364—70. 12/9. [8/6.] Petersburg. Polytechn. Chem. Lab.) v. ZAWIDZKI.

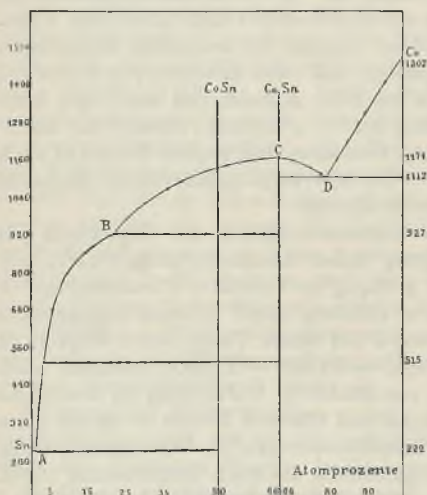


Fig. 50.

C. Marie, Über die Oxydierbarkeit des Platins. Vf. gibt zunächst eine historische Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten. Nach eigenen Verss. wird Platin als Anode in verd. H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH (sehr schwach), H_3PO_4 , HCl durch Gleichstrom oberflächlich oxydiert unter B. geringer, aber noch deutlich durch Wägung oder colorimetrisch nachweisbarer Mengen eines *dunkelbraunen Platinoxyds* [verschwindet beim Erhitzen auf dunkle Rotglut; II. in HCl bei Ggw. von KJ , langsam I. in H_2SO_4 bei Ggw. eines Reduktionsmittels (A., SO_2), sowie in h. konz. HCl , unl. in HNO_3]; Iridiumgehalt hat keinen, die Stromdichte (3,2—4,8 Ampère/qdm) nur sekundären, die Beschaffenheit der Oberfläche den meisten Einfluß auf die B. des Oxyds. — Durch folgende *Oxydationsmittel*, 2,5% KSO_4 in 10%ig. H_2SO_4 , 5% KMnO_4 in 2%ig. NaOH (sowie in H_2SO_4), n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in n. H_2SO_4 , 12% K_4FeCy_6 in 2%ig. NaOH , HNO_3 , KClO_3 in n. H_2SO_4 , wird Pt ebenfalls (wenn auch weniger

als elektrolytisch) deutlich oxydiert, während H_2O_2 in saurer oder alkal. Lsg., 5% Fe_2Cl_6 in 3%ig. HCl nicht merklich oxydieren; der Nachweis geschah colorimetrisch durch Lösen des gebildeten Oxyds in w. verd. HCl, die ein wenig KJ enthält. Reines Pt und Pt mit 20% Ir scheinen sich etwas leichter als Pt mit 1% Ir zu oxydieren. (Journ. de Chim. physique 6. 596—609. 26/9. [April.] Paris. Inst. f. angew. Chem. physik.-chem. u. elektrochem. Lab.) GRÖSCHUFF.

Organische Chemie.

H. Ley, Beziehungen zwischen Fluorescenz und organischer Chemie. Nachdem der Vf. die Erscheinungen der Fluorescenz, die physikalischen und chemischen Theorien, die zu ihrer Erklärung herangezogen wurden, und das Wichtigste über die fluorescierenden organischen Verbb. und die Fluorescenz hervorrufenden u. verstärkenden Gruppen dargelegt hat, kommt er zum Schluß, daß Fluorescenzunterss. zur Lösung von Konstitutionsfragen, die sich auf den feineren Bau chinoider Verbb. beziehen, wohl kaum viel beitragen werden. Der Träger der Fluorescenz ist besonders der isocyclische Benzolring; sie ist also eine ausgeprägte konstitutive Eigenschaft u. dürfte wertvolle Aufschlüsse für die Konstitution cyclischer Systeme geben. Auch wird es durch Vergleich der Absorptions- u. Fluorescenzerscheinungen möglich sein, die teilweise sehr komplizierten Verhältnisse bei der selektiven Absorption gel. organischer Verbb. zu enträtseln. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2027—38. 25/9. [1/6.] Leipzig.) BLOCH.

E. Orlow, Über die Oxydation von Ammoniak und organischen Basen durch Kontaksubstanzen. (Vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 855—68. 1023 bis 1044; C. 1908. I. 114. 1156) Bei Anwendung eines Kupferdrahtnetzes als Kontaksubstanz konnte ein Gemisch von Luft und Ammoniak zu Salpetersäure und salpetriger Säure oxydiert werden. Anfangs muß das Rohr, in dem sich die Kontaksubstanz befindet, von außen erwärmt werden, was aber unterlassen werden kann, sobald das Kupferdrahtnetz in starkes Glühen gekommen ist. — Diese Erscheinungen lassen sich gut für einen Vorlesungsversuch verwerten. — Anilin und ähnliche Basen wurden gleichfalls oxydiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 659—60. 20/5. [25/3.] Kostroma. Lab. der Techn. Schule.) LUTZ.

E. Orlow, Überführung von Methylalkohol in Formaldehyd und Darstellung von Formalin. IV. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 855. 1023; C. 1908. I. 115. 1155.) Es wird zur Verbesserung und Vereinfachung des Oxydationsapp. für Formaldehyd aus Methylalkohol ein „Kontaktzündkörper“ in Anwendung gebracht, wodurch die äußere Heizung der Röhren wegfällt. Zu diesem Zwecke dienen Stücken aus Bimsstein, die durch Tränken mit einer Lsg. von H_2PtCl_6 oder $PdCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ und darauffolgendem Glühen feinverteiltes Platin- oder Palladiumschwarz enthalten. An diesem Kontaktzündkörper entzündet sich das vorher auf 100° erwärmte Gemisch von Alkohol und Luft von selbst, infolgedessen kommt auch das Kupferdrahtnetz ins Glühen, wodurch die Oxydation vor sich geht. — Zum Zwecke leichter Reinigung des Formalins von anhaftendem Methylalkohol schlägt Vf. eine Abänderung für den früher beschriebenen App. vor, die darin besteht, daß der mit W. gefüllte Absorptionsapp. durch einen Rektifikationsapp. ersetzt wird, wobei die bei 41—42° abgehenden Dämpfe kondensiert werden. Dieser wiedergewonnene Methylalkohol kann von neuem zur Oxydation benutzt werden. Auf diese Weise gelingt es, das Formalin fast rein von Methyl-

alkohol darzustellen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 796—99. 30/7. [16/4.] Kostroma. Chem. Lab. der Gewerbeschule.) LUTZ.

E. Orlow, *Über die Oxydation des Äthyläthers durch Kontaktsubstanzen*. Durch Anwendung von Kontaktzündkörpern (vgl. vorstehendes Referat) und einem Kupferdrahtnetz läßt sich auch ein Gemisch von Äther und Luft, auf 100° vorgewärmt, zu Acetaldehyd und Formaldehyd oxydieren. Obgleich technisch von keiner Bedeutung, ist diese Tatsache dadurch wertvoll, daß die Oxydation von Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, die sonst bei Anwendung von Kontaktzündkörpern nicht möglich ist, nun leicht vor sich geht, indem zuerst durch die Kontaktrohren Ä. und Luft durchgeleitet wird bis zum Eintritt der Rk., und dann erst im Gemisch mit Luft der entsprechende Alkohol, der jetzt leicht oxydiert wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 799—800. 30/7. [16/4.] Kostroma. Chem. Lab. der Gewerbeschule.) LUTZ.

Charles Dorée und **John Addyman Gardner**, *Koprosterin*. Teil I. (Vgl. S. 1278.) Nach der von BONDZYNSKI und HUMNICKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 476; C. 97. I. 180) aufgestellten Formel $C_{27}H_{48}O$ erscheint das *Koprosterin* als ein Dihydrocholesterin; da aber kein Reduktionsprod. des Cholesterins mit Koprosterin identisch ist (vgl. hierzu DIELS, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1371; C. 1906. I. 1649), so bleibt die Beziehung zwischen den beiden Körpern noch völlig unbestimmt. Die nun in Angriff genommene Unters. des Koprosterins ergibt, daß es wie Cholesterin ein sekundärer Alkohol ist, der durch Chromsäure zum Keton, Koprostanon, oxydiert wird. Unter dem Einfluß von Natriumamylat erleidet es eine Isomerisation zum ψ -Koprosterin, das bei der Oxydation ebenfalls Koprostanon liefert. *Koprostanon*, $C_{27}H_{46}O$, aus 10 g Koprosterin in 70 ccm Eg. und 2,8 g CrO_3 bei einstdg. Erwärmen auf dem Wasserbade, Blättchen aus einer verdunstenden Lsg. in einer Mischung von 1 Tl. Aceton + 3 Tln. A., F. 62—63°, zll. in den gewöhnlichen Mitteln; absorbiert Br in CS_2 (vgl. WILLSTÄTTER, MAYER, S. 390). — *Semicarbazon*, $C_{28}H_{47}ON_3$, weißes Pulver aus Bzl. durch PAe. gefällt, sintert bei 187°, schm. bei 192° u. zers. sich bei ca. 195°. — *Phenylhydrazinverb.* von anormaler Zus., weiße, mkr. rechtwinklige Tafeln aus Bzl. + viel A., F. 192°, unl. in A., PAe. — *Oxim*, $C_{27}H_{47}ON$, weißes Pulver, F. 71° (erweicht bei 69°), zers. sich bei 80°, ll. außer in A., Methylalkohol. — Zur Umwandlung in ψ -Koprosterin kocht man 20 g Koprosterin 8 Stdn. mit einer Lsg. von 20 g Na in 400 ccm Amylalkohol, behandelt die Lsg. mit W., wäscht die alkoh. Schicht mit verd. SS. u. treibt dann den Amylalkohol mit Dampf ab; $C_{27}H_{48}O$ bildet Nadeln aus verd. A., F. 119° (nach dem Erweichen bei 115—116°), ll. in Essigester, Bzl., Chlf., wl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +31,55^\circ$ (0,84 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); ist gegen Br gesättigt; liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. Koprostanon. *Acetat*, $C_{28}H_{50}O_2$, Prismen aus A., F. 83—84°, sll. in den meisten Fl. *Benzoat*, $C_{28}H_{52}O_2$, entsteht beim Erhitzen von ψ -Koprosterin mit Benzoylchlorid auf 150° in 2 Stdn., zu Tafeln erstarrendes Öl aus Ä. + A., F. 85—86°, sll. in Aceton, Bzl., PAe. Beide Ester sind gegen Br gesättigt. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1625—33. September. London. Univ. Physiol. Lab.) FRANZ.

Hugo Schrötter und **Richard Weitzenböck**, *Über die Natur und Konstitution der Rhizocholsäure*. Die von den Vf., S. 495 und 1016, als *Cyclopentadien-oxycarbonsäure* formulierte *Rhizocholsäure*, $C_8H_8O_7$, hat sich bei weiterer Bearbeitung als *Benzolpentacarbonsäure*, $C_{11}H_8O_{10}$, herausgestellt. Beim Erhitzen zerfällt sie nämlich unter CO_2 -Abspaltung in sublimierende Pyromellitsäure, resp. deren Anhydrid, $C_{10}H_6O_8$. Sie entsteht wahrscheinlich durch eine sekundäre Rk.,

indem sich zuerst Kohle abscheidet, und diese zur Benzolpentacarbonsäure oxydiert wird. Daher kann die B. der Rhizocholsäure nicht mehr als Beweis für die *Zusammenghörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit den Terpenen* angesehen werden. (Monatshefte f. Chemie **29**. 749—52. 17/9. [2/7.*] Chem. Inst. d. Univ. Graz.)
BLOCH.

Paul Pikos, *Ameisensäure im Eisessig*. Vf. führt die Tatsache, daß man im Handel häufig Eisessig in sehr schlechter Qualität antrifft, nicht auf die Reinigungsmethoden selbst, sondern auf Nachlässigkeiten der betreffenden Laboratoriumsbeamten zurück. Entgegen der Ansicht von OST und KLEIN (S. 986) ist Vf. der Meinung, daß man auch nach anderen Methoden als durch Krystallisieren lassen und nachheriges Ausschleudern reinen Eg. darstellen kann, so nach der Methode von KLAR (vgl. „Technologie der Holzverkohlung“, S. 139) mittels Permanganats unter Anwärmen, ferner mittels Kaliumdichromats mit dem Vorteil, daß dem hochkonz., noch unreinen Eg. dasselbe in ungelöster Form zugesetzt wird. — Schließlich empfiehlt Vf. zur Gewinnung von Ameisensäurefreiem Eg. ein Kontaktverfahren, unter Verwendung von *Rhodium* als Katalysator, das Ameisensäure vollkommen in CO_2 und H zerlegt. 30 g Rhodium reichen aus für einen 2000 l Kolonnenapparat für unbegrenzte Zeit. — Zum Schluß weist Vf. darauf hin, daß die Ameisensäure als stärkere S. durch Zusatz von Alkalien zur Essigsäure vor dieser gesättigt wird, u. empfiehlt, diese Arbeitsweise mit der Kaliumpermanganatmethode zu verbinden. (Chem.-Ztg. **32**. 906—7. 19/9. [6/9.] Sawod-Lewaschow.)
BUSCH.

J. Koppel und M. Cahn, *Gleichgewichte im System: $\text{K}_2\text{O}-\text{C}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (Kaliumoxalat-Oxalsäure-Wasser)*. Die Feststellung der Gleichgewichte geschah nach denselben Gesichtspunkten wie bei der Unters. KOPPELS und BLUMENTHALS über das System: $\text{K}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 228; C. 1907. I. 1386). Zu den bekannten drei Oxalaten wurde noch ein neues von der Zus. $2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gefunden. Das Kaliumbioxalat, KHC_2O_4 , scheint oberhalb 15° als monoklines Anhydrid, unter 15° als rhombisches Monohydrat stabil zu sein. Zur Analyse wurde die freie S. alkalimetrisch, die Gesamtsäure durch Permanganat bestimmt. Festgestellt wurden die Isothermen von $0, 30$ und 60° , die kryohydratischen und die Siedepunktslinien. Der Umwandlungspunkt von $(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde dilatometrisch ermittelt.

Versuchsergebnisse. a) Die Isothermen. Bei 30° wurden folgende „besondere Punkte“ bestimmt. Die Formeln in [] geben die Bodenkörper an. Bei Punkt (P) enthalten 100 g Lsg.: 1. 71 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ neben 25,44 KOH, (B) 28,50 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [Löslichkeit des reinen $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]; (C) 28,62 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,62 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{K}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]; (D) 22,84 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1,02 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [$\text{K}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KHC}_2\text{O}_4$]; (E) 5,03 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2,53 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [Bioxalat + Tetraoxalat]; (F) 1,77 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2,01 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [Tetraoxalat]; (J) 0,53 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 12,51 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [Tetraoxalat + Oxalsäure]; (L) 12,46 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Zwischen der Löslichkeit des reinen KOH u. dem ersten besonderen Punkt liegt ein Minimum der Löslichkeit. B und C liegen sehr nahe beieinander. Bei weiterer Vermehrung des Gehalts an $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nimmt die Konzentration an Kalium u. C_2O_3 ab. Die Kurve wird rückläufig. D macht sich sehr wenig auf der Kurve bemerkbar. Das Existenzgebiet des neuen mit M bezeichneten Salzes $\text{K}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist nicht groß, die beiden Endpunkte liegen um 5% K_2O u. 2% C_2O_3 voneinander ab. Von E ab wird die Kurve noch stärker rückläufig, es sinkt auf Zusatz von Oxalsäure der Kalium- u. Säuregehalt, bis das Verhältnis 1 : 4 erreicht ist. Von F etwa ab hört die Rückläufigkeit auf, und es sinkt der KOH-Gehalt bis J von 0,8—0,3%. Von J nach L nimmt der Säuregehalt ab, der Oxalsäuregehalt nimmt auf Zusatz von Alkali also zunächst zu. Die von

ANDREW und FOOTE (Amer. Chem. Journ. **34**, 153; C. 1905. II. 1085) bei 25° ermittelten Werte harmonieren im wesentlichen mit denen der Vff. Aus den Kurven des Originals läßt sich nach dem Verf. VAN'T HOFFS ableiten, daß man Tetraoxalat durch Einengen aus der wss. Lsg. erhalten kann, nicht aber Bioxalat und das neu aufgefunden Salz. — Besondere Punkte bei 60°. (P) die Löslichkeit von KOH ist nach den Werten PICKERINGS zu 61,17 : 100 g Lsg. berechnet worden: [KOH·H₂O]; (B) 34,73 K₂C₂O₄ [KOH·H₂O]; (C) 36,75 K₂C₂O₄, 1,54 H₂C₂O₄ [KOH·H₂O + (K₂C₂O₄)₂·H₂C₂O₄·2H₂O]; (D) 32,93 K₂C₂O₄, 1,96 H₂C₂O₄ [(K₂C₂O₄)₂·H₂C₂O₄·2H₂O + KHC₂O₄]; (R) 11,25 K₂C₂O₄, 4,91 H₂C₂O₄ [KHC₂O₄]; (E) 10,05 K₂C₂O₄, 6,09 H₂C₂O₄ [KHC₂O₄ + KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (F) 4,00 K₂C₂O₄, 6,53 H₂C₂O₄ [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (J) 0,814 K₂C₂O₄, 31,64 H₂C₂O₄ [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O + H₂C₂O₄·2H₂O]; (L) 30,71 H₂C₂O₄ [H₂C₂O₄]. Die Zahlen bedeuten wie immer g Salz in 100 g Lsg. — Besondere Punkte bei 0°. (P) ca. 49,2 [KOH·2H₂O]; (B) 20,40 K₂C₂O₄, 0,276 H₂C₂O₄ [K₂C₂O₄·H₂O + (K₂C₂O₄)₂·H₂C₂O₄·2H₂O]; (C) 20,35 K₂C₂O₄, 0,164 H₂C₂O₄ [wie das vorige]; (D) 12,39 K₂C₂O₄, 0,327 H₂C₂O₄ [(K₂C₂O₄)₂·H₂C₂O₄·2H₂O + KHC₂O₄]; (E) 2,21 K₂C₂O₄, 0,863 H₂C₂O₄ [KHC₂O₄ + KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (F) 0,424 K₂C₂O₄, 0,799 H₂C₂O₄ [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (J) 0,225 K₂C₂O₄, 3,413 H₂C₂O₄ [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O + H₂C₂O₄]; (L) 3,366 H₂C₂O₄ auch als Bodenkörper.

b) Die kryohydratischen Linien. (Punkt P) -23,80° 1,40 K₂C₂O₄ 19,18 KOH [K₂C₂O₄·H₂O]; (B) -5,88° 19,43 K₂C₂O₄ [K₂C₂O₄]; (C) -6,00° (5,95°) 19,45 K₂C₂O₄, 0,196 H₂C₂O₄ [K₂C₂O₄·H₂O + (K₂C₂O₄)₂·H₂C₂O₄·2H₂O]; (D) -3,40° 12,17 u. 3,79 [K₂C₂O₄·H₂C₂O₄·2H₂O + KHC₂O₄]; (E) -0,78° 2,206 u. 0,879 [KHC₂O₄ + KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (F) -0,25° 0,371 u. 0,603 [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (J) -0,90° 0,0823 u. 3,341 [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O + H₂C₂O₄·2H₂O]; (L) -0,95° 3,302 H₂C₂O₄ [H₂C₂O₄·2H₂O]. Die Punkte der ersten Eisausscheidung in verd. wss. Oxalsäurelsgg. sind von ARRHENIUS, M. RAOULT, E. H. LOOMIS schon ermittelt worden. Sie stimmen vorzüglich untereinander überein, wie eine graphische Darst. im Original zeigt.

c) Die Siedegrenze der Lsgg. Die Kpp. ungesättigter Oxalsäurelsgg. sind, soweit es trotz der Zersetzlichkeit der Oxalsäure möglich war, bis zur Konzentration von 211,7 g in 100 g Lsg. bei 762 mm zu 116°, von 115,7 g bei 759 mm zu 110,65°, von 53,73 bei 756 mm zu 103,9°, von 20,85 bei 755,5 mm zu 101,58° ermittelt worden. Schon von 113,9° an beginnt die Zers. — Die Kpp. der gesättigten Lsgg.: Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie vorher. (Punkt AoPo) 111,8° 12,32 u. 27,90 KOH [K₂C₂O₄·H₂O]; (Bo) 106,25° 44,19 K₂C₂O₄ [K₂C₂O₄·H₂O]; (Co) 107,6° 49,17 u. 4,75 H₂C₂O₄ [K₂C₂O₄·H₂O + KHC₂O₄]; (Bo) 102,4° 22,70 u. 11,74 [KHC₂O₄]; (Eo) 103,0° 19,86 und 23,32 [KHC₂O₄ + KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (Fo) 103,4° 16,10 und 25,80 [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]; (Go) 105,50° 9,27 u. 44,78 [KH₃(C₂O₄)₂·2H₂O]. Der Punkt Go, der oberhalb Fo (Kp. der reinen Tetraoxalatlsg.) ist schon unsicher, weil infolge der Zers. der S. Temperaturkonstanz nicht mehr zu erlangen war. Ein Punkt der gleichzeitigen Sättigung an Tetraoxalat u. Oxalsäure kann nicht mehr bestimmt werden.

d) Die Umwandlung K₄H₃(C₂O₄)₃·2H₂O ⇌ K₂C₂O₄·H₂O + 2KHC₂O₄ + H₂O wurde dilatometrisch verfolgt. Nach den Bestst. der Löslichkeit mußte sie zwischen 80 und 95° vor sich gehen. Die Vff. versuchen so, daß sie den Niveau-stand des Barometers bei 3 verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb des Dilatometers feststellten und für diese eine Interpolationsformel aufstellten. Die Differenz zwischen dem endgültigen Stand nach der Umwandlung u. aus dem berechneten Stand des Dilatometers bei derselben Temp. unter der Voraussetzung, daß Umwandlung nicht stattgefunden hat, ist gleich der Volumenänderung, die das Salz bei der Umwandlung erfährt. Es wurde nun für die halbe Umwandlung eingestellt 86° und von Grad zu Grad das regelmäßige Ansteigen und Sinken des Flüssigkeitsfadens beobachtet und die Umwandlungstemperatur als zwischen 83 u. 84° liegend, beobachtet.

Übersicht über die Existenzgebiete der Kaliumoxalate. Zur Veranschaulichung der Existenzgebiete im untersuchten System bauten Vff. mit Hilfe der Isothermen, der kryohydratischen und der Siedelinien aus plastischer M. ein Modell auf, das im Original in verschiedenen Ansichten wiedergegeben ist. Die Erläuterungen, welche die Vff. dazu geben, sind ohne die Darst. nicht verständlich, weswegen auf das Original verwiesen werden muß. Die Löslichkeit der Oxalsäure ist schon von mehreren Seiten bestimmt worden und auch zu der vorliegenden Arbeit. Danach lösen 100 g W. bei 0° 3,52 g, bei 20° 9,52 g, bei 50° 31,46 g, bei 70° 61,09 g, bei 90° 120,24 g $H_2C_2O_4$. Die Existenz eines höheren Hydrats in dem Intervalle vom kryohydratischen Punkte bis zum Zersetzungspunkte ist nicht wahrscheinlich.

Das neu gefundene Salz $(K_2C_2O_4)_2 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ist neben Lsg. vom kryohydratischen Punkte bis 84° beständig, es wird aber in Berührung mit W. zum Bioxalat, dieses vom kryohydratischen Punkte bis ca. 50° zu Tetraoxalat zers. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 53—112. 1/10. [17/8.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.)

MEUSSER.

Hermann Grossmann, Die Bildung von Verbindungen in den Lösungen von Weinsäure und von Natriummolybdät. P. QUINET (cf. S. 767) hat bei seiner Arbeit die Unters. von A. ROSENHEIM und H. ITZIG außer acht gelassen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 707; C. 1900. I. 707), in denen festgestellt ist, daß das Maximum der Drehung im System $Na_2MoO_4 + C_4H_6O_6 + W.$ bei dem Verhältnis $1 C_4H_6O_6 : 1 Na_2MoO_4$ liegt, und daß diese auf B. einer auch im festen Zustande isolierbaren Komplexverb. $Na_2(MoO_3) \cdot C_4H_6O_6$ zurückzuführen ist. Ausführlich wurde das Natriummolybdänylitartrat auch von H. GROSSMANN u. H. PÖTTER untersucht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3874; C. 1905. II. 1592).

Die Beobachtungen QUINETS aus der Gefrierpunkts-, Drehungs- und Leitfähigkeitskurve haben keine richtige Deutung gefunden, insofern er das Molekularverhältnis falsch berechnet hat; der erste ausgezeichnete Punkt entspricht nämlich dem Mol.-Verhältnis $C_4H_6O_6 : 1 Na_2MoO_4$, der zweite $C_4H_6O_6 : \frac{1}{2} Na_2MoO_4$. Dieser Punkt ist ausgezeichnet durch ein Maximum der Gefrierpunktserniedrigung, während Leitfähigkeits- u. Drehungskurven keine Unstetigkeit aufweisen. Das Resultat stimmt ebenfalls zu den Ergebnissen GROSSMANN'S u. PÖTTER'S, die gefunden haben, daß bei diesem Molekularverhältnis Molybdänylitartrate entstehen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 50—52. 1/10. [27/8.] Berlin N. Inst. f. Zuckerindustrie.) MEUSSER.

E. I. Van Itallie, Über einige Citrate. Nach der von SCHREINEMAKERS (Chemisch Weekblad 1. 329; C. 1905. II. 1066) angegebenen Methode wurden die bei 30° auftretenden Gleichgewichte zwischen NH_3 , Citronensäure und H_2O und zwischen CaO , Citronensäure und H_2O untersucht; die Resultate der Unters. sind tabellarisch zusammengestellt und außerdem graphisch wiedergegeben, wobei die Komponenten des Systems als Ecken eines Dreiecks dargestellt sind. Die Unters. des Systems NH_3 -Citronensäure- H_2O hat zur Auffindung neuer Salze nicht geführt. Bei der Unters. des Systems CaO -Citronensäure- H_2O hat sich die Existenz der in der Literatur beschriebenen Salze $CaC_6H_5O_7 + H_2O$, $Ca_2(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ und $Ca_3(C_6H_5O_7)_3 + 7H_2O$ nicht nachweisen lassen, dagegen sind zwei neue Salze aufgefunden worden, nämlich ein Monocitrat, $Ca(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$, und ein Dicitrat, $CaC_6H_5O_7 + 4H_2O$. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1201—10. 3/10. Leiden. Anorg.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

W. Brasch und C. Neuberg, Biochemische Umwandlung der Glutaminsäure in n-Buttersäure. Als Muttersubstanz für die durch die Fäulnis des Caseins entstandene Buttersäure (vergl. Biochem. Ztschr. 7. 178; C. 1908. I. 515) kommt vor

allem die *Glutaminsäure* in Betracht. — Vff. haben nun Fäulnisverss. mit reiner Glutaminsäure ausgeführt und ihren Übergang in n. Buttersäure festgestellt. 5 g Glutaminsäure wurden in 250 ccm (bezw. 500 ccm) W. gel., mit Soda gerade alkal. gemacht, mit einigen Tropfen Fäulnislg. versetzt, nach 20-tägigem, bezw. vierwöchentlichem Stehen bei 38° die angesäuerte Fl. abdestilliert, im Destillat die n-Buttersäure als Silbersalz, bezw. als Calciumsalz identifiziert. Ausbeute an Glutaminsäure betrug 58% der Menge, die theoretisch aus Glutaminsäure entstehen kann. Die Menge der gleichzeitig entstandenen *Ameisensäure* betrug schätzungsweise ad maximum 36% der Theorie. Für die B anderer Fettsäuren bei der Glutaminsäurefäulnis waren keine Anhaltspunkte vorhanden. — Die bei der Wasserdampfdest. zurückgebliebene schwefelsaure Lsg. wurde auf ca. 75 ccm eingengt, mit Ammoniumsulfat nahezu gesättigt und im ZELMANOWITZschen App. mit Ä. extrahiert. Aus dem äth. Auszug ließ sich *Bernsteinsäure* isolieren. — Die Buttersäurespaltung der Glutaminsäure scheint in verd., ca. 1%_{ig} Lsgg. am vollständigsten vor sich zu gehen. Glutarsäure wurde im nicht flüchtigen Anteile stets vermißt. — Bei einem gleichen Fäulnisvers. mit Glutarsäure konnte eine flüchtige Fettsäure aus der Fäulnislg. durch Dest. nicht erhalten werden. (Biochem. Ztschr. 13. 299 bis 304. 24/9. Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst.) RONA.

F. D. Chattaway, *Einige Reaktionen des Dichlorharnstoffs*. Beim Einleiten von Chlor in die k., konz., wss. Lsg. von Harnstoff scheidet sich *Dichlorharnstoff*, $\text{CH}_2\text{ON}_2\text{Cl}_2 = \text{CO}(\text{NHCl})_2$, in kleinen Tafeln ab, die sich bei 83° unter B. von Chlorstickstoff zers. Dichlorharnstoff gibt alle Rkk. des Chlorstickstoffs; er wird schon durch k. W. leicht, wesentlich schneller aber durch verd. SS. oder Alkalien hydrolysiert. In Ggw. von SS. entsteht, da das primär gebildete NH_2Cl sich nach $3\text{NH}_2\text{Cl} = 2\text{NH}_3 + \text{NCl}_3$ umsetzt, hauptsächlich CO_2 , Ammoniumsalz und NCl_3 , während in alkal. Lsg. durch eine weitere Rk. zwischen NH_2 und NCl_3 Stickstoff frei wird. Durch Einw. von NH_3 auf die wss. Lsg. von Dichlorharnstoff entsteht *Diharnstoff*, $\text{CO} \langle (\text{NH} \cdot \text{NH}_2) \rangle \text{CO}$, aus dem durch konz. H_2SO_4 bei 100° Hydrazinsulfat in reiner Form erhalten wird. Diese *Hydrazinsynthese* verläuft so glatt, daß sie als Vorlesungsvers. gezeigt werden kann. (Chem. News 98. 166. 2/10.) FRANZ.

R. Engeland, *Destillation von Kreatinin*. 5 g reines Kreatininchlorid, der trockenen Dest. unterworfen, lieferte neben Blausäure, Pyrrol, *Dimethylamin*, identifiziert als Dimethylaminaurat. Durch das Auftreten von Dimethylamin unter den Destillationsprodd. erklärt sich der beim vorsichtigen Verbrennen der Kreatininverb. auftretende fischartige Geruch. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 65–66. 26/9. [20/7.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Rothmann, *Über das Verhalten des Kreatins bei der Autolyse*. 3. Mitteilung. Die Zerstörung und weitere Umwandlung des *Kreatins* und *Kreatinins* bei der Autolyse der Organe, wie die Entstehung von Kreatinin aus zugesetztem Kreatin, wie dies GOTTLIEB u. STANGASSINGER beobachtet haben (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 1; 55. 295; C. 1907 II. 421; 1908. I. 1986), ist von MELLANBY (Journ. of Physical Chem. 36. 447; C. 1908 I. 1405) auf Bakterienwrkg. zurückgeführt worden. Vf. hat deshalb die Autolyseverss. unter sorgfältigstem Ausschluß von Bakterien wiederholt und in Bestätigung mit den von GOTTLIEB u. STANGASSINGER gefundenen Ergebnissen stets eine Abnahme des Gesamtkreatinins, d. h. Zerstörung, resp. Umwandlung des Kreatins in andere Substanzen nachweisen können. Was die Entstehung von Kreatinin aus Kreatin anlangt, so ist es vorteilhaft, wie MELLANBY verfährt, durch das Eiweiß A. zu koagulieren, das Filtrat bei 37° einzudampfen, nochmals mit 75%_{ig} A. zu extrahieren und wieder einzudampfen. Auch bei Anwendung dieser

Modifikation konnte Vf. in Übereinstimmung mit den Angaben von GOTTLIEB und STANGASSINGER das Auftreten von Kreatinin in nachweisbarer Menge bei der Autolyse konstatieren. — Methodisch ist zu erwähnen, daß für die Best. des Kreatinins im Blut und in den Filtraten von den Eiweißkoagulis der Autolyseverss. die dreistündige Erhitzung in einer Konzentration von 2,20%ig. HCl und das Einengen der sauren Fl. auf dem Wasserbade bis auf ein ganz geringes Volumen gute Resultate gibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 131—42. 26/9. [11/8] Heidelberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Neminski und W. Plotnikow, *Über die Elektrolyse der Verbindungen von Aluminiumbromid mit Toluol und Benzol*. Die beiden Komplexverb. wurden nach der Vorschrift von G. GUSTAVSON („Organische Verbindungen in ihrem Verhältnis zu den Halogenosalzen des Aluminiums“, 1883, S. 27) aus reinem, trockenem Aluminiumbromid und Toluol oder Bzl. durch Durchleiten von HBr erhalten. Die gelbroten Fl. werden vom überschüssigen HBr durch Schütteln mit Toluol, bezw. Bzl. befreit. — Bei der Elektrolyse der Verb. $AlBr_3 \cdot 3C_7H_8$ und $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$ scheidet sich an der Kathode als obere Schicht Toluol oder Bzl. aus. Die Zunahme dieser Schicht ist der durchwanderten Elektrizitätsmenge proportional. Das „chemische Äquivalent“ des Bzl. oder Toluols, d. h. die durch 96540 Coulomb ausgeschiedene Menge, beträgt drei Grammoleküle. — An der Anode findet Bromierung statt unter Ausscheidung von HBr, und das Al, welches sich an der Kathode abcheiden müßte, löst sich infolge der Wrkg. des HBr unter Gasentw. wieder auf. — Die spezifische Leitfähigkeit der Komplexe, in reziproken Ohm ausgedrückt, beträgt 0,01. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 391—96. 15/6. [Januar.] Kiew. Lab. des Polytechn.) LUTZ.

Herbert Drake Law und Frederick Mollwo Perkin, *Oxydation von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe*. Teil II. *Substanzen mit negativen Substituenten*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 91. 258; C. 1907. I. 1188.) *m*- u. *p*-Nitrotoluol werden durch Chromylchlorid zu den entsprechenden Aldehyden oxydiert; das von ÉTARD (Ann. Chim. et Phys. [5] 22. 218) bei dieser Rk. erhaltene vermeintliche Nitrotoluchinon ist in Wahrheit durch weitergehende Oxydation entstandene *p*-Nitrobenzoesäure. Dagegen konnte aus *o*-Nitrotoluol kein Aldehyd erhalten werden, da in diesem Falle wahrscheinlich Chlorsubstitutionsprodd. entstehen. Die drei *Chlortoluole* ergeben gute Ausbeuten an Aldehyd. Mit *Benzol*, *Naphthalin*, *Anthracen*, *Phenanthren* und *Fluoren* reagiert Chromylchlorid sehr lebhaft, doch wurden außer Spuren von Chinonen keine einheitlichen Prodd. beobachtet. *Diphenylmethan* wird durch dieses Oxydationsmittel quantitativ in *Benzophenon*, *Triphenylmethan* in *Triphenylcarbinol* verwandelt.

Experimentelles. Zu einer Lsg. von *m*-Nitrotoluol in 5 Vol. CCl_4 setzt man die berechnete Menge Chromylchlorid mit 2 Vol. CCl_4 verd. und läßt die Mischung unter gelegentlichem Umschütteln 4 Wochen stehen; der dann entstandene braune Nd. wird abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen, durch etwas überschüssiges Natriumdisulfid zers. u. mit Wasserdampf behandelt; der übertriebene *m*-Nitrobenzaldehyd wird durch Fraktionieren vom unveränderten *m*-Nitrotoluol getrennt, Ausbeute 41%; im Rückstand der Dampfdestillation befindet sich etwas *m*-Nitrobenzoesäure. *m*-Nitrobenzaldehydsemicarbazon, $C_8H_8O_3N_4$, gelbliche Krystalle aus Eg., F. 236° (Zers.). — Analog entsteht *p*-Nitrobenzaldehyd; Semicarbazon, $C_8H_8O_3N_4$, gelbliche Krystalle aus Eg., F. 208° (Zers.). — *o*-Chlorbenzaldehydsemicarbazon, $C_8H_7ON_3Cl$, Tafeln aus Pyridin, F. 225—226°. — *p*-Chlorbenzaldehydsemicarbazon, $C_8H_7ON_3Cl$, Tafeln aus Pyridin, F. 230°. — *m*-Chlorbenzaldehydsemicarbazon, $C_8H_7ON_3Cl$, Tafeln aus Pyridin, F. 228°. — Zur Oxydation der KW-stoffe fügt man einen kleinen Überschuß CrO_2Cl_2

zur Lsg. derselben in CrO_2Cl_4 und zersetzt den nach kurzem Stehen gebildeten, dunkel gefärbten Nd. mit W. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1633—38. September. London. BOROUGH Polytechn. Inst.) FRANZ.

H. Hofer und F. Jakob, *Über die partielle elektrolytische Reduktion von Polynitrokörpern bei Gegenwart von Vanadinverbindungen*. Den anorganischen Überträgern (Salzen des Sn, Cu, Hg, Cr und Ferri) der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern (BOEHRINGER & SÖHNE, DRP. 116942 u. 117007; C. 1901. I. 150. 237) schließen sich die *Verbb. des Vanadins* (vgl. DRP. 172654; C. 1906. II. 724) als besonders wirksame Überträger an. Vanadin (ähnlich vielleicht auch Fe u. Cr) kann vom tiefen Oxydationspotential der Vanadinsäure an bis zum hohen Reduktionspotential der zweiwertigen Vanadinsalze eine kontinuierliche Skala von Potentialen bilden. Die Vf. haben versucht, Vanadinsalze als Überträger bei der *Reduktion von Polynitroverbb.* zu verwenden. Da nach HABER (Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 506; Ztschr. f. physik. Ch. **32**. 193; C. **98**. II. 25; 1900. I. 579) die Reduktion der einzelnen reduzierbaren Gruppen sich bei verschiedenem Potential vollzieht, u. die Vanadinverbb. in Mischungen von aufeinanderfolgenden Oxydationsstufen, je nach dem Konzentrationsverhältnis derselben, jedes gewünschte Potential besitzen, so war es zur partiellen Reduktion der Polynitroverbb. nur nötig, die Stromdichte so einzustellen, daß während der ganzen Elektrolyse ein konstantes Potential an der Kathode bestand, nämlich jenes, bei welchem die elektrolytische Reduktion der Anteile der höheren Vanadinverb. gleichen Schritt hält mit der Reduktion des Hydroxylaminokörpers durch die Anteile der niederen Oxydationsstufe. Dabei war allerdings das Eintreten sekundärer Prozesse nicht ganz ausgeschlossen.

Es wurden so aus allen untersuchten Polynitrokörpern, dem Dinitrotoluol-1:2:4, m-Dinitrobenzol, Dinitrotoluol-1:2:6, Dinitrophenol-1:2:4, Trinitrotoluol-1:2:4:6 und der Pikrinsäure, die Monoaminoderivate erhalten, dazu in den meisten Fällen etwas Diaminoderivat. Nebenprodd. sind bei den Dinitroverbb. Dinitroazoxyverbb. Die B. dieser Verbb. zeigt, daß HABERS Reduktionsschema (B. von Aminen über die Phenylhydroxylaminstufe) auch für Polynitroverbb. gilt. Weiter darf man mit BRAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4006; **40**. 3324; C. 1906. I. 230; 1907. II. 796) schließen, daß das Haupthindernis für den glatten Verlauf der partiellen Reduktion von Polynitrokörpern in der Hydroxylaminstufe liegt. Auch als Stütze für FLÜRSCHHEIMS Anschauungen (Journ. f. prakt. Ch. [2] **71**. 497; C. 1905. II. 545) über Substitutionsgesetze kann diese *Entstehung von Azoxyverbb. in saurer Lsg.* herangezogen werden.

Experimenteller Teil. A. Messungen. Die Vf. bestimmten die Eigenpotentiale der einzelnen Vanadinstufen an platinierterm Pt gegenüber einer mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 gefüllten Mercuro sulfatelektrode. Die Lsgg. enthielten $\frac{2}{5}$ Mol. des Vanadinoxids im Liter und außerdem 1 Mol. H_2SO_4 . Die auf die Wasserstoffelektrode umgerechneten Werte waren für *Vanadinsäure* $-1,17$ Volt, *Vanadylsulfat* $-0,76$ Volt, *Vanadinsulfat* $-0,23$ Volt. Ferner bestimmten die Vf. die „Reduktionsspannung“. In dem Gebiete, in welchem eine weitere Vermehrung der niederen Oxydationsstufe das Potential nur langsam erhöht, verursacht eine wachsende äußere Spannung ein kräftigeres Ansteigen des Stromes. Bei der Aufnahme der Spannungskurve findet man in dieser Gegend eine Unstetigkeit, u. die entsprechende Spannung bezeichnen Vf. als „Reduktionsspannung“. Vanadinsäure gestattet schon bei sehr kleinen Spannungen den Durchgang relativ hoher Ströme. Beim *Vanadylsulfat*, dessen Lsg. $\frac{4}{5}$ Mol. VO_2 u. $\frac{2}{5}$ Mol. H_2SO_4 im Liter enthielt, war der Reduktionspunkt $-0,41$ Volt, eine für Vanadin charakteristische Größe. Für dreiwertiges V war am Pt der Unstetigkeitspunkt 0 Volt, an einer Bleikathode mit einem Überspannungswert von $0,30$ Volt dagegen die Reduktionsspannung $+0,21$ Volt. — Für

Dinitrotoluol-1,2,4 als Repräsentant gleich stark depolarisierender Polynitrokörper zeigte eine alkoh. Lsg. von 2–3% Dinitrotoluol mit 3% H_2SO_4 ein Eigenpotential von $-0,36$ bis $-0,40$ Volt und ein Reduktionspotential von $-0,145$ Volt. — Aus diesen Werten ließ sich schließen, daß ein entsprechendes Gemisch von vier- und dreiwertigem V das zur Reduktion erforderliche Potential aufweisen würde, was durch die Ausführung der Verss. bestätigt wurde.

B. Reduktionsversuche. Als Kathodenraum benutzten die Vff. ein enges Becherglas, als Anode einen an einem überbleibenden Messingstab befestigten Bleistreifen, der in die Rührvorrichtung eingeklemmt und durch Gummistopfen mit der *Tonzelle* fest verbunden war, so daß diese als *Rührer* funktionierte. Anodenfl. war verd. H_2SO_4 , V kam in der vierwertigen Stufe zur Verwendung. Zur Messung der kathodischen Potentiale wurde an die aus Metalldrahtnetzen bestehende Kathode ein capillar ausgezogener Heber angelegt, letzterer unter Zwischenschaltung eines mit $\frac{1}{4}$ -n. H_2SO_4 gefüllten Bechergläschens mit einer Normalmercuro-sulfatelektrode verbunden und die EMK. nach der Kompensationsmethode gemessen. Die ganze Vorrichtung wurde im Wasserbad auf $50-60^\circ$ gehalten. Bei der Verarbeitung der elektrolysierten Fl. wurde ein event. vorhandener fester Rückstand abfiltriert und für sich weiter verarbeitet, dann der zur Erhöhung der Löslichkeit zugesetzte A. abgedampft, mit NH_3 annähernd neutralisiert, mit W. verd. und die Monamine, deren Sulfate weitgehend hydrolysiert sind, ausgefäht; dann wurde stark alkal. gemacht, um auch die Diamine ausäthern zu können.

I. *Dinitrotoluol-1:2:4*. In wss. Suspension tritt eine Reduktion erst bei etwa 70° ein u. führt zu ungünstigen Prodd., darum wurde als Kathodenfl. 20 g Dinitrotoluol, 180 ccm A., 10 ccm konz. H_2SO_4 , 20 ccm einer 19%ig. Vanadylsulfatlsg. (der %-Gehalt bezieht sich auf V_2O_5) gewählt u. nach längerer Elektrolysendauer immer 2–3 ccm konz. H_2SO_4 zugegeben. Pt als Kathodenmaterial. Stromstärke 1 Amp., Potentiale 0–0,03 Volt, Eigenpotential der Lsg. $-0,63$ bis $-0,59$ Volt; erhalten wurden 11,5 g *p-Nitrotoluidinsulfat*, 3 g *p-Nitrotoluidin*, 3 g Toluylendiamin und 5,5 g *2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol*, $C_{14}H_{12}O_5N_4$, helle, mkr. Nadeln (aus Aceton), F. 167° . Bei Erhöhung der Stromstärke erhöhte sich die Menge des Azoxykörpers auf Kosten des Nitrotoluidins. Mit Pb als Kathode entstanden unrein 9 g Dinitroazoxytoluol, 3,5 g Nitrotoluidin und 2 g Toluylendiamin, mit Sn als Kathode 7 g Dinitroazoxytoluol, 4 g *p-Nitrotoluidin* und 1 g Toluylendiamin, kein *o-Nitrotoluidin*. — Cu als Kathode eignet sich besser als Pt. Obgleich das Cu-Drahtnetz erst nach Herst. der Stromverbh. eingetaucht wurde, hatte es sich nach der Elektrolyse mit Cu-Pulver bedeckt. Stromstärke 1,5 Amp., Kathodenpotentiale konstant $-0,09$ bis $-0,13$ Volt. Es wurden erhalten in sehr reinem Zustand 9,5 g Nitrotoluidinsulfat, 3 g freies Nitrotoluidin und 3 g Toluylendiamin. Aus dem Fehlen von Dinitroazoxytoluol darf man schließen, daß bei Ggw. von V das Cu zur Vergrößerung der Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylaminkörpers beiträgt, wodurch die Kondensation von Nitroso- u. Hydroxylaminstufe vermieden wird. Cu allein übt diese Wrkg. nicht aus. In schwefelsaurer Lsg. ist es zur B. der Monoaminoderivate nicht geeignet, die BRANDSche Rk. konnte nur in salzsaurer Lsg. gelingen. Pt verhält sich bei Abwesenheit von V ähnlich dem Cu, und für die B. des Monamins ist sogar eine gewisse Konzentration des V notwendig.

II. *m-Dinitrobenzol*. Kathodenfl.: 18 g Dinitrobenzol, gel. in 180 ccm A., 10 ccm konz. H_2SO_4 und 25 ccm 15%ig. Vanadylsulfatlsg., nach 18 Ampèrestunden nochmals 10 g Dinitrobenzol; Strom 1,1 Amp., 2,7–3,0 Volt Klemmenspannung, Potentiale am Pt 0,01–0,03 Volt. Erhalten wurden 11,5 g *m-Nitroanilin*, 2 g *m-Phenylendiamin* und 4 g *Dinitroazoxybenzol*, $C_{12}H_8O_5N_4$, vom F. 145° . — III. *Dinitrotoluol-1:2:6*. Kathodenfl.: 100 ccm A., 6 ccm konz. H_2SO_4 , 20 ccm 12%ig. Vanadylsulfatlsg. und 10 g Dinitrotoluol; Stromstärke 1,6 Amp., Klemmenspannung 2,2 bis

2,3 Volt, Kathodenpotential 0,10 Volt. Erhalten wurden 1 g 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol, 5 g Nitrotoluidin (F. 91°) und 1 g Toluylendiamin. — IV. *Dinitrophenol-1:2:4*. Kathodenfl.: 100 cem A., 10 cem konz. H_2SO_4 , 20 cem 20%ig. Vanadinslg. und 9 g Dinitrophenol; 1,2 Amp. und 2,3—2,5 Volt; Kathodenpotential —0,03 bis —0,01 Volt; auf der Kathode (Pt) ein feiner, graublauer Überzug (Dinitroazoxyphenol?) Erhalten wurden 5 g *p*-Aminonitrophenol. Die Phenolgruppe hinderte also den normalen Verlauf nicht.

V. *Trinitrotoluol-1:2:4:6*. Kathodenslg.: 180 cem A., 10 cem konz. H_2SO_4 , 35 cem 25%ig. Vanadylsulfatlg. und 35 g Trinitrotoluol; Cu-Kathode, 1,3 Amp., 3,8—3,0 Volt, Potential —0,40 Volt, steigt zuletzt auf —0,15 Volt. Dinitrotoluidin wurde mit W. ausgefällt; erhalten 27 g eines *Dinitrotoluidins*, $C_7H_7O_4N_3$, hellgelbe bis orangefarbene, doppeltbrechende, gerad auslöschende Nadeln (aus W. oder verd. A. oder 30—40%ig. Essigsäure), sintert bei 108°, schm. bei 127° zu einer zähen Fl., die erst bei 150° dünnfl. wird; all. in Methylalkohol, A., ll. in Bzl. und Chlf., wl. in h. Bzn. und Lg.; gibt beim Diazotieren und Verkothen mit A. weiße Nadelchen vom F. 65°, wohl Dinitrotoluol-1:2:6; der ursprüngliche Körper wäre demnach *4-Amino-2,6-dinitrotoluol*, für welches jedoch F. 171°, für die 2-Aminoverb. F. 155° angegeben ist. — VI. *Pikrinsäure*. Cu-Kathode; Kathodenlösung: 180 cem A. 10 cem konz. H_2SO_4 , 35 cem 28%ig. Vanadylsulfatlg., 1,2 Amp., 2,6—2,9 Volt, Potential —0,33 bis —0,31 Volt, zum Schluß —0,23 Volt. Erhalten wesentlich *Pikraminsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3187—99. 26/9. [14/8.] Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule. München.)

BLOCH.

J. Bishop Tingle und F. C. Blanck, *Studien über Nitrierung*. III. *Nitrierung von Anilin und von gewissen N-Alkyl-, N-Aryl- und N-Acylderivaten desselben*. (Vgl. S. 403.) Zur Erklärung der Tatsache, daß *Anilin* unter gewöhnlichen Bedingungen nicht direkt nitriert werden kann, sondern in teerige Substanzen umgewandelt wird, wird meist angenommen, daß die Aminogruppe leichter angegriffen wird als der Benzolkern. Diese Annahme entbehrt nicht nur des experimentellen Beweises, sondern steht auch mit den Tatsachen nicht im Einklang, daß der Substitution im Kern eine Addition in der Seitenkette voranzugehen pflegt, und daß aromatische Nitrate meist beständig sind. Aromatische Nitrite dagegen sind außerordentlich unbeständig oder überhaupt nicht isolierbar. Dies legt die Vermutung nahe, daß salpetrige Säure die ungünstigen Resultate bei der direkten Nitrierung des Anilins veranlassen könnte. Vff. haben deshalb die früher (Amer. Chem. Journ. 36. 605; C. 1907. I. 632) beschriebenen Verss. zur direkten Nitrierung des Anilins unter Bedingungen wiederholt, bei denen die Ggw. von Stickoxyden nach Möglichkeit ausgeschlossen war, gelangten aber dabei im wesentlichen zu denselben Resultaten wie früher.

Neue Verss. zur Ermittlung der Konzentration der S., bei welcher die B. von *Anilinnitrat* aufhört, und das Verkohlen beginnt, zeigten, daß *Anilinnitrat* mit jeder S. erhalten wird, die weniger als 75,33% HNO_3 enthält, wenn bei Anwendung stärkerer S. (über 50%) das Gemisch gekühlt und Säureüberschuß vermieden wird. Bei SS. von 50,71—75,33% entsteht immer das früher (l. c.) beschriebene rosafarbige Prod. Daß bei SS. mit über 75,33% HNO_3 immer Verkohlungen eintritt, führen Vff. darauf zurück, daß auch bei großem Anilinüberschuß lokale Überhitzungen nicht vermieden werden können. Es ist zweifellos, daß bei der Verkohlungen die konzentrierte S. auf *Anilinnitrat*, nicht auf freies *Anilin* einwirkt. Wenn bei Ggw. von viel überschüssiger H_2SO_4 die Nitrierung glatt verläuft, so kann dies nicht auf einen „schützenden“ Einfluß zurückgeführt werden, den die Schwefelsäure auf die NH_2 -Gruppe ausübt; denn im Nitrat muß die NH_2 -Gruppe ebenso geschützt sein wie im Sulfat. Vff. sind vielmehr der Meinung, daß die

Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes bei direkter Nitrierung und bei Ggw. von H_2SO_4 ausschließlich auf den Einfluß zurückzuführen sei, den die H_2SO_4 auf die Verteilung der „Nitrierungswärme“ ausübt. Es wird beabsichtigt, noch weiteres experimentelles Material zur Bestätigung dieser Anschauung zu sammeln.

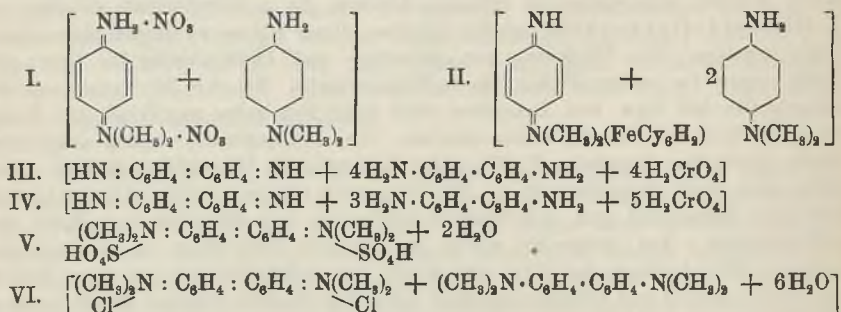
Für die Verss. mit *Anilinderivaten* wurden benutzt: A. Aliphatische Verbindungen. I. Alkylderivate: Methyl-, Äthyl-, Dimethyl- und Diäthylanilin. II. Derivate einbasischer SS.: Formanilid, Acetanilid, Trichloracetanilid, Propionanilid, Stearanilid. III. Derivate zweibasischer SS.: Oxanilsäure, Oxanilid, Succinanilsäure, Succinanilid, Tartranilid. IV. Derivate dreibasischer SS.: Citranilid, Citrodianil. — B. Aromatische Verbindungen. I. Arylderivate: Benzanilid, m-Brombenzanilid, Phenylsulfanilid, Diphenylamin, Benzalanilin. II. Derivate einbasischer SS.: o-Tolylsulfanilid, Phenylacetanilid, Pikranilid. III. Derivate zweibasischer SS.: Phthalanilsäure, Phthalanilid. Als Reagenzien wurden benutzt: HNO_3 (D. 1,46) und Gemische aus je 1,25 Mol. dieser S. mit 4 Mol. Eg., 4 Mol. wasserfreier Oxalsäure, 4 Mol. Trichloressigsäure und 4 Mol. konz. H_2SO_4 (D. 1,83, ca. 92%ig).

Die Verss. führten zu den folgenden Ergebnissen: I. Monoalkylderivate: Alle Nitrierungsverss. mit Verb. dieser Klasse gaben Teere, nur bei Ggw. von H_2SO_4 wurden, wie schon von früheren Autoren, die m-Nitroderivate erhalten. — II. Dialkylderivate: Auch bei den Gliedern dieser Klasse wurden im allgemeinen Teere erhalten. Die Nitrierung von *Dimethyl-* und *Diäthylanilin* bei Ggw. von H_2SO_4 ergab in beiden Fällen die m-Nitroderivate. Bei der Nitrierung von *Dimethylanilin* bei Ggw. von Essigsäure oder eines Gemisches aus Oxal- und Essigsäure wurde *p-Nitrodimehtylanilin* erhalten. Aus *Diphenylamin* wurden einige neue Verb. (gelbgrüne Krystalle, F. 60°, gelbe Krystalle, F. 190—194°) erhalten, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. — III. Derivate einbasischer aliphatischer Säuren: *Formanilid* gab bei direkter Nitrierung und bei Ggw. von H_2SO_4 das p-Nitroderivat. Aus *Acetanilid* wurde bei direkter Nitrierung ein Gemisch des o- und p-Nitroderivats, bei Ggw. von H_2SO_4 das m-Nitroderivat, bei Ggw. sowohl von Oxal-, als auch von Trichloressigsäure das p-Nitroderivat erhalten. Die Nitrierung von Trichloracetanilid, Propionanilid und Stearanilid ergab noch nicht identifizierte Prodd. — IV. Derivate einbasischer aromatischer Säuren: *Benzanilid* gab bei direkter Nitrierung ein Gemisch aus o-, m- und p-Nitroderivat. Bei Ggw. von H_2SO_4 wurde p-Nitrobenzanilid, bei Ggw. von Essigsäure m-Nitrobenzanilid und bei Ggw. eines Gemisches aus Oxal- und Essigsäure das p-Nitroderivat erhalten. Beim m-Brombenzanilid, Benzolsulfanilid, o-Tolylsulfanilid, Phenylacetanilid und Pikranilid konnte bisher keines der Nitrierungsprodd. identifiziert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1395—1412. September 1908. [August 1907.] Toronto, Can. MC MASTER Univ.)

ALEXANDER.

Richard Willstätter und Jean Piccard, *Über meri-Chinonimine. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1458; C. 1908. I. 2089.) XVII. Mitteilung über *Chinoide*. (XVI. Mitteilung S. 1022.) I. Reihe des p-Phenylendiamins. *Asymmetrisches meri-Chinondimethylämoniumnitrat*, $C_{16}H_{24}O_6N_6$ (I.). Das Nitrat des Wursterschen Rots ist, abweichend vom Bromid, eine Verb. von Imoniumsalz mit der Ausgangsbasis, nicht mit dem Salz derselben. Zu seiner Darst. leitet man in die Lsg. von 2 g Dimethylphenylendiamin in 75 ccm A. von 96% u. 5 ccm konz. HNO_3 unter Kühlung mit Eis-Chlorcalcium nitrose Gase, bis eine Probe, mit W. verd., durch Br keine Verstärkung der Farbe mehr zeigt; grüne, u. Mk. hell- bis dunkelblaue, unregelmäßig begrenzte, oft sechseckige Blättchen mit Kupferglanz (aus Holzgeist); die Lsg. erscheint rot, zeigt bei der Best. des Oxydationswertes mit $\frac{1}{100}$ -n. $SnCl_2$ -Lsg. etwa 46% chinoide Substanz. — *Merichinoides Eisencyanat aus asymmetrischem Dimethylphenylendiamin*, $C_{30}H_{37}N_{12}Fe$ (II.); man läßt 6,58 g Ferricyankalium, gel.

in 50 ccm W., unter Rühren in 2,72 g Base, gelöst in 3,4 g Eg. und 250 ccm W. eintropfen; schwere, grüne, rechteckige Täfelchen, wl. mit roter Farbe in W. und A., ll. und hellbraun in verd. HCl; die wss. Lsg. gibt mit Ferro- wie mit Ferrisalz Berlinerblau, mit Alkali entsteht nur Ferricyanat; entfernt man das Diamin mit Ä. und säuert an, so gibt FeCl_3 keine Fällung. Die Verb. enthält 1 Mol. Ferricyanwasserstoff mit 3 Mol. Diamin minus 2 Atomen H. — *Merichinoide Eisencyanate aus Tetramethylphenylendiamin.* Die Tetramethylbase gibt mit Ferricyanwasserstoff mehrere, und zwar nur *merichinoide* Verb.: das blaue Salz von WURSTER und SCHOBIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1807) von der annähernden Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{Fe} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 + \text{FeCy}_6\text{H}_4$ minus H (das ist $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 + \text{FeCy}_6\text{H}_3$), das in schwefelsaurer Lösung entsteht und in W. und SS. wl. ist und ein violettes Salz von der Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{Fe} = 3\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 + \text{FeCy}_6\text{H}_4$ minus H_2 (das ist $3\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3 + \text{FeCy}_6\text{H}_3$ minus H_2); dieses entsteht in essigsaurer Lsg., wenn man 0,876 g Ferricyanalkalium in 3 ccm W. in die Lsg. von 0,328 g Tetramethylphenylendiamin in 8 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure tropfen läßt; dunkle, goldgrün glänzende, in der Durchsicht meist violett bis rubinrot erscheinende, rechtwinklige Blättchen; wl. in SS.; zers. sich in wenigen Tagen gänzlich.



II. Reihe des Benzidins. *Merichinoide Chromate aus Benzidin.* Ein Chromat erhielten die Vff., wenn sie 1,60 g CrO_3 in 300 ccm W. eintropfen ließen in die Lsg. von 3,68 g Benzidin in 1 l $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure u. 25 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Na-Acetat; wahrscheinlichste Formel $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{10}(\text{CrO}_4\text{H}_4)_4$ (III.); mkr. dunkelblaue Krystalle mit rotem Glanz, unl. in W., wl. in HCl mit gelber Farbe; gibt mit SnCl_2 Benzidin. Das zweite Chromat, wahrscheinlich $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_8(\text{CrO}_4\text{H}_4)_6$ (IV.), entsteht beim Eintropfen bei 0° von 0,736 g Benzidin, gelöst in 100 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure in die Lsg. von 1,068 g CrO_3 in 100 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure; braun, in der Durchsicht violett, mikrokristallinisch; zers. sich bei längerem Aufbewahren im Exsiccator unter Gewichtsabnahme. — *Chinoide Derivate des Tetramethylbenzidins.* Die gelben Derivate sind von WILLSTÄTTER u. KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3761; C. 1904. II. 1545) als Diphenochinondiimoniumsalze erkannt worden. Die Verb. der grünen Reihe stehen mit denen der gelben nicht auf derselben Oxydationsstufe. Die gelben Salze sind holochinoid, die grünen *meri-*, nämlich annähernd halbchinoid zusammengesetzt. — Die Ähnlichkeit dieser Benzidinderivate mit den sauren Salzen der Triphenylmethanfarbstoffe ist damit auf die allgemeine Beziehung zwischen *meri-* und holochinoiden Verb. zurückgeführt. Das gelbe, holochinoide, saure Sulfat (V.) ist äußerst zersetzlich und enthält nach wenigen Stunden nur noch ein paar Prozent chinoider Verb. Die Farbe des frisch dargestellten, nicht getrockneten Sulfats schlägt, entgegen der Beobachtung von WILLSTÄTTER und KALB, auf Zusatz von Na-Acetat nicht um, sondern bleibt gelb. — Die Titration des *merichinoiden Chlorids* ergab Formel VI., Äquivalentgewicht 330. Daß es etwa halb *merichinoid* ist, zeigt

sich daraus, daß frische, nicht getrocknete Substanz nicht ganz ebensoviel Br zur Oxydation als SnCl_2 zur Reduktion verbraucht, entsprechend 55—53% chinoider Substanz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3245—52. 26/9. [14/8.] Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechnikums Zürich.)

BLOCH.

K. Hopfgartner, *Beitrag zur Kenntnis der Salicylsäureisenreaktion.* (Vergl. HANTZSCH, DESCH, LIEBIGS Ann. 323. 20; C. 1902. II. 782; KONOWALOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 1062; C. 1905. I. 86.) Vf. erhielt auf verschiedenen Wegen zwei krystallisierte Verbindungen der Salicylsäure mit dreiwertigem Eisen, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Verb. I.) und $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6$ (Verb. II.). — Verb. I. ist für die Salicylsäureisenrk. in Anspruch zu nehmen. Sie entsteht beim Versetzen einer ziemlich konz. Lsg. von Na-Salicylat mit FeCl_3 -Lsg. bei Zimmertemp. als schmutzig violette, anfänglich amorphe Fällung, die durch 24-stünd. Stehen unter der Mutterlauge in schwarzviolette Nadelchen übergeht. Die Krystalle verlieren bei 100° nur wenig an Gewicht; das W. kann bei höherer Temp., aber nicht ohne tiefergreifende Zers. ausgetrieben werden. Die Verb. I. ist unl. in A., Aceton, Ä., PAc., Bzl., Bzn., CS_2 , CCl_4 , Chlf.; wl. in W. mit violetter Farbe, leichter löslich in wss. FeCl_3 -Lsgg., u. zwar steigt die Löslichkeit mit zunehmendem FeCl_3 -Gehalt, so daß konz. Lsgg. tief violett gefärbt und schon in mäßig dicken Schichten ganz undurchsichtig sind. Bei der Auflösung erfolgt hydrolytische Spaltung; durch mehrmaliges Ausschütteln mit Ä. läßt sich die Salicylsäure den Lsgg. gänzlich entziehen, und aus den rein wss. scheidet sich dann $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ab, während die mit FeCl_3 hergestellten sich verfahren. Pyridin l. bei längerem Stehen ziemlich viel mit rotvioletter Farbe. Wss. Pyridinlsgg. l. in der Kälte, beim Erwärmen fällt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus. NH_3 wirkt ebenso, Alkalilsgg. scheiden gleich $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ab. — Verb. I. entsteht auch durch unmittelbare Einw. von Salicylsäure auf $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Beim Schütteln von frisch gefälltem u. ausgewaschenem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Salicylsäure und W. entsteht eine violette Lsg., nach monatelangem Stehen sind violettschwarze Nadelchen ausgeschieden.

Mischt man heiße, konz. Lsgg. von Na-Salicylat und FeCl_3 unter Rühren, so entsteht unter Abspaltung von Salicylsäure Verb. II. als rotbrauner Nd.; ziegelrote Kryställchen (aus Ä.-A. + Ä.) mit Krystalläther (wahrscheinlich 6 Mol.), der leicht entweicht; wird an der Luft rasch dunkler rostbraun, bei 100° schwarzbraun. Zers. sich bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schm. Sll. in 96%ig. A., Aceton, Chlf., Äthylbromid, ll. in Pyridin, swl. in A.-freiem Ä., unl. in PAc., Bzn., Bzl., Toluol, Xylol, CS_2 , CCl_4 . Die Lsg. in Pyridin ist rotviolett, die übrigen Lsgg. sind braunrot. Wss. Alkalien zers. die Krystalle beim Schütteln unter B. von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NH_3 gibt in der Kälte eine fast klare, rotbraune Lsg., die erst beim Erhitzen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ absetzt, wss. Lsgg. von Na-Salicylat l. langsam zu einer braunen Fl. — Reines W. l. zunächst nichts; bei längerem Schütteln, namentlich in gelinder Wärme, entsteht unter Violettfärbung Verb. I.; diese bildet sich auch beim Fällen der alkoh. Lsg. von Verb. II. mit W. Umgekehrt entsteht Verb. II. leicht aus I. beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Salicylsäure auf 155 — 160° , nicht aber beim Digerieren mit wss., alkoh. oder äth. Salicylsäurelsgg. — Die Lsg. von Verb. II. wird durch AgNO_3 nicht gefällt; erst nach mehrwöchentlichem Stehen bildet sich ein brauner, krystallinischer Nd., dessen Zus. ungefähr der Formel $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Ag})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ entspricht. — Beim Erhitzen der Verb. I. mit der 2—3-fachen Menge Salicylsäureäthylester auf ca. 120° , sowie beim längeren Stehen von Verb. II. in alkoh. Lsg. entsteht ein Äthylderivat der Formel $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ oder $\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$; Krystalle aus Ä. mit Krystalläther, der bei 100° entweicht. In allen Eigenschaften, besonders den Löslichkeitsverhältnissen, der Verb. II. sehr ähnlich.

Unter ähnlichen Bedingungen wie den von HANTZSCH und DESCH gewählten

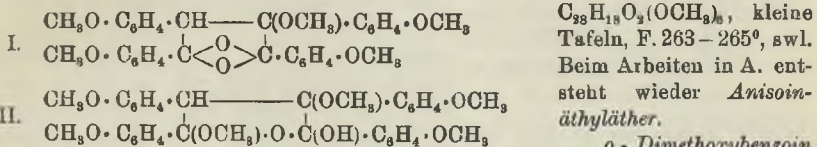
— Schütteln von 13 g FeCl_3 u. 32 g Na-Acetat in W. mit 33 g Salicylsäure in Ä. — wurde eine krystallätherhaltige Verb. der Zus. $\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_9$ erhalten; kleine, gelbrote Prismen (aus Ä.), in allen Eigenschaften, namentlich der Löslichkeit, der Verb. II. sehr ähnlich. Nimmt man zu denselben Mengen FeCl_3 und Na-Acetat nur 11 g Salicylsäure, so scheidet sich aus der Ä.-Schicht die einen Essigsäurerest enthaltende Verb. $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_9$ aus; Krystallmehl aus Ä., enthält anscheinend 6 Mol. Krystalläther.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Salicylsäureferriverb. wurden durch parallele Verss. mit 5-Bromsalicylsäure kontrolliert. Durch Fällen von bromsalicylsaurem Na oder NH_4 mit FeCl_3 -Lsg. bei Siedehitze entsteht die Verb. $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br})_9$. Krystalle (aus Chlf.-Ä.) mit wahrscheinlich 6 Mol. Krystalläther, der Verb. II. sehr ähnlich. Gibt beim Erhitzen mit Alkohol das Äthylderivat $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br})_9 \cdot (\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$; Krystalle mit (6 Mol.?) Krystalläther. — Arbeitet man bei der Fällung des bromsalicylsauren Na durch FeCl_3 bei Zimmerwärme, so erhält man die der Verb. I. entsprechende Verb. $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; dunkelvioletter, krystallinischer Nd., entsteht auch durch längere Digestion der h. gefällten Verb. mit W. — Das Na-Salz der *p*-Oxybenzoesäure gibt mit überschüssiger FeCl_3 -Lsg. bei Zimmertemp. die Verb. $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$, entsprechend der Verb. I.; gelbbraune Prismen, kaum l. in Ä., Chlf., PAe., Bzn., Bzl., wl. in W., aber zll. in A. und Aceton mit rotgelber Farbe. Ein Analogon der Verb. II. konnte durch Erhitzen mit *p*-Oxybenzoesäure nicht erhalten werden. — Löst man Salicylaldehyd in der 1 Mol. entsprechenden Menge 10%ig. KOH und fügt so lange konz. FeCl_3 -Lsg. zu, bis die zuerst braune Farbe in Violett umschlägt, so erhält man die Verb. $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$; dunkelbraune, fast schwarze Prismen (aus Xylol), ll. in Chlf. mit dunkelrotbrauner Farbe. Löslich in Xylol unter teilweiser Zers., unzers. l. in salicylaldehydhaltigem Xylol. Zers. sich mit A. und W., färbt wss. FeCl_3 -Lsgg. langsam schmutziggelblich; ist somit nicht identisch mit der Salicylaldehydferriverb., die in wss. Lsg. die Violettfärbung mit FeCl_3 bedingt.

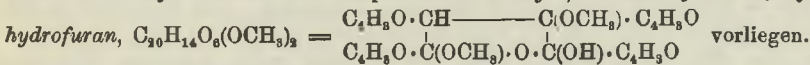
Bezüglich der Konstitution der Salicylsäureeisenverb. widerspricht keine der obigen Tatsachen der von HANTZSCH u. DESCH vertretenen und teilweise auch von KONOWALOW angenommenen Ansicht, daß die Ferriatome darin durch Vermittlung der Phenolgruppen mit den Säuremolekülen verknüpft sind, und die so entstehenden Verb. sehr wenig elektrolytisch dissoziiert, daher eigenartig gefärbt sind. Hydrolyse findet jedoch statt. — Die Bindung des Salicylsäureäthylesters bei der Entstehung der Verb. $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_8(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ aus Verb. I. kann kaum anders als durch die Phenolgruppe erfolgt sein. Auch die Leichtigkeit, mit der Verb. II. und die analoge aus Bromsalicylsäure eine Äthylgruppe aufnimmt, spricht für das Vorhandensein freier Carboxylgruppen. Die komplexe Natur von Verb. II. wird auch durch die Unmöglichkeit erwiesen, aus ihrer alkoh. Lsg. durch AgNO_3 Silbersalicylat zu fällen. — Endlich zeigt die B. der Salicylaldehydferriverb., daß eine Bindung von Eisen durch Phenolhydroxyl sehr gut möglich ist. (Monatshefte f. Chemie 29. 689—712. 17/9. [11/6.*] Innsbruck. Chem. Lab. d Univ.) HÖHN.

James Colquhoun Irvine und David Mc Nicoll, Die Bildung von Äthern aus Verbindungen des Benzoinotypus. Im Anschluß an die Unters. über die Einw. von HCl auf die methylalkoh. Lsg. von Benzoin (S. 250) wurde auch dessen Lsg. in A. mit HCl gesättigt, wobei in normaler Weise Benzoinäthyläther, Krystalle aus PAe., F. 62—63°, gebildet wird. Dieser Äther soll nach JENA und LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 155. 97) auch durch Einw. von Natriumalkoholat auf Benzoin entstehen, doch erweist sich das Prod. dieser Rk. als ein Gemisch von Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin. — Aus Anison wird beim Sättigen seiner methylalkoh. Lsg. überhaupt kein Methyläther erhalten; wie beim Benzoin beobachtet man die B.

eines Nd., während in der Lsg. nur *Anisil* aufzufinden ist. Das unl. Prod. läßt sich durch Auskochen mit Aceton in zwei Verb. zerlegen, die den unter gleichen Bedingungen aus Benzoin entstehenden Kondensationsprodd. entsprechen. Die von viel sd. Aceton gel. Verb. $C_{28}H_{18}O_8(OCH_3)_6$ ist daher als $\alpha,4,4',4'',4'''$ -*Pentamethoxy- α,β -dibenzoyldibenzyl* (I.) zu bezeichnen; sie bildet rhombische Tafeln aus Aceton, F. 218—219°, unl. in W., wl. in Ä., Aceton, A., ll. in Bzl., Chlf.; HNO_3 oxydiert zu Anisil; bei der Zinkstaubdest. im CO_2 -Strom entsteht p-Dimethoxystilben und Desoxyanisoin. Die unl. Verb. ist 2-Oxy-3,5-dimethoxytetraanisilyltetrahydrofuran (II.),



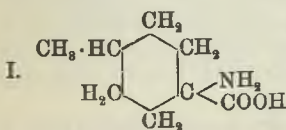
wird beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. nur langsam verändert; erst wenn die Konzentration des HCl 15% erreicht, wird eine kleine Menge *o*-Dimethoxybenzoinmethyläther gebildet; bei höheren Konzentrationen entsteht *o*-Methoxybenzoesäure. — Die Lsg. von *Furoin* in Methylalkohol färbt sich beim Einleiten von HCl stark dunkel; aus der Lsg. scheidet sich beim Stehen eine dunkelgrüne Substanz, F. ca 200° (Zers.), aus, die wegen ihrer Unlöslichkeit nicht gereinigt werden kann; nach der Analyse dürfte wohl hauptsächlich 2-Oxy-3,5-dimethoxytetra- α -furyltetra-



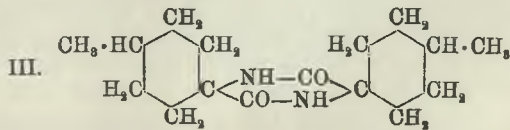
Zur *Darst. der Methyläther dieser Benzoin* muß man daher mit Methyljodid und Silberoxyd arbeiten. Die Äthylierung mit Äthyljodid und Ag_2O in Ggw. von Ä. gibt bei Benzoin u. Anisoin gute Ausbeuten; Furoin wird hierdurch nicht verändert. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1601—11. Sept. St. Andrews Univ. St. Salvatore and Leonard College. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

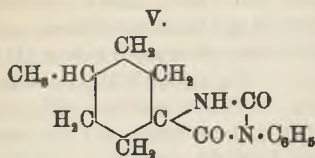
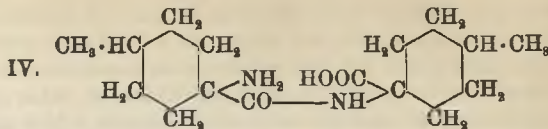
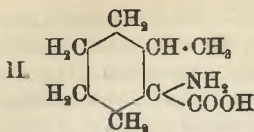
A. Skita und R. Levi, Über hydrocyclische α -Aminosäuren. (Vgl. SKITA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4. 67; C. 1907. II. 2047.) Vff. haben bei den isomeren Methylcyclohexaminocarbonsäuren I. und II. eine Analogie mit den aliphatischen α -Aminosäuren in der Richtung festgestellt, daß bei denselben die B. dimolekularer Anhydride eintritt, u. sich diese cyclischen 2,5-Diketopiperazine wieder zu cyclischen Dipeptiden aufspalten lassen, wie dies E. FISCHER bei den aliphatischen Piperazinen früher gezeigt hat. — Die genannten SS. erhielten Vff. aus den entsprechenden Methylcyclohexanonon über die Aminonitrile. Sie unterschieden sich in der Weise voneinander, daß die 1,2,2-Methylaminosäure (II.) sich schwerer verestern u. auch wieder verseifen ließ, als die 1,4,4-Methylaminosäure (I.). Vff. führen dies auf eine sterische Hinderung der benachbarten Methylgruppe zurück, deren Einfluß, wie schon früher (l. c.) beobachtet, besonders bei der Verseifung ein großer ist. Wie der Glycinester bei längerem Stehen oder beim Erhitzen ein festes Anhydrid bildet, gehen die beiden Aminoester ebenfalls in analoge Lactame über (vgl. III.), die durch partielle Hydrolyse zum cyclischen Dipeptid (vgl. IV.) aufgespalten werden konnten.



XII. 2.



100



Experimentelles. I. 1,4,4-Methylcyclohexanamino-carbonsäure. 1,4,4-Methylcyclohexaminonitril, $C_8H_{14}N_2$, B. aus 1,4-Methylcyclohexanon (Kp. 169—171°; Oxim, F. 37—39°) durch Schütteln mit einer wss. Lsg. von Cyankalium und Ammoniumchlorid mit so viel A. bis eine klare Lsg. entstanden war; die Rk. wurde durch

24-stdg. Stehen der Fl. oder 6-stdg. Erwärmen auf 60—70° zu Ende gebracht. — $C_8H_{14}N_2 \cdot HCl$, glänzende Blättchen, aus A., F. 191° (Zers.); das aus der wss. Lsg. des Salzes mit KOH gewonnene freie Aminonitril ist im Vakuum nicht destillierbares Öl, riecht basisch, reagiert alkalisch und zeigt deutliche Carbaminrk. — Zur Herst. der 1,4,4-Methylcyclohexanamino-carbonsäure, $C_8H_{14}O_2N$ (I.), braucht das Nitril nicht erst isoliert zu werden; sie bildet sich durch Einleiten von gasförmiger HCl bis zur Sättigung in das Gemisch von Keton, KCN und NH_4Cl , 10-stdg. Erhitzen zum Kochen nach dem Stehen über Nacht und dem Verdünnen mit W. u. Fällen aus dem so erhaltenen Hydrochlorid mit konz. Ammoniak. Aus dem nicht in Rk. getretenen Keton bildet sich ein Kondensationsprod. (vgl. WALLACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 76; C. 1907. I. 562). Die S. bildet weiße, glanzlose Blättchen, aus W., F. über 300°; unl. in W., unl. in allen organischen Solvenzien außer verd. Essig- u. Ameisensäure; ist fast geschmacklos; die wss. Lsg. der S. reagiert neutral, so daß für die Struktur auch die Betainformel in Betracht kommt; sie gibt mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. eine blutrote Färbung; reduziert rasch Mercurinitrat in der Wärme; $(C_8H_{14}O_2N)_2Cu + H_2O$, blau, verliert über 120° sein letztes Krystallwasser. Mit Phenylisocyanat bildet die S. in alkal. Lsg. die 1,4,4-Methylcyclohexanphenylureidosäure, $C_{15}H_{20}O_3N_2$, Krystalle aus A., F. 190°, nicht ll. in A., wl. in W., Aceton und Essigäther, unl. in Ä., Lg., Bzl.; durch Kochen mit 25%ig. HCl entsteht aus dieser das Hydantoin $C_{15}H_{18}O_2N_2$ (V.), aus h. A. + W., F. 184°, unl. in W. und Ä., l. in A. u. Aceton. — Beim Versetzen der Lsg. der Aminosäure in $\frac{1}{11}$ -n.- H_2SO_4 mit einer konz. Lsg. von Natriumnitrit entstand die 1,4,4-Methylcyclohexanoxyssäure, $C_8H_{14}O_3$, Krystalle aus W., F. 115°; gut l. in W., A., Ä., Aceton, weniger in Bzl. und Lg.; die alkal. Lsg. gibt mit Kupfersulfat und Chlorzink einen weißen, mit Kobaltnitrat einen rosaroten Nd.; beim Eindampfen der wss. Lsg. der rohen Oxyssäure setzte sich am Boden des Gefäßes in geringen Mengen ein Öl ab, das Br-Wasser und in Sodalg. Permanganat entfärbte; vielleicht ist es eine ungesättigte S., und es liegt ein ähnlicher Vorgang vor, wie der, den WALLACH bei der Überführung von Methylamin in ein Gemisch von Menthol und Menthen mittels salpetriger S. beobachtete. — 1,4,4-Methylcyclohexanaminosäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_2N$, B. durch Einleiten von HCl in die Lsg. der S. in absol. A., Erwärmen auf dem Wasserbade und Behandeln mit konz. NaOH unter Eiskühlung. Kp.₁₁ 103—105°; im Kolben verblieb eine kleine Menge einer wl. Substanz. Der Ester ist ein basisch riechendes Öl, die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus stark alkalisch, zieht keine CO_2 an der Luft an; wl. in W. D.²⁰ 0,928; wird durch Kochen mit W. leicht zur Aminosäure verseift. Pikrat, $C_{16}H_{22}O_6N_4$, gelbe Prismen aus A., F. 185°; ll. in A., wl. in W.; er reagiert sehr leicht mit Phenylsenföl in äth. Lsg. unter B. von $C_{17}H_{24}O_2N_2S$, Nadeln aus A., F. 205—206°.

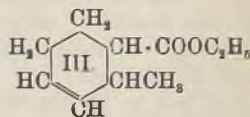
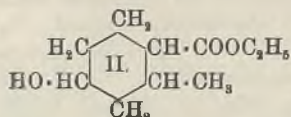
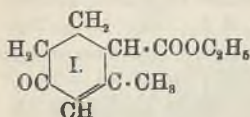
Beim Kochen des Esters mit Natriumalkoholat oder besser beim 20 stdg. Er-

hitzen im Bombenrohr auf 200° entsteht das *Anhydrid der 1,4,4-Methylcyclohexanaminocarbonsäure*, das bimolekularer Natur ist, und dem daher die Konstitution des *2,5-Diketopiperazin-3,6-bis-p-methylcyclohexans*, $(C_8H_{13}ON)_2$ (III.), zukommt, glänzende Blättchen aus h. Eg., F. über 300°, unl. in allen Lösungsmitteln außer Eg. und Phenol; neben unverändertem Aminoester war noch ein ätherlös., öliges Reaktionsprod. vorhanden, das nicht basisch reagierte, u. dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. — Durch Erhitzen des Lactams mit gesättigter HBr im Rohr, 40 Minuten auf 100° (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1104; C. 1902. I. 911) ging es in Lsg., aus der eine kleine Menge des *cyclischen Dipeptids* (IV) erhalten u. als Kupfersalz, $(C_{16}H_{27}O_3N_2)_2Cu$, bestimmt wurde; dunkelrotviolette Krystalle, wasserfrei. — Um die Verkettungsfähigkeit der cyclischen Aminosäuren zu prüfen, stellten Vff. das *gemischte, alicyclisch aliphatische Dipeptid*, $C_{11}H_{20}O_3N_2$, dar durch Verkopplung von Alanylchlorid mit dem Ester der 1,4,4-Aminosäure und Verseifung; feine Kryställchen, aus ammoniakhaltigem W., F. über 300°; $[\alpha]_D^{20} = +22,33^\circ$ (0,5 g, gel. in 20 ccm 21%ig. HCl; D. der Lsg. 1,170). — Beide cyclischen Dipeptide zeigen noch keine Biuretreaktion, die wohl bei weiterer Verkopplung auch hier zu erwarten ist.

II. 1,2,2-Methylcyclohexanaminocarbonsäure. Da Vff. hofften, nach den STRECKERSchen Angaben die Ausbeute an Aminosäure zu verbessern, stellten sie zuerst das *1,2,2-Methylcyclohexanoxynitril*, $C_8H_{13}ON$, her, verfolgten diesen Weg aber nicht weiter, da die Ausbeute nicht besonders war; die Acetylverb. des Oxynitrils, $C_{16}H_{19}O_3N$, entstand aus 1,2-Methylcyclohexanon in A., Zufügen von H_2SO_4 und einer wss. Lsg. von KCN, 24-stdg. Stehen und Kochen des abgeschiedenen u. isolierten Öls mit Essigsäureanhydrid; die Krystalle sind ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Das *1,2,2-Methylcyclohexanaminonitril*, $C_8H_{14}N_2$, entsteht durch 2-stdg. Erwärmen auf 60° einer Lsg. von 1,2-Methylcyclohexanon in Lg. + KCN, NH_4Cl u. etwas W; nach 2-tägigem Stehen wurde durch Einleiten von gasförmiger HCl das salzsaure Salz $C_8H_{14}N_2 \cdot HCl$ ausgefällt; aus einem Gemisch von absol. A. und Ä. (1 : 10), glänzende Krystalle, die sich nach dem Trocknen bei 182° zers.; ll. in W. und A., wl. in Aceton, unl. in Ä.; mit KOH entsteht das ölige Aminonitril, das sich auch im Vakuum nicht destillieren läßt. Da durch 48-stdg. Kochen mit konz. HCl die *1,2,2-Methylcyclohexanaminocarbonsäure*, $C_8H_{15}O_2N$, nur in wenigen Prozenten erhalten wurde, wurde das Nitril durch 10-stdg. Erhitzen auf 100° im Bombenrohr mit konz. HCl verseift. Das sich dabei abscheidende Öl konnte durch seine Bisulfidverb. als 1,2-Methylcyclohexanon nachgewiesen und getrennt werden; aus dem Rückstand wurde die Aminosäure durch Füllen mit konz. Ammoniak nach der Behandlung mit A. erhalten; Krystalle, F. über 300°; sie schmeckt deutlich süß. — *Naphthylureidosäure*, $C_{16}H_{23}O_3N_2$, aus der Aminosäure + Naphthylisocyanat in alkal. Lsg., Nadeln aus Weingeist, F. 180° unter Zers.; ll. in A., weniger in Aceton, wl. in W., unl. in Ä. — *Äthylester*, $C_{10}H_{19}O_2N$, B. durch 10-stdg. Erhitzen der mit HCl-Gas gesättigten alkoh. Lsg. der salzsauren Aminosäure im Bombenrohr auf 100°; farbloses, basisch riechendes Öl, $Kp_{13} 99-100^\circ$; wl. in W., die Lsg. reagiert auf Lackmus stark alkalisch; durch Kochen mit W. wird er nicht verseift, sondern erst nach Zugabe von NaOH. — *Phenylthiocarbaminoverbindung des Esters*, $C_{17}H_{21}O_2N_2S$, Nadeln aus A., F. 198-199°, wl. in A., unl. in Ä. — *Bimolekulares Anhydrid der 1,2,2-Aminosäure*, $(C_8H_{13}ON)_2$, B. wie sein Isomeres durch 24-stdg. Erhitzen des Aminoesters im Bombenrohr auf 200°; Nadeln aus sd. Eg., F. über 300°; unl. in allen organ. Solvenzien außer in Eg. und Phenol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2925-37. 26/9. [17/7.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.)

BUSCH.

von A. Ardan und M. Kranß.) Vf. hat in vorliegender Arbeit festgestellt, daß bei der Reduktion vom Mesityloxyd (vgl. DARZENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 152; C. 1905. I. 589) und Phoron nach SABATIER u. SENDERENS die folgenden (bezw. die entsprechenden) Reduktionsstufen anzunehmen sind: Phoron \rightarrow Valeron \rightarrow Diisobutylcarbinol \rightarrow 2,6-Dimethylheptan-3 \rightarrow 2,6-Dimethylheptan; bei den cyclischen ungesättigten Ketonen, dem 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 und dem HAGEMANNschen Ester (I) wurde dagegen eine viel weitgehendere Reduktion unter Überspringung obiger Zwischenstufen zu Substanzen beobachtet, die den ungesättigten und gesättigten KW-stoffen entsprechen, ersteres wurde in das 1,3-Dimethylcyclohexan, letzterer in einen Tetrahydrotoluylsäureester (III.) übergeführt;



doch muß auch hier angenommen werden, daß zuerst die Doppelbindung reduziert wird; ebenso ist bekannt, daß die gesättigten, cyclischen Ketone leicht in Alkohole übergehen. Es ist so ein einfacher Weg gegeben, um, von α, β -ungesättigten Ketonen ausgehend, zu cyclischen KW-stoffen und ihren Derivaten zu gelangen. — Ein verschiedenes Verhalten von aliphatischen u. alicyclischen α, β -ungesättigten Ketonen gegen andere Reduktionsmittel ist schon früher von HARRIES etc. festgelegt worden.

Bei der Reduktion von *Mesityloxyd* durch 7-stünd. Erhitzen über Ni im H-Strom (100 ccm in der Minute) auf 185° wurde ein Reduktionsprod. vom Kp. 90—136° erhalten, das in 4 Fraktionen zerlegt wurde; aus dem Hauptanteil (Kp. 110—116°) ging nach weiterem Destillieren die größte Menge von 114—116° über und erwies sich als *Methylisobutylketon*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, von dem 60% der Theorie erhalten wurde; es gibt mit Natriumbisulfit eine feste Bisulfitverb.; Semicarbazon, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}_2$, wl., F. 132—134°. Aus der Fraktion von 132—136° wurde unverändertes *Mesityloxyd* erhalten, aus dem Rest beim Versetzen mit Phenylisocyanat das *Phenylurethan des Methylisobutylcarbinols*, $\text{C}_9\text{H}_{18} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Krystalle, aus Essigäther, F. 143°. — Da die Analyse der kleinen Menge niedriger sd. Anteile u. eine geringe Menge W. auf die Ggw. von KW-stoffen hinwies, wurde das *Mesityloxyd* bei 210° im H-Strom (220 ccm in der Minute) einer 8-stünd. Reduktion unterworfen. Aus dem Reduktionsprod. wurde eine Fraktion vom Kp. 62—69° abgeschieden, deren Hauptmenge beim weiteren Destillieren bei 62° siedete u. als *2-Methylpentan* oder *Äthylisobutyl*, C_6H_{14} , erkannt wurde. — Bei 5-stündiger Reduktion nach SABATIER von *Phoron*, bei 225°, im H-Strom (100 ccm in der Minute), die unter geringer Verharzung erfolgte, entstand als Hauptprod. in 65% Ausbeute das *Valeron*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, Kp. 166°; Oxim, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}$, Kp. 115—117°. Da auch hier die Analyse der niedrig sd. Fraktion für die Ggw. eines KW-stoffs sprach, wurde *Phoron* bei 235°, 5 Stdn., bei einer H-Geschwindigkeit von 280 ccm reduziert. Die reduzierte Fl. wurde in 4 Fraktionen zerlegt: 1. 131—140°, 2. 140—163°, 3. 163—170°, 4. 170—175° u. aus der ersten das *2,6-Dimethylheptan*, C_9H_{18} , Kp. 132—134°, D.²⁰ 0,7120, erhalten. Aus der zweiten Fraktion konnte kein einheitlich sd. Anteil erhalten werden, doch ist die Ggw. eines ungesättigten KW-stoffs nicht unwahrscheinlich, da das Destillat Bromwasser und Permanganat in kurzer Zeit entfärbte. Die dritte, Hauptfraktion, war wieder *Valeron* in etwas geringerer Menge als vorher, und aus der vierten konnte mit Phenylisocyanat das *Phenylurethan des Diisobutylcarbinols*, $\text{C}_9\text{H}_{18} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten werden, Krystalle aus Essigäther, F. 154°.

Bei der SABATIERschen Reduktion von *Dimethyl-1,3-cyclohexen-3-on-5* bei 235°

während 6 Stdn., H-Geschwindigkeit 100 ccm in der Minute, entstand in 75% Ausbeute ein deutlich nach Petroleum riechendes, schließlich von 119—120° destillierendes Reduktionsprod., das sich als *Dimethylcyclohexan*, C_8H_{16} , erwies; D.²⁰ 0,7822. Es hat denselben Kp. wie das Octonaphthen des Erdöls, das von BEILSTEIN etc. aus dem kaukasischen, von MABERY aus dem kalifornischen Petroleum abgetrennt wurde. Der natürliche KW-stoff zeigt jedoch eine geringere D. (0,7503), wie der synthetische. Vf. empfiehlt einen weiteren Vergleich des auf verschiedene Weise synthetisch gewonnenen KW-stoffs, deren D. von den einzelnen Autoren sehr verschieden angegeben ist (der vom Vf. gefundene Wert steht dem von SABATIER erhaltenen, D.²⁰ 0,7844 am nächsten), besonders für die von ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 780; C. 95. I. 1113) begonnene Erörterung der Frage nach der Identität dieses KW-stoffs mit dem Octonaphthen des Erdöls. Jedenfalls sind die synthetisch hergestellten 1,3-Dimethylcyclohexane als Gemisch der cis- und trans-Formen dieses KW-stoffes anzusehen.

Vf. stellte den *Hagemannschen Ester* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 876; C. 93. I. 930), Kp. 268—272° ohne Zers. aus *Methylcyclohexanolonidcarbonester* (cf. RABE, LIEBIGS Ann. 332. 22; C. 1904. I. 1565) dar (vgl. RABE, MERLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 969. 983; C. 1905. I. 1014). Die Ausbeute an letzterer Substanz konnte SCHOSSEBERGER dadurch von 21 auf 40% steigern, daß er ganz frisch destillierten Acetessigester gebrauchte und bei seiner Kondensation mit Formaldehyd gut schüttelte und kühlte. — Bei 4-stünd. Reduktion des HAGEMANNschen Esters nach SABATIER bei 280—285° im H-Strom (100 ccm in der Minute) wurde der *Tetrahydro-o-toluylsäureester*, $C_{10}H_{16}O_2$ (III.), erhalten, Kp. 204—208°; da die intermediäre B. des Oxyesters (II.) nicht vermieden werden kann, trägt der Ester die Doppelbindung in Stellung 2 oder 3, vom Methyl aus gerechnet; der unscharfe Kp. spricht für ein Gemisch dieser beiden Isomeren. Durch Kochen mit alkoh. Kali wurde die entsprechende ungesättigte *Tetrahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_2$, erhalten, Kp. 114 bis 130°; in Sodalslg. entfärbt sie augenblicklich Permanganat- oder Bromslg.; in letzterem Falle scheidet sich bald das *Dibromid*, $C_8H_{12}O_2Br_2$, aus, Krystalle, aus Methylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2938—46. 26/9. [17/7.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.)

BUSCH.

W. D. Malenück, *Zur Chemie der Protamine*. 1. Mitteilung. *Über das Protamin aus den Spermatozoen des kaspischen Störs, Acipenser Guldenstädtii*. Das nach der KOSSELSchen Methode gewonnene schwefelsaure *Protaminsalz* aus den Spermatozoenköpfen des russischen Störs wurde mit dem 3-fachen Volumen 96 bis 98%ig. A. aus der wss. Lsg. gefällt. Bei wiederholter Fällung der Protaminsulfatlg. durch A. wird der größte Teil der mineralischen Beimischungen, hauptsächlich schwefelsaures Ca, entfernt: der Aschegehalt sank von 3,75% nach 7-maliger Fällung auf 1,32%. Ebenso demineralisierend, wenigstens was das $CaSO_4$ betrifft, wirkt die Verdampfung der wss. Protaminsulfatlgg. Gleichzeitig verliert der Nd. die Fähigkeit, flockig auszufallen, sondern gewinnt Verklebungseigenschaften und scheidet sich beim weiteren A.-Zusatz als homogene, fest an die Gefäßwand haftende halbdurchsichtige M. aus. — Die Fähigkeit der Protaminsulfatlgg., bei bestimmter Konzentration in ölförmigen Zustand überzugehen, ist eine charakteristische Eigentümlichkeit der Protamine. Bei der Überführung des Pikrats wieder in Sulfatform, wurde der Ä. mit Vorteil durch Aceton ersetzt: das in Aceton unl. Protaminsulfat fällt bei Schwefelsäurezusatz zur Acetonprotaminpikratlg. in Form eines flockigen Nd. aus, wobei die Pikrinsäure in Aceton gel. bleibt. Bei Auflösen der Protaminpikratnd. in Aceton blieben unl. Reste von Adeninpikrat übrig. — Die Protamin- ausbeute ist bei Fällung durch Natriumpikrat beinahe um 10% größer als die bei der Alkoholmethode, deshalb bediente sich Vf. später ausschließlich der letzteren

Methoden. Bei dieser werden die schwefelsauren Extrakte unter stetem Rühren mit wss. Natriumpikrat zusammengebracht, die flockigen, orangegelben Ndd. werden abgenutscht, an der Luft getrocknet, in Aceton gel. Zu der abfiltrierten Acetonlsg. wird dann vorsichtig tropfenweise H_2SO_4 zugesetzt, bis sich Sulfatnnd. noch zu bilden vermögen. Anhaftende Pikrinsäure wird leicht entfernt durch wiederholte Auflösung des Nd. in W., Fällung der eingedampften Lsg. u. Zerreiben mit Aceton im Mörser. Die zuerst klebrige Sulfatmasse wird beim Zugießen von A. bald spröde und kann leicht zu Pulver zerrieben werden. — Aschegehalt von Präparaten aus den ersten 3 Extrakten: 0,34%, 0,33%, 0,29%; aus den folgenden Auszügen 0,12 bis 0,1%. Zus. des nochmals ins Pikrat, dann ins Sulfat überführten Präparates. C 37,36%, H 6,74%, N 20,96%, O 27,6%, S 7,34% entsprechend der Formel $C_{27}H_{55}N_{13}O_7 \cdot 2H_2SO_4$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 99—112. 26/9. [26/7.] Charkow. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.)

RONA.

L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger, *Über die spektralen Eigenschaften des Eigelbs*. Die Absorptionsspektren des Eigelbs in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt folgende Tabelle:

Lösungsmittel	Wellenlänge $\lambda =$												
	500	490	480	470	460	450	440	430	420	410	400	390	380
Wasser aus Ei, 6 Tage im Brutofen					462								
Aceton													
16%ige Lsg.			481			450		433				(399)	(379)
16%ige Lsg.			481			453			427			(403)	(382)
8%ige Lsg.			482			453			429				
32%ige Lsg. aus Ei, 10 Tage im Brutofen			482			453			429				
Alkohol			480			450			426			(404)	
Äther													
70%ige Lsg.			480				447			422			
35%ige Lsg.			480				450			424			(378)
Extrakt, 15 Mo- nate alt			481				449			426		(399)	(378)
												(405)	(381)
Chloroform			490			459			430			(408)	(380)
			491			459			433				(383)
Benzol			490			458			432			(407)	
			492			460			432			(409)	
Trocken auf Glasplatte			491			456			(428)			(400)	

Absorptionen, deren Zahlen eingeklammert sind, sind sehr schwach. (PFLÜGERS Arch. 124. 585—90. 7/10. Berlin. Pharmakol. Lab. von L. LEWIN u. Charlotten-
burg. Photochemisches Lab. der techn. Hochschule.)

RONA.

William Sutherland, *Eine neue Methode zur Bestimmung großer Molekular-
massen*. Der Vf. hat in einer früheren Abhandlung eine Formel entwickelt, welche die Masse u. das Volumen in Beziehung zu ihrem Äquivalentvermögen u. anderen physikalischen Konstanten der Lsg. setzt (Philos. Magazine [6] 14. 1; C. 1907. II.

1144). Er wendet nun diese Formel auf die in der Literatur vorliegenden Messungen über die *Peptone*, *Globulin* und *Casein* an, und erhält Werte, die mit älteren auf anderem Wege erhaltenen Angaben befriedigend übereinstimmen. Auf die Wiedergabe der Einzelheiten der Rechnung und der Ergebnisse muß an dieser Stelle verzichtet werden. (Philos. Magazine [6] 16. 497—512. Oktober. [Mai.] Melbourne.)

SACKUR.

P. Rona und O. Biesser, *Zur Kenntnis des Hippomelanins*. I. Vorläufige Mitteilung. Das nach BERDEZ u. NENCKI dargestellte u. durch 8-stünd. Kochen mit konz. HCl von Verunreinigungen von Eiweiß sicher befreites *Hippomelanin* wurde mit 3% H_2O_2 gespalten. Je 20 g bei 100° getrocknetes Hippomelanin wurden in einem Kolben zunächst mit 300 ccm H_2O_2 -Lsg. übergossen und im sd. Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde die Lsg. auf freies H_2O_2 geprüft u. nach Bedarf neues H_2O_2 hinzugegeben. Unter ruhigem, stetem Schäumen tritt allmählich (im Mittel 20—22 Stdn.) völlig klare Lsg. ein; die Menge der verbrauchten H_2O_2 -Lsg. betrug ca. 700 ccm. Dabei wurde in allen Vers. übereinstimmend 56% des Gesamt-N als NH_3 abgespalten, während 44% übrige stickstoffhaltige Substanzen in der Lsg. enthalten waren. Um diese darzustellen, wurde die von NH_3 befreite Fl. mit CuO gekocht, die Lsg. der Cu-Verbb. völlig eingedampft, dann mit absol. A. aufgenommen. Durch wiederholtes Eindampfen u. abwechselndes Aufnehmen mit absol. A. und W. gelang es, zu zwei durch ihre Löslichkeit getrennte Gruppen von Cu-Verbb. zu gelangen, von denen die eine in W. u. absol. A. unl., die andere in beiden Lösungsmitteln ll. war. Die erstere enthielt neben Oxalsäure eine stickstoffhaltige Säure, deren Cu-Salz die Zus. 14,78% C, 2,1% H, 3,46% N, 46,09% Cu hatte. Eine weitere Aufklärung dieser sicher noch nicht einheitlichen Verb. muß der weiteren Unters. vorbehalten bleiben. Aus Lsg. der alkohol. und wasserl. Cu-Verbb. ließ sich nach Zerlegung derselben mit H_2S durch Fällung mit Phosphorwolframsäure eine stickstoffreiche Base isolieren. Das Chlorid dieser Base ist all. in W. und in A. — Aus der alkoh. Lsg. großstrahlige Krystalle. — Pikrinsäure gibt einen öligen Nd., Pikrolonsäure lieferte eine in W. wl. Verb. Feinste, mkr. Nadeln schm. bei 265—267° unter Zers. Zus. C 38,03%, H 5,36%, N 29,93%. — Platinchlorid gibt mit dem Chlorid der Base eine Doppelverb. Aus der konz., wss. Lsg. große, prismatische Krystalle. F. 280°. Zus. Pt 36,95%, N 16,14%. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 143—53. 26/9. [17/8.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.)

RONA.

P. A. Levene, *Über die Kohlenhydratgruppe in der Nucleinsäure*. Polemisches gegen STEUDEL (vergl. S. 425). (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 154—56. 26/9. [5/8.]

RONA.

H. Stuedel, *Über die Kohlenhydratgruppe in der Nucleinsäure*. Erwiderung auf die Antwort von LEVENE (vgl. vorstehendes Ref.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 157—60. 26/9. [6/8.]

RONA.

Physiologische Chemie.

A. Heiduschka und H. W. Gloth, *Über Phytosterin aus Baumwollsaamenöl*. Nach dem von WINDAUS und HAUTH angegebenen Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3681; C. 1907. II. 1598) wurde Phytosterin aus Baumwollsaamenöl untersucht. Es bildete sich dabei nur ein Dibromphytosterinacetat, ein swl. Tetrabromderivat wurde nicht erhalten. Diesem Verhalten nach dürfte das Phytosterin des Baumwollsaamenöles ein einheitlicher Stoff sein. (Pharm. Zentralhalle 49. 836—37. 8/10. München. Lab. f. angew. Chem. d. K. Univ.)

HEIDUSCHKA.

Edith Stockton und C. G. Eldredge, *Die Früchte von Caulophyllum thalictroides und von Cornus sericea*. *Caulophyllum thalictroides* (blauer Hahnenfuß) besitzt Steinfrüchte mit dünnem, fleischigem Lager. Die Analyse der Früchte ergab die Ggw. von *Fructose*, von Citronen-, Wein- und Gerbsäure, sowie eines Öles, das zur Laurin- oder Oleingruppe zu gehören scheint; in der Asche wurden Si, Fe, Ca, Mg, K, Na, S u. P gefunden. — In der Steinfrucht von *Cornus sericea* (Kinnikinnik) ließen sich *Fructose*, Kaliumditartrat, Kalidioxalat, Calciumoxalat, Gerb-, Gallus- und Äpfelsäure nachweisen; außerdem scheinen Palmitin u. Olein zugegen zu sein. — Die untersuchten Früchte waren in Sylvan Beach, New York, gesammelt worden. (Chem. News 98. 190—91. 16/10. Mount Vernon, Iowa. CORNELL College.) HENLE.

Franz Frauenberger, *Der Kieselsäuregehalt der Warthonschen Sulze menschlicher Nabelstränge* beträgt 0,0284%, also bedeutend weniger als von SCHULZ PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 84. 67; 89. 112; C. 1901. I. 636; 1902. I. 484) angegeben (0,5985%). (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 17—20. 26/9. [18/7.] Wien. Univ.-Lab. f. med. Chem.) RONA.

D. Ackermann, *Über eine neue Base aus gefaultem Pankreas*. Aus faulem Pankreasgewebe läßt sich eine neue Base, vom Vf. *Viridin* ($C_8H_{13}N_2O_8$) genannt, isolieren. Sie findet sich, wie die δ -Aminovaleriansäure, in demjenigen Teile der Phosphorwolframsäurefällung, der sowohl mit alkoh. $HgCl_2$ + Natriumacetatlag., wie mit alkoh. Cadmiumchloridlag. fällbar ist, das Au- und Pt-Salz der δ -Aminovaleriansäure besitzt jedoch eine viel geringere Löslichkeit. — Die Farbe des Hydrochlorats ist intensiv grün; bildet glänzende, grüne Nadeln. Beim langsamen Verkohlen derselben bildet sich ein gelber Dampf von an Chinon erinnerndem Geruch. Wird eine Lag. des grünen Chlorids bei stark saurer Rk. mit 30%ig. Goldchloridlag. gefällt, so entstehen schwarzgrüne bis schwarzgelbe Krystallblätter, die sich beim Erhitzen leicht lösen. Die Krystalle schmelzen bei 176° unter Aufschäumen. Zus. $C_8H_{13}N_2O_8 \cdot HAuCl_4$. — Das gelbe Platinat, Nadelchen, schwärzen sich zwischen 212 und 216° unter Zers. — Zus. $(C_8H_{13}N_2O_8)_2 \cdot H_2PtCl_6$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 28—29. 26/9. [1/8.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

S. Hata, *Über Konstitution und Spezifität der Oponine im normalen Serum*. Das n. Meerschweinchenserum zerfällt die Dialyse gegen W. von gewisser Salzkonzentration in 2 Komponenten; jede der letzteren ist an und für sich hämolytisch wie opsonisch wirksam. Durch Vereinigung dieser Komponenten werden aber die beiden Fähigkeiten der Serums wieder hergestellt. Bei der Hämolyse und auch Phagocytose wirkt die eine Komponente nach BRANDScher Benennung als Zwischenstück, die andere als Endstück (Berl. klin. Wchschr. 44. Nr. 34; C. 1907. II. 2067). Durch Erhitzen auf 56° verliert das Normalserum seine hämolytisch komplettierende Kraft und auch seine opsonische Wirksamkeit; das bei 37° mit dichter Bakterienemulsion behandelte Serum besitzt weder opsonische, noch hämolytische Wirksamkeit. Das n. Oponin hat also sehr nahe Beziehungen zu dem hämolytischen Komplement.

Die Behandlung mit Bakterien in der Kälte spaltet das n. Serum in 2 Komponenten, von denen die eine sich mit den Bakterien verbindet, die andere im Serum bleibt. Dieses Serum wirkt als hämolytisches Komplement ganz wie das nicht behandelte frische Serum, als Oponin aber nicht mehr gegen dieselben Bakterien, mit denen es behandelt wurde. Die in der Kälte mit frischem Serum beladenen Bakterien sind noch nicht reif für die Phagocytose, werden aber unter Einw. eines in der Kälte mit Bakterien vorbehandelten, für sich allein unwirksamen Serums von den Leukocyten aufgenommen.

Ein n. Oponon besteht daher aus dem Ambozeptor und Komplement. Das in der Kälte mit einer Bakterienaufschwemmung behandelte Serum hat keine opsonische Kraft gegen dieselben Bakterien, mit welchen das Serum vorbehandelt wurde, wirkt aber auf andere Bakterienarten ebenso vollkommen opsonierend, wie das frische Serum. Die in der Kälte von den Bakterien absorbierte Substanz, nämlich der Ambozeptor des Oponons ist also spezifisch für die einzelnen Bakterienarten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 81—108. 3/9. Tokio. Inst. f. Infektionskrankheiten. Berlin.)
PROSKAUER.

Gustav Bayer, *Beitrag zur Lehre vom Kreislauf der Galle*. (Vergl. Biochem. Ztschr. 9. 58; C. 1908. I. 1717.) Die Gallensalze können durch Serumeiweißkörper nicht allein ihrer hämolytischen, sondern auch der gegen andere Zellen u. Gewebe gerichteten toxischen Eigenschaften beraubt werden. Diese Entgiftung ist sehr wahrscheinlich auf die physikalische Zustandsänderung des Cholatmoleküls („kolloide Umhüllung“) zu beziehen. Vorher erhitztes Serum ist in höherem Maße zur Entgiftung geeignet als unerhitztes. Beim Zusammentritt von Gallensalz- u. Eiweißmolekülen kommt es zum Verschwinden event. vorhandenen Komplements. Durch die Kuppelung an Eiweißkörper wird das Cholatmolekül in der Weise verändert, daß es schwerer ausscheidbar wird. Die große Affinität der Leberzelle zu den Gallensalzen, vermöge welcher die im Blute kreisenden Cholate in der Leber fixiert werden, ist im Reagensglas nachweisbar. (Biochem. Ztschr. 13. 215—33. 24/9. [23/7.] Innsbruck. Inst. f. allg. u. exp. Path. d. K. K. Univ.)
RONA.

Gustav Bayer, *Untersuchungen über die Gallenhämolyse*. 3. Mitteilung. Über die Ursachen der Beschleunigung der Gallenhämolyse in konzentrierten Salzlösungen (vgl. Biochem. Ztschr. 9. 58; C. 1908. I. 1717). Die weiteren Unterss. des Vfs. (über die Einzelheiten cf. Original) führten zu dem Ergebnis, daß das intensivere Eindringen des Oxalates in die Lipoidsubstanz der Erythrocyten bei höherer Salzkonzentration durch eine Änderung der die Osmose treibenden Kräfte durch den Salzzusatz erklärt werden kann, ohne daß zur Annahme stofflicher Änderungen der Hüllschicht recurriert werden muß. (Biochem. Ztschr. 13. 234—42. 24/9. [23/7.] Innsbruck. Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. K. K. Univ.)
RONA.

Hermann Hohlweg, *Zur Kenntnis des Urochroms*. 1. Mitteilung. Zwecks Isolierung des Urochroms wurde normaler Menschenharn mit Kalkmilch alkal. gemacht, mit CaCl₂ völlig ausgefällt, das Filtrat mit HCl neutralisiert, im Vakuum zum Sirup eingedunstet, der Sirup mit dem gleichen Volumen W. verd., mit Tierkohle mehrere Stunden geschüttelt, die auf einem Filter gesammelte Kohle mit h. W. bis zu Cl-Freiheit gewaschen, auf Tonteller bei 40° getrocknet, mit Eg. geschüttelt. Aus der Eg.-Lsg. wurde der Farbstoff durch das zehnfache Volumen Ä. gefällt. Der so gewonnene harzige Körper wird bei 40° getrocknet und führt zu einem pulverisierbaren, braunen Körper. Zur Extraktion des Farbstoffs aus der Kohle ist auch Methylalkohol brauchbar. Aus 500 ccm des eingedampften Harns, entsprechend ca. 24 l gewöhnlichen Harns, wurden 3,1 g trockne Substanz erhalten. — Zus.: Asche 8,22% (Eisen, Calcium, kein Chlor, S, P), 47,58% C, 6,30% H, 9,89% N. — Das Pulver ist ll. in W., Eg., ziemlich ll. in Methylalkohol, verd. A., unl. in absol. A., Amylalkohol, Aceton, Bzl., Chlf., Lg., Ä., Essigäther. Die wss. Lsg. hat die Harnfarbe; keine Absorptionstreifen im Spektrum. Wird gefällt durch Silbernitrat, Quecksilberacetat, nicht vollständig gefällt durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Kupferacetat und Bleiessig. — Nach Behandlung mit reinem Acetaldehyd in der Wärme u. nachherigem Zusatz von ammoniakal. Chlorzinklg. nach 24 Stdn. deutliche grüne Fluoreszenz; im Spektrum diffuse Absorption von stärker

gebrochenen Ende des Spektrums. Deutliche MOLISCHsche Bk.; starke Fichtenspanrk. (Biochem. Ztschr. **13**. 199—204. 24/9. [25/8.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
RONA.

K. E. Salomonsen, *Zur Kenntnis des Urochroms. 2. Mitteilung.* Die Darst. des Urochroms geschah nach dem HOHLWEGSchen Verf. (s. vorstehendes Ref.), nur wurde statt des Schüttelns mit Tierkohle der eingeengte Harn durch in ca. 5 cm breiten und 50 cm langen Glasröhren befindliche Tierkohle in langsamem Strome filtriert; die getrocknete Tierkohle dann in ähnlicher Weise durch einen langsamen Strom von Eg. extrahiert. Das Rohurochrom enthielt sehr reichlich mit alkal. Bleioxydsg. abspaltbaren Schwefel. Zur Reinigung des Urochroms wurde es in das Kalksalz übergeführt. 1 g Rohprod. wurde in möglichst wenig W. gel., mit Kalkwasser bis zur deutlich alkal. Rk. versetzt, CO₂ zugeleitet, das Filtrat bei 40° zur Trockne gebracht, der Rückstand, in W. gel., in absol. A. gegossen. Zus. des getrockneten, amorphen Nd.: C 40,39%, H 4,85%, N 9,02%, Ca 6,88%, Asche 4,86%. — Ein Bromprod. des Urochroms, durch Versetzen der wss. Lsg. mit überschüssigem Brom, hat körnige Beschaffenheit und Doppelbrechungsvermögen. Die dottergelbe, pulverige M. ist in W. wl., wenig in 80%ig., besser in 60%ig. A., leicht in Eg. l. — Aus der alkal. Lsg. durch Neutralisation mit S. in Form eines amorphen Nd. gefällt. (Biochem. Ztschr. **13**. 205—7. 24/9. [25/8.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
RONA.

Stefano Mancini, *Zur Kenntnis des Urochroms. 3. Mitteilung.* Zur Darst. des Bromkörpers des Urochroms (vgl. vorstehendes Ref.) wurde der Eg.-Extrakt des Urochroms im Vakuum bei 40° auf $\frac{1}{10}$ eingeengt, abfiltriert, mit W. verd. u. im Vakuum bei 40° bis zum Sirup verdampft. Der Sirup in wenig W. gel., filtriert, das Filtrat unter Eiskühlung mit überschüssigem Br versetzt. Der Nd. verwandelt sich beim Waschen mit W. in eine gelbe, breiartige M. Diese wird in Lauge gel., filtriert, angesäuert, der Nd. in W. gel. und wieder mit Br behandelt. Die Br-Behandlung noch einmal wiederholt; es resultiert ein körniger, schön gelber Nd. — Die reine, bromierte Substanz ist doppeltbrechend, von hell- bis dottergelbe Farbe, l. in h. W., wl. in absol. A., unl. in Ä., Chlf., Amylalkohol, Phenol, Bzl. Aus der alkal. Lsg. durch Essigsäure fällbar: Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Kalkhydrat sehr starke Pyrrolrk. Zus. (im Mittel) C 35,12%, H 3,80%, Br 38,18%, N 8,10%, O 14,8%, Keine Asche, kein S. In erster Annäherung C₈₆H₄₁Br₃N₇O₁₃, der diesem zugrunde liegende Körper, C₈₆H₄₇N₇O₁₃, wird vom Vf. Uropyrryl genannt, dessen Anhydrid vielleicht das Uromelanin THUDICHUMS (C₈₆H₄₅N₇O₁₀) ist. Bei der Bromierung sind außerdem neben einer öligen, noch die Fichtenspanrk. gebenden S. noch Oxalsäure u. Bromanil erhalten worden. (Biochem. Ztschr. **13**. 208—14. 24/9. [25/8.] Straßburg. Phys.-chem. Inst.)
RONA.

Adolf Jolles, *Über den Säuregrad des Harnes.* Messung der H-Ionen-Konzentration im Harn mittels der Rohrzuckerinversionsmethode (bei 37°) zeigte, daß die H-Ionenkonzentration daselbst sehr gering ist, u. dieselbe fast gar keine Zuckerinversion zu verursachen imstande ist. Die niedrige H⁺-Konzentration entspricht annähernd der im Harn vorhandenen Menge Mononatriumphosphat; letzteres bedingt demnach die Acidität des Harnes. (Biochem. Ztschr. **13**. 177—84. 24/9. [17/8.] Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. u. A. JOLLES.)
RONA.

Fritz Falk, *Über die chemische Zusammensetzung der peripheren Nerven.* Vf. unterzog die markhaltigen wie die marklosen Nervenfasern einer chemischen Analyse, wobei zunächst auf das Vorhandensein der im Gehirn nachgewiesenen grundlegenden Substanzen geprüft, dann der Versuch gemacht wurde, eine Vorstellung über die quantitative Verteilung in den beiden Nervenarten zu bekommen. Die qualitative

Unters. der markhaltigen Nerven — N. ischiadicus vom Menschen — (über Methodisches cf. Original) — ergab, daß zum Teil als sichergestellt, zum Teil als höchstwahrscheinlich angenommen werden muß, die Anwesenheit von Cholesterin, von Cerebron, von Kephalin, von Lecithin, sowie von einer Reihe nicht näher definierbarer Cerebroside und Phosphatide. Das Cholesterin ist mit dem an anderen Orten vorgefundenen identisch, sehr wahrscheinlich auch das Cerebron; nicht ohne weiteres gleich anzunehmen ist das Nervenkephalin mit dem Kephalin des Gehirns. Über die quantitativen Verhältnisse gibt folgende Tabelle Aufschluß.

Marklose Fasern

Markhaltige Fasern.

Gesamtextraktmenge = 11,51%				Gesamtextraktmenge = 46,59%			
Substanzen	in % des Gesamtextraktes			Substanzen	in % des Gesamtextraktes		
	direkt gewonnen	aus Pb., bezw. CaCl ₂ -Verb. berechnet	Summe %		direkt gewonnen	aus Pb., bezw. CaCl ₂ -Verb. berechnet	Summe %
Cholesterin . .	47,0	—	47,0	Cholesterin . .	25,0	—	25,0
Kephaline . .	7,5	16,2	23,7	Kephaline . .	12,4	—	12,4
Cerebroside . .	6,0	—	6,0	Cerebroside . .	18,2	—	18,2
Lecithine . .	—	9,8	9,8	Lecithine . .	—	2,9	2,9
		Summe: 86,5				Summe: 58,5	

(Biochem. Ztschr. 13. 153—72. 24/9. [17/8.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

A. Strickrodt, *Der Magensaft, seine Untersuchung und Beurteilung*. Vf. beleuchtet die Ergebnisse der Magensaftunters. vom medizinischen Standpunkt u. gibt eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Untersuchungsmethoden unter spezieller Berücksichtigung der neuesten Angaben. (Pharm. Zentralhalle 49. 829—36. 8/10. Hamburg.) HEIDUSCHKA.

G. Jochmann, *Über die Beziehungen des proteolytischen Leukocytenferments zur allgemeinen Immunität*. (Vgl. S. 892.) Das Leukocytenferment verträgt in wss. Lsg. Erhitzen bis zu 70°, im trocknen Zustande bis zu 95°; es wirkt nicht baktericid, ist also nicht identisch mit der baktericiden Kraft der Leukocyten. Es verdaut aber abgetötete Bacillen ebenso schnell, wie es die Fibrinflocken oder Eiweiß zu verdauen vermag. Lebende Bacillen setzen der Verdauung einen ganz erheblichen Widerstand entgegen. — Das Leukocytenferment wirkt bei der gewöhnlichen Versuchsordnung nicht hämolytisch; der Nachweis einer toxischschädigenden Wrkg. (Diphtheriegift) konnte nicht erbracht werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 71—80. 2/9. Berlin. Infektionsabtlg. RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) PROSKAUER.

Otto Warburg, *Beobachtungen über die Oxydationsprozesse im Seeigeelei*. In den Unters. über den Gaswechsel sich furchender Eier von *Arbacia pustulosa* wurde zwecks Messung der Intensität der Oxydationsvorgänge der Sauerstoff bestimmt, der in einer gewissen Zeit aus dem umgebenden Seewasser verschwand. (Über die Versuchsordnung cf. Original.) Von den Ergebnissen sei folgendes hervorgehoben. Nach der Befruchtung steigt der O-Verbrauch auf das 6- bis 7-fache. Eine Eizelle atmet 500 (\pm 100) mal so stark wie eine Samenzelle. Bei Beeinflussung der Oxydation im unbefruchteten Ei ließ sich zeigen, daß der O-Verbrauch unbefruchteter Eier in hypertonischen Lsgg. sich bis auf das 10-fache steigern läßt; die Zunahme des

O-Verbrauches ist nicht proportional der Steigerung des osmotischen Druckes und scheint erst oberhalb einer bestimmten Konzentration deutlich meßbar zu werden. — Bringt man die unbefruchteten Eier einige Zeit in hypotonisches Seewasser und dann in normales zurück, so ist eine Steigerung des O-Verbrauches zu konstatieren. Was den Einfluß der Temp. anlangt, so gilt auch hier der Temperaturkoeffizient chemischer Rkk. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 1—16. 26/9. [16/7.] Neapel. Chem.-phys. Abt. der zool. Station.) RONA.

Max Schottelius, *Die Bedeutung der Darmbakterien für die Ernährung*. III. (Vgl. Arch. f. Hyg. 42. 48; C. 1902. I. 1117.) Vf. berichtet zunächst über seine Ermittlungen über das V. von Darmbakterien bei niederen Tieren der Tiefsee, um diejenigen Bakterien kennen zu lernen, welche als ständige Darmbewohner symbiotisch bei den einfachsten Tierarten (*Julis vulgaris*, *Gobius minatus*, *Serranus hepatus* und vielen anderen mehr) auftreten. Dabei wurden die im Plankton vorhandenen Bakterien mit berücksichtigt. Dann wurden die früher (l. c.) beschriebenen Verss. an Hühnchen fortgesetzt. Das Ergebnis dieser Unterss. zeigt die Notwendigkeit der Darmbakterien für die Ernährung der Wirbeltiere und Menschen. Der Nutzen der n. Darmbakterien besteht einmal in der Vorbereitung der Ingesta für die Resorption der Nahrungsstoffe, dann in der Reizung der Darmwand zur Auslösung der Peristaltik und in der Überwucherung und Vernichtung pathogener, in den Darm hineingelangerter Bakterien, schließlich in der Festigung des Körpers gegen pathogene Bakterien u. gegen Bakteriengifte. (Arch. f. Hyg. 67. 177—208. Freiburg i/Br. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Schulze, *Einige Bemerkungen zu den Arbeiten über den Nährwert der in den Pflanzen enthaltenen Amide*. In einer Übersicht über die Frage nach dem Nährwert der in den Pflanzen enthaltenen Amide bemerkt Vf. zu der Arbeit von HENRIQUES und HANSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 169; C. 1908. I. 658), daß der Nährwert des in den Keimpflanzen sich vorfindenden Gemenges von N-Verbb. infolge der Umwandlung der Eiweißspaltungsprod. in Asparagin oder Glutamin sich verringern mußte, da nur der Gesamtheit des Spaltungsprod. die Fähigkeit, Eiweiß zu ersetzen, zukommt. — Vieles spricht dafür, daß die Amide, Pflanzenfressern neben Eiweiß verfüttert, einen beträchtlichen Nöhreffekt haben. Dies kann nicht nur indirekt, auf dem Umwege der Darmflora erfolgen, sondern auch direkt, durch Verwendung einzelner Aminosäuren bei der Eiweißregeneration. Außerdem kann bei der Oxydation der Amide Wärme entstehen, ferner werden die Amide bei der B. N-freier Körperbestandteile möglicherweise verwendet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 67—73. 26/9. [24/7.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.) RONA.

Hans Euler und Ivan Bolin, *Zur Kenntnis biologisch wichtiger Oxydationen*. 1. Mitteilung. Vf. haben die Oxydationsgeschwindigkeit des *Hydrochinons* in neutral reagierenden Lsgg. in Ggw. verschiedener Mengen von Mn und Na untersucht u. mit derjenigen verglichen, die durch Luzernen-, *Laccase*“ hervorgebracht wird. Es zeigt sich, daß die Wrkg. dieser „Laccase“ sich nicht auf ihre alkal. Rk. zurückführen läßt. Die untersuchte „Laccase“ wird durch Kochen ihrer Lsg. geschwächt, sie ist oder enthält also zwar einen Katalysator, aber nichts, was als „Enzym“ zu bezeichnen ist. Die Laccase enthält reichlich Salze organischer SS.; eine Anzahl von Na-Salzen solcher SS. beschleunigen die Oxydation des Hydrochinons in gleichem, teilweise noch höherem Grade wie die Laccase. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 80—98. 26/9. [27/7.] Stockholm. Lab. f. allgem. u. organ. Chem. d. Hochschule.) RONA.

B. O. Herzog und A. Meier, *Über Oxydation durch Schimmelpilze*. Vorläufige

Mitteilung. Unterss. über die Wrkg. von *Penicillium glaucum* auf die der Nährlsg. zugesetzten *Oxysäuren* (bezw. ihre Ammoniumsalze), bei welchen die tägliche CO_2 -Produktion bestimmt wurde, zeigten, daß nach Zusatz von geeigneten Substraten die CO_2 -Produktion erheblich anstieg, aber nach einiger Zeit wieder fiel, und zwar schließlich bis unter die Menge CO_2 , die vor dem Zusatz an NH_4 -Salz erzeugt worden war. Gut verbrannt wurden: Milch-, Trauben-, Äpfel-, Mandel-, β -Oxybuttersäure, während keine Oxydation eintrat bei Glykolsäure, Citronensäure, Brenztraubensäure, Oxyisobuttersäure. Verss. mit abgetöteten Pilzen zeigten mit Sicherheit, daß es sich hier um eine katalytische (fermentative) Oxydationswrkg. handelt, die neben einer anderen, davon wahrscheinlich direkt unabhängigen CO_2 -Produktion verläuft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 35—42. 26/9. [11/8.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

RONA.

R. O. Herzog und O. Ripke, *Notiz über die Umwandlung von Zimtsäure in Styrol durch Schimmelpilze*. Eine Lsg. von $\frac{1}{4}\%$ Zimtsäure (mit NH_3 neutralisiert), in verd. Bierwürze gel. und mit *Aspergillus niger* geimpft, zeigte bei Zimmertemp. bereits nach 3 Tagen den dem verd. *Styrol* eigentümlichen Geruch nach Leuchtgas. Das durch einen kräftigen sterilen Luftstrom in mit CS_2 gefüllte Absorptionsgefäße abgetriebene *Styrol* wurde durch Anlagerung von Br_2 im Sonnenlicht unter B. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ — eine so gut wie quantitative Methode zum Nachweis auch von wenig *Styrol* — identifiziert. Man fügt eine ca. 6%ige Brom- CS_2 -Lsg. der *Styrol*- CS_2 -Lsg. im Sonnenlicht unter Umschütteln, bis keine Entfärbung mehr erfolgt, zu; den CS_2 läßt man bei Zimmertemp. verdunsten, löst den Rückstand in möglichst wenig h. A. und fällt mit W. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 43—45. 26/9. [11/8.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

RONA.

S. Levites, *Über die Verdauung der Fette im tierischen Organismus*. 3. Teil. Cholesterin wird von den Hunden nicht verdaut. Glycerin wird hingegen vom Darm schnell und vollständig resorbiert; vom Magen wird es gar nicht oder sehr wenig aufgenommen. Zur *Bestimmung des Glycerins in den Darmentleerungen* empfiehlt sich die Methode von SCHUKOW und SCHESTAKOW (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 294; C. 1905. II. 1051) am besten. Nur darf der zu bestimmende Glyceringehalt bei diesem Verf. nicht mehr als 1—1,5 g Glycerin betragen; liefert etwas zu hohe, um 0,2—0,5% höhere Werte als nach der Acetinmethode. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 46—48. 26/9. [17/8.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Med.)

RONA.

E. S. London und W. W. Polowzowa, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 26. Mitteilung. *Über das Verhalten verschiedener Eiweißarten im Magen und oberen Duodenum des Hundes*. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Unterss. sind die folgenden. Eiweißstoffe tierischer wie pflanzlicher Natur werden im Magen nicht resorbiert; ebenso nicht die Eiweißabbauprod. aus verschiedenen Abschnitten des Verdauungstrakts. Die meisten Eiweißarten erleiden bei der Magenverdauung die gleiche Spaltung, indem im Mittel 78,3% derselben in l. Zustande übergeführt werden. Albumosen, Peptone, Restkörper stehen darin zueinander im Verhältnis 59,3 : 32,9 : 7,8. — Schwerverdauliche Eiweißarten sind Eiereiweiß und Serumeiweiß. Der Magenverdauung scheint ein gewisses Maximum eigen zu sein, welches, einmal erreicht, sich ungeachtet der Nahrungsmenge in den gegebenen Grenzen, resp. der Versuchsdauer erhält. Der Magen vermag nur einen bestimmten Prozentsatz der dargereichten Nahrung zu verdauen, während ein gewisser Teil derselben unverändert nach dem Darm befördert wird. — Die duodenalen Verdauungssäfte der l. Papille greifen in erster Linie auf die l. Prodd. der Magenverdauung ein, während die festen Bestandteile des Chymus eine Zeitlang unberührt

bleiben. Die physiologische Grenze zwischen der resorptionsunfähigen Magenschleimhaut und der resorptionsfähigen Darmschleimhaut scheint mit dem Pylorusring zusammenzufallen. Im oberen Duodenum werden auf der Strecke von ca. 6—7 ccm verschiedene Eiweißarten in der Menge von ca. 6% resorbiert (Näheres cf. Original). (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 57. 113—30. 26/9. [30/7.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Med.) RONA.

Karl Schorr, *Über die Änderung der inneren Reibung beim Abbau von Eiweiß.* (Vorläufige Mitteilung.) Beim Beginn der Laugeneinw. (NaOH) auf salzfrei dialysierte Serumlösung zeigt sich zunächst eine deutliche Zunahme der inneren Reibung, die erst nach Erreichung eines gewissen Maximums in eine stetige Abnahme der Reibungswerte übergeht. Je nach der Stärke der verwendeten Lauge und der Höhe der Versuchstemp. variiert im Kurvenbilde die Steilheit und Lauge des Reibungsanstieges und die Dauer des Verweilens auf der Höhe des Maximums vor dem Abfall der Reibungswerte. Auch bei mit HCl versetztem Serum ließ sich ein anfänglicher Anstieg der inneren Reibung mit nachfolgendem Abfalle nachweisen. Auf diesen typischen Verlauf lagert sich ein zweiter Prozeß, die Ausfällung der Serumlg. durch starke Säure: nach Passierung eines Minimums steigen also die Reibungswerte wieder an, schließlich rapide, bis die Flocken endlich die Reibungsröhre verstopfen. (*Biochem. Ztschr.* 13. 173—76. 24/9. [10/8.] Wien. Biolog. Versuchsanstalt. Physikal.-chem. Abt.) RONA.

W. Falta und A. Gigon, *Über den Einfluß stickstofffreier Energieträger auf den zeitlichen Ablauf der Eiweißzersetzung.* Die Unterss. an Hunden zeigen, daß mit der Dauer des vorangegangenen Hungerzustandes die Schnelligkeit der Zers. des verführten Eiweißes zunimmt. Mit der Dauer des vorangegangenen Hungers nimmt die eiweißsparende Wrkg. von Kohlenhydraten, die gleichzeitig mit dem Fleisch gereicht werden, ab. Der Inosit drängt die Eiweißzers. nur in den ersten 12 Stdn. stark zurück. Die Dauer des vorangegangenen Hungers hat auf diese Wrkg. des Inosits keinen Einfluß. Durch den nach der Hungerperiode mit dem Fleisch gereichten A. tritt eher eine Beschleunigung der Eiweißzers. ein. — Als Hauptresultat ergibt sich, daß der *Kohlenhydratbestand* des Organismus für den zeitlichen Ablauf der Zerss. von großer Bedeutung ist. — Ferner ist es aus den Verss. ersichtlich, daß die Zus. der Standardkost auf den zeitlichen Verlauf der Eiweißzers. in Superpositionsverss. von ausschlaggebender Bedeutung sein kann, und daß auch beim Hunde Eiweißansatz nur durch Kohlenhydrate, nicht aber durch Fett allein zu erreichen ist. (*Biochem. Ztschr.* 13. 267—73. 24/9. [18/8.] Basel. Medizin. Klinik.) RONA.

G. A. Pari, *Über den Einfluß stickstofffreier Energieträger auf den zeitlichen Ablauf der Eiweißzersetzung.* Nach längerem Hunger wirken die Kohlenhydrate (Rohrzucker) nicht mehr verlangsamernd auf die Eiweißzers. ein. N-freie Energieträger (Fett, β Oxybuttersäure), die nicht Glykogenbildner sind, verlieren ihre verlangsamernde Wrkg. auf den Eiweißumsatz nicht. (*Biochem. Ztschr.* 13. 274—80. 24/9. [18/8.] Wien. I. Med. Univ.-Klinik.) RONA.

G. A. Pari, *Über den Einfluß der Schilddrüse auf den zeitlichen Ablauf der Zersetzungen.* Die Schilddrüse hat einen Einfluß auf den zeitlichen Ablauf der Zerss., indem 1. bei schilddrüsenlosen Hunden die Wrkg. der Kohlenhydrate auf den zeitlichen Ablauf der *Eiweißzersetzung* viel langsamer zur Geltung kommt und 2. bei schilddrüsenlosen Hunden nach längerem Hunger die Kohlenhydrate ihre verlangsamernde Wrkg. auf den Ablauf der Eiweißzers. nicht (so rasch) verlieren.

Hingegen wird Eiweiß allein vor und nach der Schilddrüsenexstirpation gleich rasch zers. (Biochem. Ztschr. 13. 281—84. 24/9. [18/8.] Wien. I. Med. Univ.-Klinik.)
 RONA.

Alfred Schittenhelm, *Über die Fermente des Nucleinstoffwechsels*. In Bestätigung früherer eigener Verss. zeigt Vf., daß die Desamidierung von Guanin und die Oxydation zu Harnsäure sofort beim Beginn der Verss. (mit Milzextrakt vom Rind) einsetzen und die Umsetzung in Harnsäure quantitativ in kürzester Zeit verläuft, so daß die Rk. nach Verlauf von 1—2 Stdn. bereits vollkommen beendet ist. Sie lassen keinen Zweifel darüber, daß es sich hier um einen Fermentprozeß handelt, und daß (entgegen der von COHNHEIM ohne experimentelle Begründung geäußerten Anschauung) die Fehlerquelle der Bakterienwrkg. nicht im geringsten in Betracht zu ziehen ist. Die Desamidierung verläuft noch wesentlich schneller als die Oxydation. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 21—27. 26/9. [18/7.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)
 RONA.

Peter Rona und Leonor Michaelis, *Untersuchungen über den parenteralen Eiweißstoffwechsel*. III. (Vgl. S. 338.) Subcutane Injektion von artfremdem Eiweiß (Pferdeserum) bei einem im N Gleichgewicht befindlichen Hund rief bei drei Verss. stets eine Erhöhung der N-Ausscheidung hervor. Diese Erhöhung entsprach in zwei Verss. ihrer Größe nach einer Erhöhung der N-Ausscheidung, die eine entsprechende Mehrzufuhr von N per os zur Folge hatte, während bei einem 3. Vers. die Mehrausscheidung sicher toxischer Natur war. Subcutane Injektion von körpereigenem Eiweiß beeinflusste in zwei Verss. den Gang der N-Ausscheidung in keiner Weise, in einem 3. Vers. war jedoch eine vermehrte N-Ausscheidung auch nach Injektion von körpereigenem Eiweiß zu konstatieren. Auch bei Verss. an hungernden Hunden war das Ergebnis der Injektionen wechselnd. Die Verfolgung der N-Bilanz reicht für Lösung der hier vorliegenden Probleme nicht aus. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 578—84. 7/10. Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)
 RONA.

Albrecht Bethe, *Die Bedeutung der Elektrolyten für die rhythmischen Bewegungen der Medusen*. 1. Teil. *Die Wirkung der im Seewasser enthaltenen Salze auf die normale Meduse*. Aus der umfangreichen Arbeit können hier nur einige der wichtigsten Ergebnisse mitgeteilt werden. Die Unters. ergibt, daß ein dem natürlichen Seewasser auch nur annähernd gleichwertiges, künstliches Seewasser weder nach der VAN'T HOFFSchen Formel, noch nach dem vom Vf. häufig benutzten Rezept [NaCl 100 (Volumenanteil der einmolekularen Lsg.), KCl 2,0, MgCl₂ 6,6, MgSO₄ 4,2 (CaSO₄ 2,28), CaCl₂ 2,3, von einer Konzentration von $\frac{62}{100}$ ($-\frac{64}{100}$) Mol.] herstellen läßt. Das künstliche Seewasser wird aber gleichwertig und sogar dem natürlichen überlegen (was Lebensdauer und Erhaltung der Pulsationsfähigkeit von *Rhizostoma* anbetrifft), wenn es mit CaCO₃ gesättigt ist. Diese Verbesserung muß auf die Wrkg. der undissoziierten CaCO₃-Moleküle bezogen werden. — Was die Wrkg. der im Seewasser enthaltenen Salze auf den Rhythmus betrifft, so zeigte sich zunächst, daß NaCl bei Abwesenheit oder ungenügender Ggw. anderer Seewassersalze auf die normale Meduse eine zunächst erregende und später lähmende Wrkg. hat. Diese Wrkg. ist vollkommen reversibel. Calciummangel ruft bei Ggw. aller anderen Salze des Seewassers eine schnell vollkommene, aber gut reversible Lähmung hervor. Bei Wiederezutritt der natürlichen Ca Menge tritt vorübergehend Erregung ein. Ca in geringem Überschuß wirkt auf lange Zeit beschleunigend und pulsverstärkend, bei großem Überschuß lähmend. MgCl₂ u. MgSO₄ üben auf *Rhizostoma* u. *Carmarina* eine ausgesprochen primär lähmende Wrkg. aus. Die Erscheinungen bei Fortlassung des Kaliums sprechen bei beiden Tieren für eine Rhythmus er-

regende Wrkg. desselben. Über die Wrkg. bei Kombination zweier oder mehrerer Salze cf. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 541—77. 7/10. Neapel. Physiolog. Abt. der zoolog. Station.) RONA.

Georg Modrakowski, *Über die physiologische Wirkung des Cholins*. Wrkgg. des käuflichen MERCK'schen Cholins sind vor allem Blutdrucksenkung und Pulsverlangsamung. Diese Erscheinungen treten schon nach kleinen Dosen (ca. 0,2 mg pro kg Hund) deutlich auf, größere Dosen 1—3 mg führen zu lange anhaltendem Herzstillstand. Sie bestehen auch nach Durchschneidung beider Vagi, des Rückenmarkes und der Medulla oblongata unverändert fort, der Angriffspunkt des Giftes muß also peripher sein. Die Herzwrgk. ist nicht durch Vagusdurchschneidung, wohl durch Atropin aufhebbar. Nach Atropinisierung bewirkt das Gift nicht mehr Blutdrucksenkung, sondern Erhöhung. Das Gleiche ist zu beobachten, wenn man nach Injektion einer größeren Dosis nach kurzem Intervall weitere Injektionen folgen läßt; es tritt dann ebenfalls Steigen des Blutdruckes und Vermehrung der Pulsfrequenz ein: die Wiederholung der Cholininjektion führt zur Lähmung der peripheren Vagusendigungen, so daß nunmehr die 2. Wrkg. des Giftes, die offenbar vagokonstriktorischer Natur ist, hervortreten kann. Außerdem wird von dem MERCK'schen Cholinpräparat sowohl die Speichel- wie Pankreassekretion erhöht. — Um die Wrkg. event. veranreinigender Körper auszuschließen, wurde das Präparat gereinigt, indem 2,5 g des käuflichen Präparats mit 50 ccm W. verd. und bei 80° auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Verschwinden des Trimethylamingeruchs erwärmt wurde. Dann wurde die Fl. mit 10%iger PtCl₄-Lsg. versetzt und bis zur beginnenden Krytallisation eingeeengt. Die großen orangeroten Prismen wurden durch wiederholtes Lösen in W. gereinigt. Dieses reine Cholin erzeugt nur Blutdrucksteigerung, während ihm jeder Einfluß auf die Verlangsamung der Herzaktion abgeht. Die blutdrucksteigernde Wrkg. ist bei 0,6 mg pro kg Tier deutlich erkennbar; die Wrkg. geht nach wenigen Minuten vorüber. Die Drüsensekretion wird in keiner Weise beeinflusst, ebensowenig ist eine Pupillenveränderung vorhanden. Das MERCK'sche Präparat enthält demnach in ganz geringen Mengen einen stark giftigen Körper, der muskarinartige Herz- u. Drüsenwrkgg. besitzt. Ein frisch hergestelltes Handelspräparat besaß ebenfalls nur eine blutdrucksteigernde Wrkg. Mit fortschreitender Zers. der Cholinpräparate bei Aufbewahrung treten muskarinartige Wrkgg. wieder deutlich hervor (näheres cf. Original). (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 601—32. 7/10. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmak. d. Univ.) RONA.

W. E. Dixon und W. H. Harvey, *Bemerkungen über die Wirkung von Brucin*. Brucin verursacht den Tod auf dieselbe Weise wie Curare und Methylstrychnin durch Lähmung der motorischen Nervenenden, seine Wrkg. ähnelt viel mehr der des Methylstrychnins als des Strychnins. Die Giftigkeit des Strychnins u. Brucins an Säugetieren (Frösche sind ungeeignet) verglichen, ergab ein Verhältnis von 33 : 4. Vf. gibt außerdem noch eine Tabelle, welche die Verwandtschaft von Brucin mit Nicotin, Coniin, Apocodein und afrikanischem Buchsbaumholz in der Wrkg. auf Tiere zeigt. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 367. 19/9.) HEIDUSCHKA.

Gustav Emden und Louis Michaud, *Über den Abbau der Acetessigsäure im Tierkörper*. II. Mitteilung. (Vergl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 332; C. 1908. I. 2049) In einer früheren Mitteilung gelang es Vf., den Nachweis zu erbringen, daß lebensfrische Organe ihnen zugesetzte Acetessigsäure (und, wenn auch erheblich schwächer, auch Aceton) so verändern, daß sie sich dem Nachweis entziehen. In der vorliegenden Mitteilung können sie nun zeigen, daß diese Fähigkeit beim pankreaslosen Hunde gegenüber der Norm nicht vermindert ist. Unter der

Voraussetzung, daß die von den Vf. gefundene Acetessigsäureabnahme unter dem Einfluß lebensfrischer Organe dem vitalen Acetessigsäureabbau entspricht, ist demnach die vermehrte Ausscheidung der Acetessigsäure im diabetischen Organismus nicht durch einen verminderten Abbau, sondern durch eine vermehrte Bildung dieses normalen intermediären Stoffwechselfrod. bedingt. (Biochem. Ztschr. 13. 262—66, 24/9. [30/8.] Frankfurt a. M. Chemisch-physiol. Inst. u. mediz. Klinik der städt. Krankenanstalten.)

RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Auer, *Morphologische und biologische Beeinflussung der Bakterien durch Kalk mit spezieller Berücksichtigung der Kalkdesinfektion*. Der gelöschte Kalk besitzt außerordentlich energiereich desinfizierende Eigenschaften u. bewirkt eine Abtötung der vegetativen Formen der Bakterien auch in geringeren Konzentrationen. Das Calciumhydroxyd, so wie es sich gewöhnlich in den Kalkgruben im Freien vorfindet, läßt sich sehr lange zur Bereitung einer für die *Desinfektion* wirksamen Kalkmilch verwenden; die Oberflächenpartien sind vorher zu entfernen und nur die unzers. unteren Schichten zu gebrauchen. Die desinfektorische Wrkg. des Kalkes ist weder eine rein mechanische, noch beruht sie auf dem Alkaligehalt als solchem; es sind vielmehr die in Lsg. befindlichen Hydroxylionen, die hauptsächlich als wirksames Agens in Betracht kommen. In bezug auf die Art der Wirksamkeit des Kalkes gegenüber Bakterien erweist sich auf Grund theoretischer Erwägungen die Annahme der Entstehung von Kalk-Eiweißverb. als nicht wahrscheinlich.

Die Kalkmilch hat sich bei der Einw. auf feste Faeces als ein brauchbares Desinfektionsmittel erwiesen und wirkt zugleich lösend auf die Kotballen. (Arch. f. Hyg. 67. 237—86. Bern. Hygien.-bakt. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

H. Töpfer, *Morbicid, ein neues Desinfektionsmittel*. Vf. kam bei der Unters. dieses Präparates zu denselben Ergebnissen, wie SELIGMANN (S. 968). Die keimtötende Wrkg. von Morbicid u. „Morbicid technisch“ ist ungefähr die gleiche, wie die des Formalins. Im Vergleich zum Lysoform zeigten sich beide Mittel beträchtlich wirksamer. Das technische Präparat war meist etwas stärker desinfizierend, als das „Morbicid“; bei 40° trat die 2—3-fache baktericide Wrkg. gegenüber Lysoform hervor. Die Gift- und Ätzwrg. ist geringer, wie beim Formalin. — Die 12-stdg. Einw. einer 1%ig. Lsg. von Morbicid und die 8-stdg. Einw. einer 2%ig. Lsg. auf tuberkulöse Wäsche machte diese unschädlich. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. 1512—13. 27/8. Berlin. Bakter. Abtlg. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.)

PROSKAUER.

Hugo Raubitschek und Viktor K. Buss, *Zur Kenntnis der baktericiden Eigenschaften der Pyocyanase*. Die baktericide Wrkg. der Pyocyanase ist nicht auf die Ggw. eines Fermentes zurückzuführen, da der wirksame Körper unabhängig von Temp. und Rk. seine baktericide Kraft entfaltet, weder durch Ammoniumsulfat, noch durch A. fällbar ist und außerdem eine bei Fermenten sonst nie beobachtete hohe Koktostabilität besitzt. Die baktericide Wrkg. der Pyocyanase beruht vielmehr auf dem Vorhandensein eines Körpers, der sich durch hohe Thermostabilität und durch seine Löslichkeit in A., Ä., Bzl., Bzn., Aceton, PAe. und Chlf. auszeichnet. Ob dieser Körper als reines Lipoid oder als baktericid wirkende Seife (im Sinne NOGUCHI) in der Pyocyanase vorhanden ist, müßten chemische Unters. zeigen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 48. 114—22. 10/10. [Juli.] Wien. Bakt. Lab. K. K. Militärsanitätskomit.)

PROSKAUER.

G. Fendler und W. Stüber, *Über das Desinfektionsmittel „Autan“ und seine chemische Wertbestimmung.* (Vgl. EICHENGRÜN, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1412; C. 1906. II. 1135.) Zweck der Arbeit war nicht, die Desinfektionswirkung des Autans zu prüfen, sondern ein einfaches und brauchbares Verf. zur Wertbestimmung des Autans auf chemischem Wege auszuarbeiten. Ein solches hat sich zu erstrecken auf die Best. 1. der Menge gasförmigen Formaldehyds, die aus einer bestimmten Menge Autan unter stets gleichbleibenden, den praktischen Verhältnissen möglichst nahekommenen Bedingungen entwickelt wird, und 2. der Menge Wasserdampf, die gleichzeitig entwickelt wird. Das Verf. der Vff. entspricht diesen Anforderungen.

Vff. verwenden hierzu einen Säureballon von etwa 75 l Inhalt u. etwa 55 mm weiter Öffnung, durch die luftdicht ein 3 mm dicker und 60 cm langer Eisendraht geführt wird, der am unteren Ende zwei sich rechtwinklig kreuzende Rahmen trägt. In diesen wird das Entwicklungsgefäß eingesetzt; als solches werden Taschentrinkbecher aus wasserdichtem Zellstoff benutzt. Zu jedem Vers. werden 5 g des frisch gemischten Autans in den gewogenen Becher gegeben und die berechnete Menge W. hinzugemischt. Dann wird der Becher in den Rahmen gesetzt und in den mit genau 3 l W. beschickten Ballon so weit eingeführt, daß er sich etwa 10 cm über der Wasseroberfläche befindet. Nach Eintritt der Rk. bleibt der Ballon 5 Stdn. sich selbst überlassen. Der Gehalt der im Ballon enthaltenen Formaldehydls. wird dann nach dem Jodverf. bestimmt. 1 cm $\frac{1}{10}$ -n. Jodls. = 0,0015 g Formaldehyd. Durch Zurückwägen des Trinkbeckers findet man die Summe: verdampftes W. + Formaldehyd und hieraus, da die Menge des letzteren bekannt ist, die Menge des ersteren. Aus den beiden für W. und Formaldehyd gefundenen Werten lassen sich leicht die für 1 cbm Raum entwickelten Mengen W. und Formaldehyd berechnen, da auf jeder Packung der Rauminhalt, für den sie bestimmt ist, angegeben wird.

Kontrollbest. nach diesem Verf. zeigen gute Übereinstimmung. Bei den zahlreichen Vers. der Vff. bewegten sich die Mengen des entwickelten Formaldehyds im Mittel von 5 Versuchsreihen zwischen 4,69—5,55% des Autans, oder zwischen 2,03—2,14 g für 1 cbm Raum, und die Mengen des verdampften W. zwischen 44,5—46,5% des verwendeten W. oder zwischen 13,6—15,6 g für 1 cbm Raum. Weitere Verss. ergaben, daß der Hauptteil des bei 5-stünd. Desinfektion entwickelten Formaldehyds bereits nach der ersten Viertelstunde entwickelt ist, und daß nach 3 Stdn. die gleiche Menge wie nach 5 Stdn. entwickelt wird. Doch findet bei wesentlich längerer Dauer des Vers. noch eine langsame Nachentw. statt. Die in % des Autans berechneten Mengen verdampften Formaldehyds schwanken zum Teil wesentlich je nach der Güte des Autans; da indes die Büchsen mit geringwertigerem Autan mehr davon enthalten, so gleichen sich diese Unterschiede aus; die Mengen Formaldehyd, als g auf 1 cbm berechnet, schwanken tatsächlich nur unwesentlich. Deshalb sind für die praktische Beurteilung nur die für 1 cbm entwickelten Mengen Formaldehyd heranzuziehen. Die Analyse der Komponenten des Autans hat keinen Wert für die Beurteilung.

Zur Best. des Formaldehyds in Gemischen mit Alkalicarbonaten (z. B. im Parafarmisch des Autans) verwenden die Vff. mit einigen Änderungen das RÜSTsche Verf. (vgl. Original). (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2018—27. 25/9. [1/7.] Berlin. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Stockmeier, *Zur Beurteilung der Bleisoldaten.* (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 693 bis 695. — C. 1908. II. 258.) BLOCH.

Alexander Kossowicz, *Untersuchungen über den Bakteriengehalt der Trockenmilch.* Auf Grund seiner Verss. über den Gehalt von Trockenmilch an Bakterien schließt Vf., daß die nach dem HATMAKERSCHEN Verf. erhaltene Trockenmilch nicht

als keimfrei betrachtet werden kann, solange nicht eine besondere Vor- oder Nachbehandlung stattfindet. Der Trocknungsprozeß drückt den Bakteriengehalt der frischen Milch auf $\frac{1}{1000}$ des ursprünglichen Keimgehaltes herab. Der Trockenprozeß durch Walzen allein übt eine geringe keimvernichtende Wrkg. aus. Sowohl *Bacillus sinapivagus*, als auch die hitzeempfindlichen *Bacillus fluorescens liquefaciens* und *Bacillus prodigiosus* wurden zum Teil nicht vernichtet. Durch äußere Infektion erleidet die Trockenmilch in den Sammelgefäßen eine starke Keimvermehrung, die durch mehrmonatliche Aufbewahrung in geschlossenen Büchsen wieder sinkt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 719—24. September. Wien. K. K. Landwirtsch. bakteriol. u. Pflanzenschutzstat. Lab.) BRAHM.

Alexander Kossowicz, Über eine durch *Bakterium coli commune* verursachte faulige Gärung grüner Oliven und deren Behebung. Bei der Unters. von grünen, in Salzwasser eingelegten Oliven, die zur Herst. von Mixed Pickles dienen, wurde eine faulige Gärung festgestellt. Als Erreger wurde neben einer weißen und orange-gelben *Sarcine* *Bacterium coli commune* isoliert. Als Ursache dieser Zers. konnte Vf. den geringen Salzgehalt der Lsg. feststellen, in der sich die Oliven befanden, ferner eine Unreinheit der Fässer. Durch Entfernung der Oliven aus der ursprünglichen Lsg. und Einbringen in eine konz. Salzlsg. von 60—70° oder durch Hervor-rufung einer nachträglichen Milchsäuregärung konnte die faulige Gärung behoben werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 725—27. September. Wien. K. K. Landwirtsch. bakteriol. u. Pflanzenschutzstat. Lab.) BRAHM.

Hugo Bruns, Über das bakteriologische Verhalten des Fischfleisches nach der Zubereitung. MÜLLER hatte über das Wachstum u. die Lebenstätigkeit von Bakterien, sowie den Ablauf fermentativer Prozesse bei niederer Temp. unter spezieller Berücksichtigung des Fleisches als Nahrungsmittel Verss. angestellt. Diese Befunde stehen in einem gewissen Widerspruch mit den Angaben ULRICH'S (Arch. f. Hyg. 53. 176; C. 1906. I. 1898) über den Bakteriengehalt des Fischfleisches. Es war deshalb vom hygienischen u. nationalökonomischen Standpunkt aus von Interesse, zu wissen, ob u. gegebenenfalls wie lange nach der Zubereitung eines Fisches bei gewöhnlicher Aufbewahrungsart das Fleisch desselben in der Tiefe steril bleibt. Hierzu dienten See- und Süßwasserfische. Im Gewebe lebender, gesunder Fische wurden Bakterien nicht gefunden. Nach dem Töten kann das Fischfleisch, wenn man von der Oberfläche absieht, noch eine Zeitlang steril erhalten werden, sobald es in zweckmäßiger Weise — Lagern auf Eis, Räuchern, Salzen, Trocknen — hergerichtet und aufbewahrt wird. Nach der Zubereitung ist das Fischfleisch steril und bleibt in der Tiefe mehrere Tage steril. Die Oberfläche der Fische wird dagegen sehr bald durch Bakterien verunreinigt. Die Art der Zubereitung übt auf die Haltbarkeit des Fleisches einen besonderen Einfluß nicht aus. Der Aal scheint durch seine schwartige Haut und das fette Fleisch besonders vor der Bakterien-durchwucherung geschützt zu sein. Eine Ungleichheit zeigte sich zwischen kleinen und dünnen Fischen einerseits u. zwischen großen u. dicken andererseits, insofern, als letztere einige Tage länger es ermöglichen, sterile Proben zu erhalten. Auch die Behandlung der Fische selbst ist von wesentlichem Einfluß auf ihr bakteriologisches Verhalten beim Aufbewahren. (Arch. f. Hyg. 67. 209—36. Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Bertarelli und M. Marchelli, Veränderungen des Senfs durch *Proteus* und dadurch verursachte Vergiftungen. Ein als „moutarde diaphane“ bezeichneter Speise-senf war mit *Proteus*keimen befallen, die höchstwahrscheinlich aus den dem Senf beige-mengten, anscheinend verdorbenen Anchovisteilen stammten. Die Unters. des

Senfs, dessen Genuß Unwohlsein herbeigeführt hatte, legte die Vermutung nahe, daß sich kleine Mengen von Ptomainen gebildet hatten. Die durch den Proteus bedingte Veränderung des Senfs trifft in hohem Maße die Fettsubstanz, denn es nimmt sowohl die Gesamtacidität als auch die durch die flüchtigen Fettsäuren bedingte Acidität zu. Das beste Mittel, um die moutarde diaphane unverändert zu erhalten, besteht im Zusatze von Essigsäure, die die Entw. des Proteus hindert. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 16. 353—59. 15/9. Parma. Hyg. Inst. d. Univ.)

RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Olav Hanssen, *Ein Beitrag zur Chemie der amyloiden Entartung*. Zwecks Isolierung der „Sagokörnchen“ wurden amyloide Milz in dünnen Lamellen zerschnitten, die Sagokörner mechanisch herausgeschält, der Brei wurde mit dest. W. in der Schüttelmaschine heftig geschüttelt, dann in viel W. suspendiert, worauf sich die Körner am Boden absetzten. Die gewaschenen, dann bei 40°, dann über H_2SO_4 getrockneten Körner geben mit S eine rotbraune Färbung, die nach Zusatz von verd. H_2SO_4 in Blauviolett oder Blauschwarz übergeht. Geben als Eiweißrkk. Asche (vorwiegend Eisenoxyd, Spur Phosphorsäure) in 0,095 g zu 0,0007 g. Zus. in %: C 48,49, 51,87, 52,79, H 7,24, 7,58, 7,46, N 14,23, 15,17, 15,62, S 1,26. — Das mechanisch isolierte, sonst intakte Amyloid enthält, im Gegensatz zu dem durch Verdauung gereinigten, keine gepaarte H_2SO_4 , somit auch keine Chondroitinschwefelsäure. — Was das Verhalten des mechanisch isolierten Amyloids gegen Fermente anlangt, so verändert die Verdauung mit Pepsin-HCl die Körnchen so, daß sie in schwachem NH_3 löslich werden, in wenigen bis 24 Stdn. geht die J- u. J- H_2SO_4 -Rk. dabei verloren; Trypsin, Erepsin, Autolyse waren ohne Einfluß. Über das Verhalten der Farbenrkk. cf. Original. Erwähnt sei, daß die Methylvioletrk. durch die verschiedensten Prozeduren nicht berührt wird. Nach den Unters. des Vfs. braucht typisches Amyloid keine Chondroitinschwefelsäure zu enthalten; hingegen konnte diese (bezw. gepaarte H_2SO_4) konstant in amyloidentarteten Organen von H nachgewiesen werden. Der Unterschied im Sulfatschwefel zwischen normaler und entarteter Milz beträgt im Mittel 0,09%, was ca. 2% Chondroitinschwefelsäure entspräche. Eine ins Gewicht fallende Differenz im W.- und Fettgehalte scheint zwischen normaler und Amyloidmilz nicht zu bestehen. (Biochem. Ztschr. 13. 185 bis 198. 24/9. [25/8.] Straßburg. Phys.-chem. Inst.)

RONA.

Eduard Pflüger, *Die Aufklärungen, welche Errico de Renzi und Enrico Reale soben (August 1908) über ihre den Duodenaldiabetes betreffenden Versuche gegeben haben*. Zu der Abhandlung der italienischen Forscher (Nuova Rivista Clinico-Terapeutica, August 1908, S. 446) bemerkt der Vf., daß die durch das operative Verfahren von DE RENZI und REALE eingetretene bedeutende Verklebung der Darm-schlingen unter sich und mit ihrer Nachbarschaft den Grund der eingetretenen Glykosurie geben könnte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 529—31. 7/10. Bonn. Physiol. Lab.)

RONA.

Joh. Biberfeld, *Beiträge zur Lehre von der Diurese. 15. Die Kochsalzabscheidung während der Phlorrhizindiurese. II*. Trotz der Einwände von O. LOEWI und E. NEUBAUER (vgl. S. 899) hält Vf. seine Verss. für beweisend. Phlorrhizininjektion verursacht an normalen Tieren fast stets eine Verminderung der Chloridausfuhr, die bezüglich ihres Verlaufes wahrscheinlich abhängt von dem Reichtum des Tieres an disponiblen, harnfähigem Chlorid; dieses wird zuerst gewissermaßen

ausgeschwemmt, u. dann wird später Chlorid meist nur in Spuren secerniert. Gibt man das Phlorrhizin während einer Wasserdiurese, so erzielt man bisweilen ein Anwachsen der vorher sehr niedrigen Konzentration — in Analogie mit dem für die Diuretindiurese Festgestellten. In anderen Fällen aber sinkt auch bei der Wasserdiurese die Konzentration und die ausgeschiedene Menge der Chloride infolge der Phlorrhizininjektion noch weiter. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 532—40. 7/10. Breslau. Pharmak. Inst. d. Univ.)
RONA.

Enrico Bonzani, *Über den Einfluß der Einatmungen reizender Gase der Industrien auf die Verteidigungskräfte des Organismus gegenüber den infektiösen Krankheiten.* Die länger andauernden Inhalationen, die beim Chlor die Proportionen von 0,002‰, bei schwefeliger Säure von 0,05‰ und bei nitrosen Dämpfen von 0,05‰ überschreiten, verursachen bei den Versuchstieren eine allgemeine Abnahme der Ernährung und eine Veränderung der hauptsächlichsten Blutbestandteile, eine Verringerung in der Erzeugung von spezifischen Antikörpern und im baktericiden Vermögen der Lungen, ferner bei den rezeptiven Tieren eine Widerstandsverminderung gegenüber den infektiösen Agenzien, und bei immunen Tieren die Empfänglichkeit für Infektionen. Länger währende Inhalationen, die für Chlor obige Grenzen nicht überschreiten, rufen keinerlei bemerkenswerte Veränderungen in der erwähnten Richtung hervor. Diese Dosen stellen also die Maximalmengen dar, die von den Tieren ohne Schaden ertragen werden. (Arch. f. Hyg. 67. 287 bis 366. Padua. Hygien. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Alb. Neisser, *Über die Verwendung des Arsacetins (Ehrlich) bei der Syphilisbehandlung.* Vf. berichtet über seine Verss. mit Arsenpräparaten (Atoxyl, cacodylsaures Natrium) und vor allem mit dem Arsacetin, d. i. *acetyl-p-aminophenylarsinsäures Natrium*. Das letztere ist ungleich ungiftiger als das Atoxyl, seine Heilwirkung gegenüber Syphilis war mindestens die gleiche, wie bei diesem, und irgend eine Zers. in wss. Lsgg., selbst wenn sie lange aufbewahrt worden waren, konnte nicht konstatiert werden. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. 1500—4. 27/8. Breslau. Dermatol. Univ.-Klin.)
PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. N. Hartley, *Lithium in radioaktiven Mineralien.* (Chem. News 98. 151—52. 25/9. — C. 1908. II. 1286.)
HENLE.

A. Lacroix, *Die Mineralien der Pegmatitgänge mit lithiumhaltigem Turmalin auf Madagaskar.* Vf. beschreibt aus den Pegmatitgängen, die sich in einem Umkreis von 50 km um Antsirabe, hauptsächlich bei Maharitra, befinden, folgende Mineralien: Feldspat (Mikroclin [grüner Amazonenstein] und milchweißer Albit), Quarz, Granat (Grossular und Almandin), Glimmer (Biotit u. Lepidolith), Turmalin (groß, teils quergestreift, teils konzentrisch-schalig), Beryll (teils normal in mehrere dm langen Säulen mit D. 2,72, teils alkalireich [Cs, Li, Na] mit D. 2,86, dominierender Basis und Pyramidenflächen), Triphan (D. 3,16), Bityit (S. 538), *Lazulith* (D. 3,12, Zus. 1), Autunit und *Hatchettolith* (?). Dieses letztere Mineral besitzt lebhaften Harzglanz, unregelmäßigen Bruch, braune bis (an den Rändern) gelbliche Farbe; es ist einfach brechend, vor dem Lötrohr unschmelzbar u. von konz. H_2SO_4 wenig angreifbar, seine Radioaktivität, verglichen mit der von reinem U_3O_8 , beträgt 0,66, D. 3,95. Möglicherweise liegt auch eine neue Spezies vor. URBAIN ermittelte die unter 2. angegebenen Zahlen.

	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	H ₂ O	Summe
1.	45,30	35,22	9,19	3,95	5,80	99,46
2.	Nb ₂ O ₅ (mit Ta ₂ O ₅ u. TiO ₂) 56,61	U ₃ O ₈ 14,15	BeO 2,37	Fe ₂ O ₃ 1,13	Mn ₂ O ₄ (mit Ce- u. Y-Erden) 1,46	ThO ₂ 0,96
Verlust						
2.	SiO ₂ 2,31	Pb, Bi, Sn, Cu (als Sulfüre) 1,52	Alkal. Erden 1,64	bei 300° 11,51	bei Rotglut 3,81	Alkalien nicht best.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 218—47. Juni.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Die den Dioptras von Mindouli am französischen Congo begleitenden Mineralien*. Wahrscheinlich paläozoische dichte graue Kalke werden von unten grünlichen, oben rötlichen Sandsteinen überlagert und sind von diesen durch ein schwarzes oder rotes, toniges Umwandlungsprod. getrennt. In den Kalken befindet sich eine Kupferlagerstätte, die mehr oder minder weit in das Hangende greift. Die Erze sind Sulfüre u. deren Umwandlungsprod., in erster Linie ist ein dichter *Kupferglanz* zu nennen, der pro Tonne bis zu 2,8 kg Ag u. auch Au führt. Spezieller beschreibt Vf. folgende Zersetzungsprodd. der Sulfüre: *Dioptras*. Derselbe füllt Trümer und Adern im dichten oder spätigen Kalk, sowie im Sandstein und bildet schön krystallisierte Drusen im tonigen Zwischenmittel. *Plancheit* (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 722; C. 1908. I. 1946). Caprit als direktes Umwandlungsprod. des Kupferglanzes, in einem Falle gediegenes Kupfer umhüllend. Malachit, teils vom Rheinbreitenbacher Typus, teils als sehr feine Nadeln. Chessylith, Pseudomalachit, Leukochalcit, gediegenes Silber (dünne Blätter), Pyromorphit, Wulfenit, Cerussit, Willemit, Aurichalcit u. Calcit. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 247—59. Juni.)

ETZOLD.

F. Gonnard, *Über den Christianit vom Simouise (Loire)*. Krystallographische Notizen über den von BARBIER (S. 821) analysierten *Phillipsit* und Hinweis auf den hohen Kieselsäuregehalt desselben. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 269—71. Juni.)

ETZOLD.

W. E. Ford, *Stephanitkrystalle von Arizpe, Sonora, Mexiko*. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 321—25. — C. 1908. I. 1320.)

ETZOLD.

Luigi Colomba, *Aloisit, ein neues Hydrosilicat der Tuffsteine von Fort Portal (Uganda)*. Die braunviolette M., die gewissermaßen die Grundmassen der Tuffsteine von Fort Portal bildet, besteht aus einem amorphen Hydrosilicat neben Magnetit, Biotit und Augit. Zwei Analysen des vom Vf. *Aloisit* genannten Hydrosilicats ergaben:

	I.	II.	I.	II.
SiO ₂	17,65	16,93	Na ₂ O	7,23 6,81
Al ₂ O ₃	Spuren	Spuren	H ₂ O	5,05 4,75
FeO	14,95	14,03	CO ₂	11,15 12,27
CaO	33,48	33,68	Unl. Rückstand . .	2,31 3,97
MgO	8,15	7,48		

Der unl. Rückstand bestand noch aus Biotit u. Augit. Unter Berücksichtigung dieses Rückstandes stellt Vf. für den Aloisit eine annähernde Formel (R'R')SiO₄ auf, in der R'O = CaO, FeO, MgO; R'O = Na₂O, H₂O ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 233—38. 6/9. Turin. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Pierre Termier, *Ein Alunitvorkommen von Réalmont (Tarn)*. Das zart rosae, schwärzlich gefleckte und gebänderte, sehr dichte Mineral weist u. Mk. Spuren von sehr feiner Krystallisation, sowie Quarzkörnchen und Limonittupfen auf, hat fast Härte 4, D. 2,8 und die untenstehende Zus. Offenbar ist das Mineral durch Einw. H_2SO_4 -haltiger Wässer (aus Pyrit herkommend) auf orthoklasreichen Rhyolith entstanden, dabei ist aber auffallend, daß vollkommen tonfreier Alunit u. andererseits reiner Kaolin ohne Kali und Schwefelsäure getrennt voneinander vorkommen.

SO_3	Al_2O_3	K_2O	CaO	H_2O	Unl.	Summe
36,80	36,36	10,40	0,76	13,60	2,20	100,12.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 215—16.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Ein tonkinesisches Autunitvorkommnis*. Da unsere Zeit den Uranmineralien wegen ihrer Radioaktivität lebhaftes Interesse entgegen bringt, besitzen auch die Autunitkrusten von gelber bis lebhaft grüner Farbe, die aus zinnführenden Muscovitgraniten stammen, Bedeutung. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 259. Juni.)

ETZOLD.

Jacques Deprat, *Die Zeolith des Basaltes von Montresta (Sardinien)*. Im Gegensatz zu MILLOSEVICH (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 266—71; C. 1908. I. 1644) wird das Gestein als echter Basalt bezeichnet. In demselben bildet *Heulandit* prächtige Krystalle, die näher beschrieben werden und die Zus. 1 besitzen. — *Stilbit* tritt allein oder mit Heulandit vergesellschaftet auf, ist von MILLOSEVICH nur ungenau beschrieben worden (siehe oben) und hat Zus. 2. — *Mesolith* bildet mit Chabasit innig vergesellschaftet ziemlich große, radialstrahlige, porzellanweiße Aggregate der Zus. 3. — Vom Chabasit, Analcim und Thomsonit werden nur krystallographische Details angegeben.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
1.	59,00	16,70	8,20	1,30	14,70	99,90
2.	57,70	17,10	7,70	0,50	17,60	100,60
3.	47,70	24,10	10,00	5,80	12,41	100,01.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 181—92. Juni.)

ETZOLD.

Ferdinand Gonnard, *Die Cordieritgruppe im Puy-le-Dôme, der Loire und der Rhône*. Nach allgemeinen Betrachtungen über die Stellung der die Cordieritfamilie bildenden Mineralien und vor allen des *Pinit*s werden von letzterem vier Krystalltypen von Issertaux genauer beschrieben. — Aus Pegmatit von Vizézy wurde früher ein mit milchweißem Mikroklin, Rauchquarz und grünlichen Apatiten vergesellschaftetes Mineral als *Chlorophyllit* beschrieben. Dieser Name wird auf Grund der physikalischen Eigenschaften (Spaltbarkeit, Farbe, Härte) auch jetzt beibehalten, obwohl BARBIERS Analyse eine große Annäherung an den Pinit ergibt (dieselbe lieferte noch MnO und CaO in Spuren).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Glühverl.	Summe	D.
42,43—42,66	33,21—32,95	10,58	2,61	4,75	6,29	99,87	2,77.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 171—81. Juni.)

ETZOLD.

V. C. Butureanu, *Chemische Zusammensetzung der Mangan- und Eisenmineralien, die sich in dem krystallinischen Gestein von Brosteni finden*. Die Arbeit beschäftigt sich mit dem mangan- und eisenhaltigen Minerallager von Dealul Ferului, nahe bei Brosteni, im nordwestlichen Teil der Moldau. Es wurden 9 Typen u. 17 verschiedene Mineralproben analysiert, darunter eine Carbonatprobe u. 16 Manganitproben. Das

Durchschnittsergebnis der Analysen ist etwa folgendes: Glühverlust 13,3% (dabei H_2O 6,1%); in HCl lösl. Bestandteile 68,05%, nämlich Al_2O_3 1,5%, Fe_2O_3 15,0%, Mn_2O_4 49,4%, CaO 1,4%, MgO 0,7%, P_2O_5 0,05%; in HCl unl. Bestandteile 18,7%, nämlich SiO_2 15,7%, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 1,1%, Mn_2O_4 1,5%, $CaO + MgO$ 0,4%; Gesamteisengehalt 11,0%, Gesamt-mangan-gehalt 37,2%; MnO_2 53,0%. — Die Mineralien sind sowohl für die Fabrikation von Ferromangan und Silicomangan wie auch für die Darst. von Chlor und für Glashütten von bedeutendem Wert. (Ann. scient. Univ. Jassy 5. 87—108. Juli.) HENLE.

V. C. Buzureanu, *Petrographische und chemische Studien über das Eruptivgestein Călimani-Pietrele Rosii-Lucaci*. Die Arbeit ist vorwiegend mineralogischen Inhalts und bringt eine ausführliche, durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Beschreibung der Gesteine, welche in Delaganu und Dealul Drăgoenilor gefunden werden. Die untersuchten Gesteine sind sämtlich Andesite mit Hypersthen und Augit; ein Teil derselben enthält außerdem noch Hornblende und Olivin. (Ann. scient. Univ. Jassy 5. 109—42. Juli.) HENLE.

G. d'Achiardi, *Über den Ursprung der Borsäure in den borhaltigen Soffionen von Toskana*. Gegenüber NASINI (S. 1065) verweist Vf. auf den Wortlaut seiner Ausführungen u. betont, daß er durchaus nicht die ihm von NASINI zugeschriebene Auffassung gehegt habe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 238—39. 6/9.) ROTH-Cöthen.

Aristide Rosati, *Beitrag zum petrographischen Studium des Vulcano Laziale. Felsen von Colle di Fonte Molara auf dem Wege Monte Compatri-Zagarolo (Krystallaggregate und Tuffsteine)*. Die Laven der Konglomerationsbildung von Colle Fonte Molara bestehen wesentlich aus *Leucit* u. *Pyroxen*. Außerdem nehmen an der B. der verschiedenen Felsen Anteil: Augit, Biotit, Olivin, Nephelin, Melilit u. Feldspat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 240—47. 6/7.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

L. Medicus, *Analytische Chemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1907. (Chem. Ztschr. 7. 209—12. 1/10. Würzburg.) BLOCH.

W. Schloesser, *Amtliche Prüfung maßanalytischer Meßgeräte in den Vereinigten Staaten*. Kurze Angabe der wichtigsten, ergänzenden Bestst. des Bureau of Standards vom 15. Mai dieses Jahres unter Hervorhebung der ziemlich erheblichen Unterschiede gegenüber den Forderungen der deutschen Normaleichungskommission. Besonders erwähnenswert ist, daß die Geräte vor ihrer Justierung 24 Stunden auf ca. 400° erwärmt u. dann fein gekühlt sein müssen, u. daß der Querschnitt überall kreisförmig sein soll. Weiteres siehe im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2161. 16/10. [27/7.] Charlottenburg.) BLOCH.

E. Rupp, *Über eine einfache Apparatur zur Kryoskopie des Harns*. Vf. beschreibt einen einfachen App., der verhältnismäßig rasch eine Gefrierpunktsbest. mit ausreichender Genauigkeit vorzunehmen gestattet: Ein Thermometer mit festem Nullpunkt von +0,5 bis -3,5° wird dicht in eine geblasene Ampulle (ca. 30 cm) eingesetzt. Zwecks einer Best. wird die Ampulle mit der Untersuchungsflüssigkeit beschickt, in geeignetem Gefrierbade unterkühlt und die Krystallisation durch Schütteln angeregt. Das Meßinstrument ist ein in Zwanzigstelgrade geteiltes Stabthermometer, dessen Capillare im Abstände von ca. 3 mm mit einem Glasmantel

überfangen ist. Den vollständigen App. nebst Kühlbecher aus Holzstoff liefert HUGERSHOFF, Leipzig, Karolinenstr. (Apoth.-Ztg. 23. 714. 26/9.) HEIDUSCHKA.

Beythien, *Analyse organischer Gemische mit Hilfe des Refraktometers*. Vf. drückt sein Bedauern darüber aus, daß ihm bei seinen Unterss. (Pharm. Zentralhalle 48. 1005; C. 1908. I. 298) die Arbeit SUNDWICKS (S. 1467) entgangen ist, auch teilt er die Ansicht, daß dessen Verss. weit korrekter und erschöpfender sind als seine eigenen mehr gelegentlichen Beobachtungen. (Pharm. Zentralhalle 49. 837. 8/10. [25/9.] Dresden.) HEIDUSCHKA.

G. Romijn, *Die biologische Beurteilung von Wasser nach Flora und Fauna*. Die durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Abhandlung bringt eine ausführliche Beschreibung der im W. auftretenden Organismen und bespricht die bei der biologischen Unters. von Trinkwasser in Betracht kommenden Gesichtspunkte. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1287—98 u. 1306—13. 17/10.) HENLE.

F. Giolitti, *Über die Benutzung metallischer Niederschläge in der Metallographie*. II. (Vgl. Gaz. chim. ital. 36. II. 142; C. 1906. II. 1216.) Die Methode, auf der zu untersuchenden, geschliffenen Metallfläche ein anderes Metall in dünner Schicht niederzuschlagen, ist namentlich bei der Unters. von festen Lsgg. praktisch. Diese sind nicht durchweg gleich zusammengesetzt. Die zu verschiedenen Zeiten auskrystallisierenden Portionen der Lsg. sind verschieden, und diese Ungleichartigkeit macht sich bei der Methode bemerklich, wenn man z. B. die polierte Fläche in eine Lsg. taucht, die das edlere Metall der festen Lsg. im Ionenzustand enthält. Die Ionen werden sich da rascher abscheiden, wo die Konzentration des edleren Metalls relativ hoch ist. Man verfolgt die Abscheidung — bei verschiedenen Konzentrationen der Lsg. — unter dem Mikroskop. Taucht man das edlere Metall der Legierung als zweite Elektrode in die Lsg. und legt eine kontinuierlich steigende Potentialdifferenz an, so kann man die Konzentration des edleren Metalls an verschiedenen Punkten der Legierung nach der zur Metallausscheidung nötigen Spannung bestimmen. Auch kann man das Amalgam des edleren Metalls nehmen und dessen Konzentration sukzessive ändern.

Als Beispiel werden Photogramme von *Bronzen* besprochen. Eintauchen in CuSO_4 -Lsg. zeigt, daß die eine Komponente einer kupferarmen Bronze eine feste Lsg. ist, in der sich das Cu im Zentrum der Mischkrystalle in einer höheren Konzentration findet als am Rand. Eine kupferreichere Bronze färbt sich in den aus Cu_3Sn bestehenden Teilen gleichmäßig mit Cu an, woraus hervorgeht, daß eine Verb. vorliegt. Eine dazwischen liegende Bronze zeigt neben dem Eutektikum große Krystalle, deren Kern violett, deren Rand weiß ist. Beim Eintauchen in CuSO_4 -Lsg. schlägt sich Cu nur auf den violetten Partien nieder, die scharf bedeckt werden, ein Zeichen, daß hier zwei wohl definierte Verb. mit verschiedenem elektrochemischen Charakter vorliegen (violett Cu_3Sn , weiß CuSn). (Gaz. chim. ital. 38. II. 352—57. 1/10. Rom. Chem. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Owen L. Shinn, *Die elektrolytische Bestimmung der Salpetersäure*. Da verschiedene Analytiker mit der von INGHAM (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1251; C. 1904. II. 1756) beschriebenen Methode zur elektrolytischen Bestimmung der Salpetersäure nicht die von INGHAM angegebene Genauigkeit erreichen konnten, hat Vf. Verss. über die Ursachen dieser Mißerfolge angestellt. Es wurde gefunden, daß INGHAMS Resultate erzielt werden können, wenn die Rotation der Anode verlangsamt und dadurch die Fällungsdauer des Cu verlängert wird. Die Spannung soll ca. 10 Volt bei 4—5 Atm. betragen. Dies bedingt, daß nicht zuviel S. zugegen

ist, 20—25 cem $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 genügen reichlich. Der einzige Vorteil, der durch das Rotieren der Anode erzielt wird, besteht in einem haftenden Cu-Nd. Soll ein solcher Cu-Nd. erhalten werden, so muß noch ein zweiter und zuweilen ein dritter Zusatz von $CuSO_4$ gemacht werden, weil sonst die Reduktion der HNO_3 nicht vollständig ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1378—81. Sept. [Juni.] Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISONS Lab. of Chemistry.)

ALEXANDER.

W. A. Drushel, *Die Anwendung der Kobaltinitritmethode zur Bestimmung des Kaliums in Böden.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 329—32. — C. 1908. II. 1126.)

BLOCH.

Fredk. J. Lloyd, *Ammoniumsulfat.* Ammoniumsulfat aus Gaswasser enthält häufig organische Verunreinigungen, die es zur Verwendung als Dünger oder als Zusatz bei Gärprozessen ungeeignet machen, da die Tätigkeit der Mikroorganismen durch solche Teerprodd. gestört wird. Die Anwesenheit derartiger Stoffe läßt sich an einer intensiven Violettfärbung erkennen, die bei Zusatz von konz. NH_3 zu einer Lsg. von 1 g Sulfat in 5 cem W. auftritt. Um in Ggw. dieser Verunreinigungen auf Rhodanverbb. prüfen zu können, feuchtet man 5 g Sulfat mit konz. NH_3 an, verreibt das Material nach dem Trocknen im Dampfbad mit 5 cem A., filtriert und setzt zur verd., alkoh. Lsg. $FeCl_3$. (Chem. News **98**. 172—73. 2/10. London. Trinity Square. Lab.)

FRANZ.

Max Pöpel, *Eine einfache Bestimmung des Ätzkalks.* Zur schnellen Best. von CaO neben $CaCO_3$ wird die zu untersuchende Substanz (fest oder fl.) mit einer neutralen Lsg. eines NH_3 -Salzes gekocht und der entweichende NH_3 bestimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2080. 2/10. [20/7.])

RÜHLE.

J. F. Hoffmann, *Über die neueren Wasserbestimmungsverfahren mit Hilfe der Destillation.* Vf. bespricht die Vorteile und Nachteile und die Besonderheiten der mancherlei hierfür vorgeschlagenen Verf. (vgl. Vf., Wehschr. f. Brauerei **19**. 301; C. 1902. II. 152; THÖRNER, Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 148; C. 1908. I. 767; GRÄFE, „Braunkohle“ 1906. 581; SCHWALBE, S. 447). Die zahlreichen Stoffe, deren Wassergehalt nach dem Destillationsverf. bestimmt werden kann, sind so verschiedenartig, daß es nötig ist, jeden, bezw. eine größere Zahl einander ähnlicher Stoffe nach einem eigens ausgearbeiteten Verf. zu behandeln. Unter den verschiedenen Ausführungsarten (etwa 10) des Verf. wird immer eine sein, die sich für einen gewissen Stoff eignet. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2095—98. 2/10. [28/7.] Berlin.) RÜHLE.

Blondeau, *Gewichtsalkoholometrie.* (Vgl. S. 728.) Es wird nunmehr eine Tabelle veröffentlicht, welche zwischen 0 u. 30° von Grad zu Grad für alle Anzeigen des Alkoholometers von GAY-LUSSAC angibt, wieviel kg reiner Alkohol in 100 l Alkohol-Wassermischung enthalten sind. — Am Schluß werden einige Druckfehler der früheren Tabelle berichtigt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 148 bis 160. Sept. [23/8.] Amiens.)

MEISENHEIMER.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Fällung von Lävulose durch Bleiessig.* Reine Invertzuckerlsgg. geben mit Bleiessig keinen Nd. Versetzt man aber die Fl. außerdem noch mit $NaCl$, d. h. einem mit Bleiessig eine Fällung gebenden Salz, so werden mit dem niederfallenden Bleichlorid beträchtliche Mengen der Lävulose mit niedergerissen, u. zwar um so mehr, je mehr Bleiessig zugefügt wird. Zusatz von einem Tropfen Essigsäure vermindert das Mitniederfallen der Lävulose, Zugabe von einem Tropfen Sodalsg. begünstigt es. Beim Schütteln des Nd. mit W. geht der links-

drehende Zucker wieder in Lsg. Gleichzeitige Ggw. von Saccharose ist ohne besonderen Einfluß; *Glucose* geht nur zu sehr geringem Teil mit in die Fällung über. Mit der *Klärung von Säften und Rohrzuckerprodukten durch Bleiessig* ist also stets ein geringer Verlust an Lävulose verbunden; auch WATTS und TEMPANY (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 53; C. 1908. I. 1094) haben eine Abnahme des reduzierenden Zuckers nach der Klärung beobachtet, diese aber auf die Entfernung einer noch unbekannteren reduzierenden Substanz zurückgeführt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 932—36. Oktober. Amsterdam.)
MEISENHEIMER.

J. Pieraerts, *Nachweis der Lävulose in Gegenwart anderer natürlicher Zuckerarten.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 966—84. — C. 1908. I. 1854.) MEISENH.

Yoshitaka Shimidzu, *Über die quantitative Bestimmung des Milchzuckers mittels ammoniakalischer Kupferlösung.* Die Ergebnisse der Unters. sind im wesentlichen in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Die Reduktionskraft der *Lactose* schwankt bei der direkten Titration je nach den Methoden ganz bedeutend, die Methoden der direkten Titration des Milchzuckers sind ganz minderwertig. Dagegen läßt sich der Milchzucker nach der Inversion ebenso glatt und exakt titrieren wie der Traubenzucker. 0,01179 g reiner d-Galaktose und ebenso 0,0109 g eines Gemenges gleicher Teile von d-Glucose und d-Galaktose haben für die PAVY-KUMAGAWA-SUTOSche Kupferlsg. genau dieselbe Reduktionskraft wie 0,01 g reine d-Glucose. Demnach verhält sich die Reduktionskraft von d-Galaktose zu der von d-Glucose wie 84,8 : 100 und die des Gemenges von d-Glucose u. d-Galaktose nach gleichen Teilen zu der von d-Glucose wie 91,7 : 100. — Da die Reduktionskraft des Milchzuckers ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$) nach der Inversion ebenfalls genau das letzte Verhältnis beibehält, so stellt Vf. für die Titration mittels ammoniakal. Kupferlsg. nach PAVY-KUMAGAWA-SUTO fest, daß 0,0109 g Milchzucker 0,01 g Traubenzucker entsprechen. — Wenn ein Gemenge von 0,1 g d-Glucose und 0,1 g d-Galaktose in 100 ccm 10%ig. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ —1 Stde. bei 100° erhitzt wird, so bleibt der Zucker vollkommen intakt. Weder die Farbe, noch die Reduktionskraft der Fl. wird hierdurch geändert. Der Milchzucker kann — entgegen der bisherigen Annahme — bei einer Kochdauer von $\frac{1}{2}$ —1 Stde. ohne jede Zers. invertiert werden, wenn man 1,0—0,25 g Milchzucker mit 100 ccm 10%ig. H_2SO_4 oder 5%ig. HCl im Dampfbade erhitzt. Die invertierende Wrkg. der SS. entspricht der Konzentration der Wasserstoffionen. Demnach wirkt 5%ige HCl bei der Inversion des Milchzuckers ebenso stark wie 10%ige H_2SO_4 . Die *Lactose* läßt sich nach der Inversion mittels der PAVY-KUMAGAWA-SUTOSchen Titriermethode sowohl in reiner Lsg. als in Milch ebenso leicht u. genau bestimmen wie der Traubenzucker. Die Analysenresultate stimmen mit den gewichtsanalytischen nach ALLIEN-SOXHLET gut überein, doch hat das neue Inversionsverf. gegenüber letzterem besondere Vorzüge. (Biochem. Ztschr. 13. 243—61. 24/9. [27/8.] Tokio. Med.-chem. Inst. d. Univ.)
RONA.

Franz Herles, *Ein einfaches Verfahren der richtigen Zuckerbestimmung im Saturationsschlamm.* Zur Vereinfachung der Zuckerbest. im Saturationsschlamm empfiehlt Vf. nachstehendes Verf. 26,048 g Schlamm werden mit Bleiacetatlg. (200 g in 1 l W.) angerührt, ausgespült, in einen Meßkolben auf 105 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt, filtriert und polarisiert. Die Resultate sind gut. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 1—4. Oktober. Prag.)
BRAHM.

Drawe, *Beitrag zur Dr. Fieheschen Reaktion auf Invertzucker im Honig.* (Vgl. S. 906.) Es wurden 15 g Honig, der die FIEHESche Rk. nicht gab, in einem Platintiegel etwa 1 Stde. auf dem sd. Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten

nach dem FIEHESchen Verf. geprüft. Es trat hierbei starke Rotfärbung ein. Die FIEHESche Rk. kann somit eine Verfälschung von Honig mit Invertzucker nicht anzeigen, sondern nur erkennen lassen, ob ein naturreiner Honig erhitzt worden ist oder nicht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 352. 30/9. [25/9.] Görlitz.) RÜHLE.

B. Herholz, *Beiträge zum Nachweis mangelhaft erhitzter Milch mittels der Farbenreaktionen*. Auf Grund eigener Unterss. sind die folgenden Rkk., ihre Ausführung u. die Vorbedingungen für ihr Eintreten eingehend geprüft u. besprochen worden: 1. Die Guajacringprobe. 2. Das STORCHSche Verf. 3. Das STORCHSche Verf. mit der Abänderung von SCHAFFER. 4. Die Ursolprobe von UTZ in ihren verschiedenen Ausführungsformen. 5. Die STORCHSche Rk. mit Dimethyl-p-phenylendiamin. 6. Die DUPOUYsche Rk. mit p-Phenylendiamin u. Guajacol. 7. Das Jodkaliumstärkeverf. 8. Das SCHARDINGERSche Verf. Wegen der Einzelheiten der ausführlichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden.

Nach den erhaltenen Befunden sind die Verff. mit p-Phenylendiamin, Ursol u. Guajacol sehr scharf u. zuverlässig; auch die Guajacringprobe ist innerhalb weiter Grenzen brauchbar und empfiehlt sich wegen ihrer Einfachheit und der großen Haltbarkeit der Tinktur zur Vorprüfung. Entsteht nach letzterer eine blaue Zone, so ist je nach deren Stärke u. Ausdehnung ein Schluß auf die Höhe der Erhitzung möglich; tritt sie nicht innerhalb 5 Min. ein, so sind die schärferen Rkk. anzuwenden. Von diesen vermag das abgeänderte Guajacolverf. noch 5%, die p-Phenylendiamin- u. die Ursolprobe noch 2% roher Milch in genügend hoch erhitzter Milch anzuzeigen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 445—72. Okt.) RÜHLE.

A. A. Bonnema, *Bestimmung des Eiweißgehaltes der Milch*. Zahlreiche, sorgfältig ausgeführte Analysen haben ergeben, daß das in der Milch enthaltene Eiweiß 14,3% N enthält. Man findet also den Eiweißgehalt von Milch, indem man den nach KJELDAHL ermittelten N-Gehalt mit 6,99 multipliziert. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1254—59. 10/10. Apeldoorn.) HENLE.

C. Van Driel, *Bestimmung des Zuckers in der Kuhmilch*. Die verschiedenen polarimetrischen und titrimetrischen Methoden zur Best. der in der Milch enthaltenen Lactose wurden einer vergleichenden Unters. unterzogen. Es hat sich gezeigt, daß gut übereinstimmende Resultate bei Anwendung verschiedener Methoden nicht erhalten werden, so daß der genaue Lactosegehalt von Milch vorläufig nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Unter Berücksichtigung der mit den einzelnen Methoden verbundenen Fehlerquellen erhält man indes einigermaßen übereinstimmende Zahlen, die man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als richtig betrachten kann. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1298—1305. 17/10.) HENLE.

Grimmer, *Wann ist bei einer Rahmfettbestimmungsmethode der Multiplikationsfaktor 1,03 angebracht, und welche Rahmfettbestimmungsmethode ist zurzeit die empfehlenswerteste? Zugleich eine Erwiderung auf Rusches letzte Arbeit: Über die neueren Schnellmethoden zur Bestimmung des Fettgehalts im Rahm*. Polemik gegen RUSCHE (S. 1210). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 433—39. Oktober. Greifswald. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

M. Siegfeld, *Das Rahmproblem*. Ausgehend von der Arbeit RUSCHES (S. 1210) erörtert Vf. ausführlich die Berechnung des Fettgehalts von Rahm aus den Angaben der GERBERSchen Butyrometer bei Anwendung des Verdünnungsverfahrens. Es ergibt sich, daß für jede Art der Rahmverdünnung die Umrechnung der Butyrometerangabe in anderer Weise erfolgen muß, und daß die bisher für jede Art der

Verdünnung übliche Multiplikation mit 1,03 nur in dem einen Falle richtig ist, bei dem eine gewogene Rahmmenge auf ein bestimmtes Volumen verdünnt wird. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 439—45. Oktober.) RÜHLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung der Bernsteinsäure im Wein und vergorenen Flüssigkeiten bei Gegenwart nicht flüchtiger Säuren.* (Vgl. S. 912.) Das Verf. basiert auf der Beständigkeit der *Bernsteinsäure* gegen Permanganat. — Die zu untersuchende Fl. wird mit NH_3 neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Bariumchlorid versetzt; es fallen Oxalsäure, Phosphorsäure u. H_2SO_4 . Das zum Sieden erhitzte Filtrat wird zur Abscheidung von Eiweiß- und Gerbstoffen, Weinsäure und Citronensäure mit einem beträchtlichen Überschuß von Bleizucker gefällt. Die Lsg. enthält nun nur noch Äpfelsäure und Bernsteinsäure; nach Zugabe von Schwefelsäure leitet man H_2S ein, entfernt aus dem Filtrat den letzteren durch Kochen u. erhitzt in schwefelsaurer Lsg. so lange mit Permanganat, bis die Farbe mindestens 5 Minuten stehen bleibt. Das überschüssige Permanganat wird durch Bisulfit zerstört, die Schwefelsäure durch etwas Chlorbarium niedergeschlagen. Das Filtrat wird etwas eingeengt, ammoniakalisch gemacht, mit überschüssiger, alkoh. Brombariumlg. und 3 Vol. A. versetzt. Das sich abscheidende bernsteinsäure Barium wird verascht u. das gebildete BaCO_3 titriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 600—1. 5/10.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 185 bis 186. September.) MEISENHEIMER.

Heinrich Frings junior, *Über die Ermittlung des Alkoholgehaltes niedrigprozentiger Alkoholdestillate mit dem Aräometer.* Vf. gibt für die Praktiker der *Essigindustrie* einige Verhaltensmaßregeln beim *Gebrauch des Aräometers*. — Es ist vorteilhaft, sich für den Spindelzylinder der *CARDANISCHEN* Aufhängung zu bedienen, weil dann der Zylinder mit Sicherheit stets senkrecht steht. Um Aräometer zu verschicken, bettet man sie zweckmäßig innerhalb des zugehörigen Spindelzylinders in erstarrte Agar-Agarmasse. (Dtsch. Essigind. 12. 313—15. 2/10. Aachen.) MEISENHEIMER.

B. Pfyl und W. Scheitz, *Ein Beitrag zur Kenntnis der im Safran vorkommenden Stoffe.* Es wurde getrockneter und gepulverter Safran nach erschöpfender Behandlung mit Ä. oder PAe. u. mit Chlf. mit absol. A. ausgezogen; hierbei gingen neben *Crocin* noch zuckerhaltige Stoffe in Lsg., die sich nach der Entfernung des ersteren durch Behandeln der wss. Lsg. mit Tierkohle als ein freier Zucker (Fructose) und ein Glucosid zu erkennen gaben; letzteres gab bei der Spaltung äth. Safranöl und Fructose. Die Reindarstellung des *Crocins* gelang nicht, doch konnte nachgewiesen werden, daß es Glucose abspaltet. Auch das *Crocein* wurde nicht krystallinisch erhalten, wohl aber verschiedene seiner Salze (vgl. Vf., Chem.-Ztg. 30. 299; C. 1906. I. 1786). Der von SCHÜLER aus dem Petrolätherextrakt erhaltene KW-stoff schmilzt nach völliger Reinigung bei 63° und scheint identisch mit einigen anderen in rotgelben Pflanzenfarbstoffen vorkommenden KW-stoffen zu sein. Aus dem Ätherextrakt konnte das von KAYSER beschriebene *Pikrocrocin* nicht krystallinisch gewonnen werden. Aus dem Chloroformauszug wurde ein diesem ähnlicher Körper gewonnen, der sich in äth. Öl mit Safran-geruch und Zucker spaltet, letzterer ist aber im Gegensatz zu dem Zucker des *Pikrocrocins* linksdrehend und gibt die Fructosereaktion, ist also wohl zweifellos Fructose, da er das Glucosenaphthylhydrazon nicht gibt, wohl aber das der Glucose und Fructose gemeinsame Osazon, F. 205°. (Ztschr. f. Unters. Nahrge.-u. Genußmittel 16. 337—46. 15/9.) RÜHLE.

B. Pfyl und W. Scheitz, *Über ein Verfahren zur Wertbestimmung des Safrans.*

Hierzu werden die in den Chloroformauszug des Safrans übergehenden, FEHLINGSche Lsg. reduzierenden Substanzen (vgl. vorst. Ref.) verwendet, da Zucker des Handels nicht in Chlf. l. sind u. deswegen nicht als Ersatz dafür verwendet werden können. Es werden 5 g getrockneter und zerriebener Safran 1 Stde. mit PAe., und dann 2 Stdn. mit Chlf. ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Chlf. verbleibende braune Rückstand wird mittels Aceton in ein 25 ccm W. enthaltendes Becherglas gespült und nach dem Vertreiben des Acetons und Zusatz von 5 ccm n-HCl durch Kochen gespalten. Nach dem Abkühlen wird filtriert, neutralisiert und der Gehalt der Lsg. an Zucker nach ALLIHN bestimmt. Durch vergleichende Unters. der gebräuchlichen Verfälschungsmittel des Safrans wurde festgestellt, daß in einem griffelhaltigen oder verfälschten Safran im wesentlichen nur die Narben des Safrans an Chlf. l. Stoffe abgeben, die nach der Einw. von SS. Cu-Lsg. in meßbarer Menge reduzieren. Es gab nach dem angegebenen Verf. feinsten Crocus Gatinais electus 0,2090 g, 0,1996 g und 0,2010 g Cu. Da die Abscheidung des Cu_2O aus FEHLINGScher Lsg. mit der Konzentration der Zuckerlsg. sich ändert, haben Vff. eine Interpolationstabelle ausgearbeitet, wofür die zurzeit beste Sorte Safran (Crocus Gatinais electus) zugrunde gelegt wurde. Es gaben hiervon z. B.:

	5 g	4 g	3 g	2,1 g	1 g
g Cu	0,2090	0,1619	0,0828	0,0476	0,0230

(Vgl. TEICHERT, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 103; C. 1908. I. 1430.) Da es sich nur selten um Verfälschungen dieser besten Sorte Safran oder der ihr nahestehenden Sorte handeln wird, so kann man nur sagen, daß die untersuchte Probe in 100 Tln. rund so viel Gewichtsteile reinen Safran enthält, als x Tln. feinstem Safran von der Cu-Zahl 0,209 entsprechen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 16. 347—52. 15/9.)

RÜHLE.

Georg Lockemann und Martin Paucke, *Über den Nachweis und den Gang der Ausscheidung des Atoxyls im Harn*. Die Angabe GADAMERS (Apoth.-Ztg. 22. 566; C. 1907. II. 561), daß das Atoxyl durch H_2S nicht zers. wird, ist nur bis zu einem gewissen Grade richtig; durch Einleiten von H_2S in die mit HCl versetzte, erhitzte Lsg. kann man das As quantitativ ausfällen. Bei Ggw. von starker HCl wird bei 0° durch H_2S ein Nd. hervorgerufen, der in NH_3 l. ist und wahrscheinlich eine Schwefelverb. des Atoxyls, vielleicht p-Aminophenylarsensulfid, $H_2NC_6H_4AsS_2$, oder eine ähnliche Verb. vorstellt. Auch in neutraler Lsg. des Atoxyls entsteht durch H_2S ein Nd. in der Hitze. Wird die Atoxylverb. zunächst mit SO_2 erwärmt, bis alles SO_2 ausgetrieben ist, so fällt schon bei gewöhnlicher Temp. durch H_2S ein gelber Nd. aus.

Die Best. des As- und Wassergehaltes verschiedener Atoxylproben zeigte, daß die Zus. der Atoxylpräparate keine konstante ist. Es ist nicht bloß der Gehalt an Krystallwasser ein schwankender (vgl. Apoth.-Ztg. 23. 68; C. 1908. I. 1203), sondern es scheint auch dem Atoxyl noch eine andere Verb. mehr oder weniger beigemischt zu sein. Mittels der von EHRlich und BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3297; C. 1907. II. 898) angegebenen Azotierungsmethode läßt sich das Atoxyl in W. oder Harn nachweisen und isolieren. Die Diazoverb. gibt mit β -Naphthylamin einen carminroten Nd. von der Zus. $H_2O_2As \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2 \cdot Cl$; auf Zusatz von Natriumacetatlsg. entsteht statt des salzsauren Salzes die freie Aminoverb. von mehr purpurroter Farbe. Die Empfindlichkeitsgrenze des Atoxylnachweises durch die Fällung als Azoverb. liegt bei 1 mg in 100 ccm W.; beim Harn sind die Verhältnisse nicht immer so günstig, da dabei störende Bestandteile mit in Betracht kommen. Sehr kleine Mengen Atoxyl im Harn lassen sich nicht mehr durch Wägen

als Azoverb. bestimmen, wohl aber gelingt dies bei größeren Mengen (0,03 g). Vf. suchten daher, durch Ermittlung des As im Azoniederschlage das Atoxyl zu bestimmen.

Es werden dann die Unterss. über die Ausscheidung des Atoxyls durch den Harn mitgeteilt, wobei sich die von CRONER und SELIGMANN gemachten Angaben bestätigen ließen (Dtsch. med. Wochenschr. 33. 995). Das Atoxyl wird nach subcutaner Injektion größtenteils durch den Harn sehr schnell (binnen 24 Stdn.) fast ganz unverändert wieder ausgeschieden; geringe As-Mengen lassen sich noch tagelang im Harn nachweisen. Bei kurz hintereinander wiederholten Injektionen wird die Ausscheidung verlangsamt, sie kann sich spurenweise wochenlang hinziehen. Während der ersten beiden Tage scheint in geringem Maße ein wachsender Zerfall des Atoxyls in seine Komponenten stattzufinden, was sich durch Ansteigen der Mengen des ausgeschiedenen „freien“ As bemerkbar macht. Später nehmen die As-Ausscheidungen wieder ab, während gleichzeitig ein gewisser Teil im Organismus gebunden wird, welcher dann allmählich durch die Keratinsubstanzen zur Aussonderung gelangt. — Vf. können die Unterss. von BLUMENTHAL und HERSCHMANN (S. 88) nicht vollauf bestätigen. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. Nr. 34. Sep. v. Vf. Berlin. Chem. Abtlg. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

J. Paessler, *Zweiter Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“*. (Vgl. S. 450.) Die weiteren Arbeiten der Analysenkommission betrafen vergleichende Unterss. über den Einfluß der *Beschaffenheit des Hautpulvers* auf die Übereinstimmung der von verschiedenen Chemikern erhaltenen *Nichtgerbstoffgehalte*. Es hat sich hierbei ergeben, daß jedes Hautpulver, ob wollig oder körnig, weiß oder chromiert, bei sachgemäßer Anwendung verwendet werden kann.

Zur Anwendung kamen wie bisher das weiße (1.) u. das schwach chromierte (2.) Freiburger Hautpulver, ferner 2 neue Freiburger Hautpulver [weiß (3.) und chromiert (4.)], die sich durch niedrigeren Gehalt an l. Stoffen vor den beiden ersten auszeichneten und dabei auch von wolliger Beschaffenheit, aber festerem Griff als diese waren, u. endlich amerikanisches weißes Hautpulver (5.). Untersucht wurden Eichenholzextrakt, fester und fl. Quebrachoextrakt, letzterer sulfithaltig, Kastanienholz- und Fichtenlohextrakt. Gearbeitet wurde nach dem Schüttelverf. Die Verss. ergeben zunächst, daß bei Verwendung des gleichen Hautpulvers von den einzelnen Kommissionsmitgliedern (BOSCH, MOLL, PHILIP, SICHLING, ARNOLDI und VEIT) besser übereinstimmende Nichtgerbstoffgehalte gefunden wurden als bei den im 1. Bericht (l. c.) besprochenen Verss. Die größten Unterschiede der bei den verschiedenen Extrakten erhaltenen Einzelergebnisse schwankten für das Hautpulver 1. zwischen 0,4 und 1,0% (im Mittel 0,77%), 2. zwischen 0,4 und 1,15% (0,72%), 3. zwischen 0,25 und 1,05% (0,58%), 4. zwischen 0,25 und 0,75% (0,56%), und 5. zwischen 0,55 u. 1,1% (0,81%). Hiermit fallen die bisher mit Recht gegen das Schüttelverf. erhobenen Bedenken weg. Ferner zeigte sich, daß die mit verschiedenen Hautpulvern erhaltenen Nichtgerbstoffgehalte bei den einzelnen Extrakten im Mittel der Einzelergebnisse die gleichen sind. Es wurden z. B. gefunden für den festen Quebrachoextrakt mit Hautpulver 1: 7,9%, 2: 7,8%, 3: 7,6%, 4: 7,9%, 5: 7,9%, u. für den Fichtenlohextrakt mit Hautpulver 1: 24,0%, 2: 23,75%, 3: 23,6%, 4: 23,9%, 5: 24,6%. Hieraus folgt, daß es für die Best. der Nichtgerbstoffe gleichgültig ist, ob das verwendete Hautpulver bereits chromiert ist oder erst vor der Analyse chromiert wird, ob es mehr wollig, wie das Freiburger, oder mehr körnig, wie das amerikanische ist.

Zum Schluß werden die Urteile der Mitglieder der Analysenkommission über die Vorteile und Nachteile der einzelnen Hautpulver zusammengestellt; sie decken sich im wesentlichen und geben nur hinsichtlich der Bewertung der festgestellten Vorteile und Nachteile auseinander. Wesentlich ist, daß jedes der Hautpulver

Verwendung finden kann. Die beiden alten Sorten des Freiburger Hauptpulvers stehen hinter den beiden neuen zurück und werden deshalb nicht mehr hergestellt. (Collegium 1908. 383—88. 26/9. 389—96. 3/10.) RÜHLE.

O. Mohr, *Die Analyse als Grundlage für die Kohlenbewertung und den Kohlenhandel*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Jena am 12/6. 1908.) Vf. bespricht die Notwendigkeit, die Bewertung der Kohle nicht mehr nach Herkunft, Art und Sortierung vorzunehmen, sondern auf Grund des calorimetrisch bestimmten Heizwerts (bezogen auf CO_2 u. gasförmiges H_2O als Verbrennungsprodd.), dem sich die Best. von Wasser u. Asche und die Verkockungsprobe nach MUCK anschließen. Eine richtige Probenahme, die für eine solche Bewertung Voraussetzung ist, ist selbst bei sehr großen Kohlenmengen möglich, wenn es sich um einheitlich sortierte Kohle handelt. Für melierte Kohle ist die Probenahme umständlicher, gewährt aber bei sorgfältiger Ausführung auch ein richtiges Abbild der ganzen Lieferung. Zum sicheren *Nachweise des Mischens* verschiedener Sorten miteinander eignet sich die Koksprobe im Tiegel und die Berechnung der Reinkohlenzus. aus der Elementaranalyse; letztere ist bei Kohlen gleicher Herkunft dieselbe, sobald es sich um nicht sehr asche- oder schwefelreiche Kohle handelt. Der Gehalt an Asche ist bei der vorgeschlagenen Kohlenbewertung gleichgültig, solange er in mäßigen Grenzen bleibt; da ein hoher Aschengehalt indes die Verwendbarkeit der Kohle beeinträchtigen kann, muß er bei der Bewertung berücksichtigt werden. Der Gehalt an Wasser gibt Hinweise auf die Herkunft der Kohle und ist von Bedeutung für die Gewichtskontrolle. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2089—94. 2/10. [6/8.]) RÜHLE.

C. Paulus, *Vergleich der verschiedenen technischen Methoden zur Bestimmung der mittleren Horizontallichtstärke von Metallfadenlampen*. Die mittlere Horizontallichtstärke von Metallfadenlampen wird bekanntlich entweder durch Messung der Lichtstärke in einer Richtung oder nach dem Winkelspiegelverf. oder nach der Rotationsmethode bestimmt. Vergleichende Verss. über die Brauchbarkeit dieser 3 Methoden, welche an 3 Wolframlampen verschiedener Herkunft und an einer Tantallampe ausgeführt wurden, haben ergeben, daß genaue Resultate nur bei Anwendung der Rotationsmethode erhalten werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 933—34. 3/10. Lab. der Städtischen Elektrizitätswerke München.) HENLE.

Technische Chemie.

Fritz Krüger, *Die Apparatur zur technischen Darstellung von Formaldehyd*. Es wird die bewährte Apparatur zur technischen Darst. von Formaldehyd aus Methylalkohol mit Kupfer als Kontaksubstanz beschrieben, wie sie der nun verstorbene Vf. eingerichtet hatte. Chlorhaltiger *Methylalkohol* („Reinmethyl“) zeigt große Neigung, bei Druckschwankungen zu explodieren. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 449—54. 1/10.) BLOCH.

Heinrich Reichel, *Die Trinkwasserdesinfektion durch Wasserstoffperoxyd*. Vf. nahm die Prüfung in der von SCHÜDER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 37. 307; 39. 379; C. 1902. I. 1374. 1375; vgl. auch HETSCH, LEUTHOLD-Gedenkschrift 1; C. 1906. I. 1671) angegebenen Weise vor und stellte fest, daß zur wirksamen Trinkwasserdesinfektion in kurzen Zeiten sehr große Dosen H_2O_2 erforderlich sind, während andererseits sehr geringe bei längerer Einwirkungsdauer genügen. Für die 24 Stdn. währende Einw. können 0,5‰ H_2O_2 genügen, deren Entfernung nicht

dringend geboten erscheint; als kürzeste rationelle Desinfektion können 6 Stdn. mit 1,5‰ gelten, als kürzeste praktisch mögliche 3—4 Stdn. mit 5‰ H_2O_2 . Die beiden letzteren Dosierungen erfordern eine Zerlegung des restlichen H_2O_2 mittels eines steril zu behandelnden Katalasepräparates, am besten mittels Hepin (RÖMER und MUCH, Berl. klin. Wchschr. 43. 1004; C. 1906. I. 1859). Das Arbeiten mit dieser Katalase verlangt aber gewisse Vorsichtsmaßregeln. — Verss., durch Hinzufügen von „Oxydationsbeschleunigern“ (pflanzlicher Peroxydase, Hämatin) die Desinfektionskraft des H_2O_2 zu erhöhen, haben zu keinem Erfolge geführt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 49—70. 3/9. Wien. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Lassar-Cohn, *Eine schwere Verunreinigung des Pregels, ihre Ursache und Beseitigung*. Die etwas oberhalb Königsbergs, auf Stadtgebiet gelegene Zellulosefabrik führt in 24 Stdn. etwa 48 000 kg gel. organische Substanz (trocken gerechnet) dem Pregel zu. Für gewöhnlich werden diese MM. nach dem Frischen Haff mit fortgeführt; bei anhaltendem Westwind wird aber der Pregel gestaut, so daß er vorübergehend in Stadtgebiet eine Art Landsee bildet; das ganze Oberwasser fließt währenddessen durch die Deime, die einige Meilen oberhalb der Stadt und Fabrik sich abzweigt, nach dem Kurischen Haff ab. In dem gestauten Flußgebiet geraten bei warmer Außentemp. die Abwässer in Fäulnis, wodurch schwere Belästigungen der Anwohner und infolge Mangel an freiem O im W. Fischsterben verursacht wird.

Zur Beseitigung dieser Übelstände genügt es, die ersten Abwässer aus den Kochern und die ersten Waschwässer, täglich im ganzen etwa 1800 cbm, der Schwemmkanalisation der Stadt zuzuführen. Die übrigen Waschwässer, die nur noch geringe Mengen organischer Stoffe enthalten, können unbedenklich in den Pregel laufen. Damit die Kanalwände nicht beschädigt werden, ist es nötig, die sauren Abwässer bis auf etwa 0,06% Säuregehalt abzustumpfen. Die völlige Neutralisierung erfolgt bei der Mischung mit den alkal. Sielwässern. (Chem.-Ztg. 32. 980—81. 7/10.) RÜHLE.

F. Giolitti und F. Carnevali, *Untersuchungen über die Herstellung von Zementstahl. II. (Zementation von Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt durch Gase bei Atmosphärendruck und verringertem Druck.)* (Vgl. S. 1474.) Die vorliegenden Verss. werden in kleinem Maßstab im Laboratorium angestellt. (Versuchstemp. 800, 900, 1000 u. 1100°; Dauer 5—7 Stdn.; Zementierungsmittel Kohlenoxyd, Methan, Äthylen u. Leuchtgas; Stahl von 0,06% C, 0,17% Mn.) Die Stahlproben werden in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr dem betreffenden strömenden Gase ausgesetzt. Das benutzte Leuchtgas enthält etwa 3,40% Gase der Äthylengruppe, 10,8% CO, 31,6% CH_4 . Der zementierte Stahl wird bei geringem C-Gehalt nur mikroskopisch untersucht (nach dem Anätzen mit 4% amyalkoh. Salpetersäure), bei stärkerer C-Aufnahme werden auch Schichten von je 0,5 mm Dicke analysiert. Beide Methoden werden gegeneinander abgewogen; eine Planimetrierung der mikroskopischen Bilder ergibt sichere Resultate. Bei 780—800° in *Kohlenoxyd* ist die *Zementation* in 6 Stdn. minimal (höchstens 0,6% in der obersten Schicht). Zementiert man unter denselben *mit fester Kohle*, so ist die *Zementation* weit bedeutender. An der Oberfläche befindet sich dann mehr C, als dem eutektischen Stahl (0,9% C) entspricht. Die Abnahme nach der Tiefe ist anfangs rapid, dann langsamer, während bei der *Zementation* mit Gas die Abnahme von Anfang an gleichmäßig ist (Typus I.). Beide Arten von *Zementation* sind typisch: der hypereutektische C-Gehalt und das anfänglich rapide Abnehmen (Typus II.) findet sich, sobald man mit fester Kohle zementiert oder mit solchen Substanzen, die unter den Versuchsbedingungen festen Kohlenstoff abscheiden können. Packt man den Stahl in Holzkohle und leitet Kohlenoxyd hin-

durch, so verläuft die Zementation, als ob man nur mit Kohle arbeitete. Hat man die Holzkohle im CO-Strom erhitzt und abkühlen lassen (vor dem Einlegen des Fe), so tritt beim Erhitzen ohne CO keine Zementation ein, doch wird der Ferrit im obersten mm gröber kristallinisch. Dasselbe tritt beim Erhitzen in CO von 450 bis 650 mm Druck ein. Wird der Stahl in Holzkohle + CO von niederem Druck erhitzt, so ist die Zementation in 7 Stdn. bei ca. 780° minimal. Mit Äthylen von Atmosphärendruck erhält man Zementierung hauptsächlich nach dem zweiten Typus, da bei 780° an vielen Stellen des Ofens Kohle abgeschieden wird; wo das nicht der Fall ist, tritt (schwache) Carburierung nach dem ersten Typus ein. Steht das Äthylen unter niedrigerem Druck, so bleibt die Kohlenstoffabscheidung aus. Mit Methan findet bei 800° kaum Kohleabscheidung u. kaum Carburierung statt; ähnlich verhält sich Leuchtgas.

Erhitzt man bis 900°, so ist die Carburierung mit Äthylen weit stärker; beim Verringern des Druckes nimmt unter sonst gleichen Verhältnissen die Dicke der zementierten Schicht ab. Mit Kohlenoxyd geht die Zementierung ebenfalls erheblich tiefer als bei 800°. Die beiden Typen unterscheiden sich scharf wie früher. Methan scheidet bei dieser höheren Temp. Kohlenstoff ab u. wirkt wie das Äthylen, wenn auch etwas schwächer. Mit Leuchtgas erhält man bei 900° eine Zementation, die eine Mittelstufe zwischen beiden Typen darstellt (Band hypoeutektisch, aber Abnahme anfangs rapid).

Bei 1000° treten die beobachteten Unterschiede noch stärker hervor. Mit Äthylen zeigt sich deutlich eine hypereutektische Schicht (0,6 mm 1,3% C), eine eutektische (ca. 0,4 mm, 0,85% C) und eine hypoeutektische (ca. 1 mm, mit allmählich abnehmendem C-Gehalt). Mit CO geht die Zementation bei 1000° in 5 Stdn. etwa 2 mm tief, doch bleibt der erreichte C-Gehalt (0,35%) hinter dem bei 900° erreichten (ca. 0,6%) zurück. Das Methan wirkt wie Äthylen. Mit Leuchtgas fehlt auch bei 1000° die hypereutektische Schicht; ist der Druck schwächer, so fällt auch die eutektische Schicht fort. Bei 1100° geht die Carburierung mit CO noch tiefer, und der C-Gehalt ist noch geringer als bei 1000°; die ganze Schicht ist fast gleichmäßig mit C durchsetzt. Auch hier wirken Methan u. Äthylen gleich. Mit Leuchtgas fehlt wieder die hypereutektische Schicht.

Die früheren Arbeiten über das Thema sind nicht unter Einhaltung so einfacher Versuchsbedingungen angestellt worden. Unterhalb 780° zementieren sich die ganz C-armen Stähle nicht; wohl kann sich aus CO auf und im Eisen C abscheiden, da unter der Einw. des Fe das Gleichgewicht zwischen CO, CO₂ u. C rasch erreicht wird, doch wird der C vom Fe nicht aufgelöst. Aus der Temp., bei der die wirkliche Zementation eintritt, folgt, daß der C im β -Fe l. ist, im α -Fe nicht. Mit KW-stoffen variieren beim Ändern der Temp. wohl die Dicken der hyper-, hypo- u. der eutektischen Schicht, aber nicht die Struktur. Mit CO als Zementierungsmittel nimmt der C-Gehalt mit steigender Temp. und mit sinkendem Gasdruck ab; er steigt mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit, wie leicht verständlich ist. Nie setzt sich C ab: Die Geschwindigkeit, mit der CO in C und CO₂ zerfällt, ist kleiner als die Auflösungsgeschwindigkeit. Der Kohlenstoff löst sich in dem γ -Eisen der äußersten Schicht auf, bis die Konzentration, welche dem Gleichgewicht $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ bei der betreffenden Temp. u. dem betreffenden Druck entspricht, erreicht ist. Der C diffundiert in das Innere und aus dem frischen CO scheidet sich neuer C ab. Doch spielt bei der Carburierung mit CO im Gegensatz zur Verwendung von festem C noch der Umstand mit, daß das CO selbst in den Stahl eindringt und auch in den tieferen Schichten eine viel stärkere C-Abscheidung hervorruft, als bloße Diffusion es vermöchte. Daß Temperaturerhöhung u. Druckerniedrigung den Grad der Zementierung verringert, steht mit dem Verlauf der Rk. $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ vollkommen im Einklang.

Bei der Zementierung mit C_2H_4 oder CH_4 ist die Wrkg. des Druckes viel weniger ausgeprägt als beim CO , namentlich bei Temp. über 1000° . Auch bei den KW-stoffen spielt das Eindringen der Gase in den Stahl mit — neben der Wrkg. des sich auf der Oberfläche absetzenden C. Doch sind die Rkk. zu kompliziert, um sie im einzelnen berechnen zu können. Bei den höchsten angewendeten Temp. ist zwischen der Wrkg. des C_2H_4 und des CH_4 kaum mehr ein Unterschied. Die Zwischenstellung des Leuchtgases zwischen CO u. den KW-stoffen erklärt sich aus seiner Zus. Die Vf. setzen sich zum Schluß mit R. BRUCH (Metallurgie 1906) auseinander, der mit CO keine Zementation erhalten und aus Verss. mit Acetylen geschlossen hatte, daß stets die Zementation wie beim Zementieren mit reinem C durch Diffusion des Kohlenstoffs von außen nach innen zustande kommt; vielmehr spielt bei der Zementation mit Gasen stets die Durchdringung des Stahles durch das Gas neben der Diffusion des Kohlenstoffes mit. (Gaz. chim. ital. 38. II. 309 bis 351. 1/10. Rom. Chem. Inst. d. Univ) W. A. ROTH-Greifswald.

B. Neumann, *Röchling-Rodenhausers neuer Drehstromofen und weitere Fortschritte in der Elektrostahlerzeugung*. Besprechung der mit dem Drehstromofen bei der Herst. von legierten Stählen oder Formguß erhaltenen Resultate und Zusammenstellung der Fortschritte in der elektrischen Stahlerzeugung. (Stahl u. Eisen 28. 1161—67. 12/8. 1202—7. 19/8. Darmstadt.) BLOCH.

Friedrich Strohmeyer, *Die Refraktometrie zur Kontrolle des Zuckerfabrikbetriebes*. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 4—18. — C. 1908. II. 1301.) BRAHM.

J. J. Hazewinkel, *Beweis für die wirkliche Gegenwart des analytischen organischen Rests als organische Substanz in normalen Defäkationsmelassen*. Bei der in der üblichen Weise ausgeführten *Melasseuntersuchung* findet man stets einen „unbekannten Rest“, dessen Menge, in Prozenten ausgedrückt, $100 - H_2O - Saccharose - Glucose - Gummi - Asche + CO_2$ aus der Asche beträgt. Es entsteht nun die Frage, ob die auf diese Weise aus der Differenz gefundenen nichtzuckerartigen Stoffe wirklich existieren, oder ob nicht vielleicht die erhaltene Restzahl eine ganz illusorische Zahl ist, die auf fehlerhaftem Analysengang beruht. Durch direkte Analyse der mit A. behandelten Melasse und durch Behandlung derselben mit Bleiacetat nach der früher (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1908. 53; C. 1908. I. 1432) angegebenen Methode und Gegenüberstellung der nach diesen beiden Verf. gefundenen Zahlen und Gesetzmäßigkeiten gelang es dem Vf., nachzuweisen, daß der auf die angegebene Weise ermittelte Nichtzucker in der Tat als solcher existiert. (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1908. 389—408.) HENLE.

Eduard Mofang, *Weiteres zur Spitzmalzfrage*. (Vgl. S. 270.) Von 6 neuerdings untersuchten *Spitzmalzproben* veruckerten von selbst in der normalen Zeit von 40—50 Min. nur 3, die übrigen in 1 Stde. noch nicht. Mit der Blattkeimlänge standen die Veruckerungszeiten in keinem Zusammenhange. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 471—72. 2/10. [21/9.] Chem. Lab. d. Brauerei Th. BOCH & Cie. Lutterbach i/E.) MEISENHEIMER.

V. Lommel, *Das Öl von Ximenia americana L.* Bei der Unters. der ölhaltigen Fruchtkerne von *Ximenia americana* konnte Vf. feststellen, daß durch kaltes Pressen 5,6% Öl gewonnen wurden, während durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff 45% eines dunkelgelben, zähflüssigen, etwas trüben Öles gewonnen werden konnten. Durch Behandlung mit h. A. werden 5,5% des Öles gelöst. Das ursprüngliche Öl enthält 1,5% freie Fettsäure, das Alkoholextrakt 15,3%. Das Ximeniaöl ist nicht

trocknend und dürfte als *Schmieröl* in Frage kommen. (Der Pflanze 4. 204—6. 29/8.)

BRAHM.

B. Marcille, *Die Entkernung der Oliven*. Es wird zunächst die hierüber vorliegende Literatur besprochen. Auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen sind Entkernungsapparate nur da zu empfehlen, wo es sich ohne Rücksicht auf die Kosten um Herst. eines guten Öles handelt. Das Mitzerquetschen der Olivenkerne bedingt aber keine Wertverminderung des *Olivenöles*, da das Öl der Kerne ähnliche Eigenschaften besitzt wie das Öl des Fruchtfleisches, und bei den gebräuchlichen Herstellungsverf. nur ganz geringe Mengen des ersteren in letzteres gelaugen können. Ferner enthalten die Kerne ein fettspaltendes Enzym höchstens in Spuren, so daß die Einw. eines solchen nicht zu befürchten ist. Vom chemischen Standpunkt aus ist somit die Entkernung der Oliven nicht zu rechtfertigen u. auch aus ökonomischen Gründen nicht zu empfehlen (vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 12. 188; C. 1907. II. 184). (Seifensieder-Ztg. 35. 644—45. 10/6. 664—65. 17/6. 689—90. 24/6. 729—30. 1/7.)

RÜHLE.

Franz Erban und Arthur Mebus, *Studien über die Anwendung von Türkischrotölen und Seifenpräparaten aus verschiedenen Fettstoffen in der Türkischrotfärberei*. Die früher (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 315. 332; C. 1907. II. 2092) auf das Neurot- und Wasserlangerotverf. beschränkten Verss. betreffend die Frage, ob das in der Türkischrotfärberei verwandte Ricinusöl durch andere Fette ersetzt werden kann, sind nunmehr auch auf die Aluminatrotfärberei ausgedehnt worden. Es hat sich gezeigt, daß von den untersuchten Ölen (Rüböl, Cocosfett, Fischtran) auch für die Zwecke der Aluminatrotfärberei keins mit dem Ricinusöl, bezw. den aus diesem hergestellten Präparaten, konkurrieren kann. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 317—20. 1/10. Wien.)

HENLE.

A. Zimmermann, *Die neuen Kautschuk liefernden Manihotarten*. Vf. berichtet eingehend über die botanische Stellung, Verbreitung und die Kultur von *Manihot dichotoma* (Manihot von Jequié), *Manihot heptaphylla* Ule (Manihot von Sao Francisco), *Manihot pianhyensis* Ule (Manihot von Pianhy), *Manihot violacea* Müll. Arg. und *Hotnima Teissonnieri* A. Chev. (syn. *Manihot Teissonnieri* A. Chev.) und die Gewinnung, Qualität und die Erträge des daraus dargestellten Kautschuks. (Der Pflanze 4. 193—203. 29/8.)

BRAHM.

Leopold Nathan und Rudolf Müller, *Beiträge zur Paraffinierungsfrage*. Tränkung mit *Paraffin* gewährt Holz, Zement, Kork und wahrscheinlich porösen Materialien überhaupt — im Gegensatz zu den Angaben von JACOB (S. 548) — keinen absoluten Schutz gegen Wasseraufnahme. Mäßig paraffinierte Materialien, wie sie für die Praxis in der Regel in Betracht kommen, nehmen nur unwesentlich weniger W. auf als unparaffinierte, nur geht die Paraffinaufnahme etwas langsamer vor sich. Das Paraffinieren hat in dem behandelten Holz, Zement etc. leicht Risse zur Folge, welche — bei Verwendung in der Brauindustrie — erst recht Anlaß zu Infektionen darbieten können. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 472—76. 2/10.)

MEISENHEIMER.

A. F. P. Hayman, *Neue Erfahrungen mit den Dessauer Vertikalretorten*. Das Vertikalofensystem hat in Deutschland große Fortschritte gemacht; 40 deutsche Städte haben Vertikalofenanlagen mit zusammen 888 Retorten erbaut. Die Entleerung der Retorten geht mit großer Regelmäßigkeit und Sicherheit vor sich, die Einhaltung der geeigneten Temp. in den einzelnen Teilen der Retorte bietet keine Schwierigkeit, die Ausbeute an Nebenprod. (NH₃, Teer, Koks) ist höher als bei

anderen Systemen, und die Arbeitslöhne, sowie die Kosten für Reinigung und Unterhaltung sind verhältnismäßig gering. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 950—52. 10/10.)

HENLE.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 202560 vom 16/2. 1907. [10/10. 1908].

Scherfenberg & Prager, Berlin, *Einrichtung zum Kondensieren und Absorbieren der Dämpfe flüchtiger Säuren, insbesondere Salpetersäure*. Durch diese Kondensationsanlage sollen die gebräuchlichen Schlangenkühler oder sonstige, im ersten Stadium der Salpetersäurekühlung übliche, mit vielen Knie- u. Bogenstücken ausgerüstete Kühler ersetzt werden, die gewöhnlich, besonders aber beim stürmischen Gang der Salpeterzers., die Gasgeschwindigkeit hemmen und Anlaß zu einem Gasüberdruck in der gesamten Absorptionsbatterie und zum häufigen Bruch der Salpetersäurekondensationsapparatur, sowie zum Undichtwerden der Muffen u. Flanschen geben. Zur Vermeidung dieser Übelstände ist eine an sich bekannte, aus mehreren senkrechten und parallel zueinander angeordneten Kondensationsrohren bestehende Kühlvorrichtung als Rückflußkühler unmittelbar über dem Kondensationsturm der Salpetersäureanlage angeordnet. Hierdurch werden die vom ersten Turm aufsteigenden und durch eine Spritzkappe zerstäubten heißesten Gase im Turm und in der Kühlvorrichtung mit dem gekühlten herabfließenden Kondensat beständig in innigste Berührung gebracht, so daß eine schnelle Kondensation bewirkt und nicht nur ein Gasüberdruck im Kühler vermieden, sondern vielmehr beständig in demselben eine Luftleere aufrechterhalten wird, die sich auch dem darunter befindlichen ersten Absorptionsturm mitteilt. Infolgedessen werden die sich stürmisch entwickelnden Salpetersäuregase stets sofort abgesaugt und kondensiert.

Kl. 12o. Nr. 202790 vom 14/6. 1905. [23/10. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer, chlorfreier Ester und Salze von hochmolekularen Jodfettsäuren*. Das Verf. zur Herst. haltbarer, chlorfreier Ester u. Salze von hochmolekularen *Jodfettsäuren* ist dadurch gekennzeichnet, daß man Fette oder andere Ester hochmolekularer ungesättigter SS. oder die entsprechenden Salze in Ggw. von Jod und W. mit solchen Mitteln behandelt, die mit Jod und W. unterjodige S. liefern. Zur Ausführung des Verf. löst man die Fette in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Bzl, Chlf, Schwefelkohlenstoff, Ä. oder Amylalkohol, auf und trägt bei Ggw. von W., Jod u. Quecksilberoxyd oder an Stelle des letzteren Silbernitrat, Silbersulfat, Silbercarbonat etc. ein. *Fettsäureäthylester* können zur *Jodierung* in A. gelöst werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von Jod und Quecksilberoxyd auf *Olivenöl* und auf *Ölsäureäthylester*.

Kl. 12o. Nr. 203178 vom 31/1. 1906. [24/10. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern aus Cellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen*. Die Acetylierung der Cellulose läßt sich in Ggw. von Neutralsalzen durchführen, u. die gewonnenen Prodd. bleiben in Ggw. der Neutralsalze viel länger als in Ggw. der bisher benutzten SS. oder dauernd viscos. Als geeignete Salze sind in der Patentschrift angeführt: Ferrisulfat, Ferrichlorid, Eisenvitriol, Zinkvitriol, Zinkechlorid, Kupfer-

vitriol, Zinnchlorür, Antimonttrichlorid, Dimethylaminchlorhydrat, Diäthylaminsulfat, Ammoniumsulfat, Chlorammonium, Magnesiumchlorid u. Chlorecalcium. Es genügen 0,1–0,2 Tle. der Salze auf 1 Tl. Cellulose um wesentlich unterhalb des Kp. von Essigsäureanhydrid eine vollständige und rasche Acetylierung der Cellulose zu bewirken. Die Cellulose kann durch *Hydratcellulose* und durch *Oxycellulose* ersetzt werden.

Kl. 12o. Nr. 203312 vom 11/2. 1908. [24/10. 1908].

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Gewinnung von Fluoren aus fluorenhaltigen Materialien durch Überführung in eine von unveränderten Kohlenwasserstoffen abtrennbare Alkaliverbindung*. Das Verf. zur Gewinnung von Fluoren aus fluorenhaltigen Materialien durch Überführung in eine von unveränderten Kohlenwasserstoffen abtrennbare Alkaliverb. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkaliverb. durch Erhitzen der Ausgangsstoffe mit Natrium oder Natriumamid oder Natrium bei Ggw. von Ammoniak auf 110–250° erzeugt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verarbeitung der Fraktion 270–300° des Steinkohlenteers. Das so gewonnene Fluoren soll als Zwischenprod. zur Herst. von Farbstoffen dienen.

Kl. 12o. Nr. 203792 vom 13/3. 1907. [20/10. 1908].

Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zur Darstellung von Campher aus Borneol, Isoborneol oder deren Estern*. Es wurde beobachtet, daß sich *Isoborneol* in Ggw. von Basen sehr hoch erhitzen läßt, ohne daß Spaltung eintritt. Man kann dazu entweder die betreffenden Basen in Substanz oder in Lsg., bezw. Suspension anwenden. Ein derartiges, sozusagen geschütztes *Isoborneol* ist nun leicht mit solchen Oxydationsmitteln, die bei niederen Temp. noch nicht auf *Isoborneol* einwirken, zu *Campher* zu oxydieren. Als Oxydationsmittel eignen sich besonders Superoxyde der Metalle und gewisse Oxyde, die, ohne im eigentlichen Sinne Oxydationsmittel zu sein, ihren Sauerstoff an reduzierend wirkende Verb. abgeben. So vollzieht sich die Oxydation z. B. mit Braunstein, Manganiten, Bleisuperoxyd, Plumbaten leicht und quantitativ, ebenso mit Kupferoxyd, Nickeloxyd, Quecksilberoxyd u. a. Ist das Oxydationsmittel oder das durch Reduktion daraus entstehende Prod. selbst basisch genug, um die Spaltung in *Camphen* zu verhindern, so ist es zwar nicht nötig, noch eine andere Base zuzusetzen. Es empfiehlt sich aber der Zusatz im Interesse einer schnelleren und glatteren Rk. Dies ist z. B. bei Kupferoxyd und Nickeloxyd der Fall. Bei Braunstein ist dagegen der Zusatz einer stärkeren Base, beispielsweise Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd, erforderlich, da sich sonst *Camphen* bildet. Die B. von Nebenprod. infolge weitergehender Oxydation wurde nicht beobachtet, vielmehr ist der so erhaltene *Campher* sehr rein. Man kann auch Ester der Borneole unter Erhitzen mit wss. Lsgg. oder Suspensionen von Basen verseifen und entweder gleichzeitig oder nach der Verseifung das Oxydationsmittel hinzufügen. Während *Isobornylacetat*, mit Braunstein und W. allein auf höhere Temp. erhitzt, *Camphen* liefert, entsteht dagegen nach Zusatz von Alkali *Campher*, der frei von *Camphen* ist. Das Verhalten des *Borneols* ist dem des *Isoborneols* analog.

Kl. 12p. Nr. 202791 vom 7/12. 1906. [13/10. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von chlorierten und gleichzeitig oxydierten Derivaten des Caseins*. Es wurde gefunden, daß bei der Behandlung von *Casein* in alkal. Lsg. mit Alkalihypochloriten oder mit Chlor in der Kälte oder Wärme oxydierte und gleichzeitig chlorierte Caseinabkömmlinge entstehen, vorausgesetzt, daß die Einw. der Chlorierungsmittel bei Ggw. von über-

schüssigem Alkali stattfindet, bezw. bei Eintritt der sauren Reaktion unterbrochen wird. Die so in einer Ausbeute von etwa 70% des Ausgangsmaterials erhaltenen *Chlorcaseine* sind gelbe Pulver, deren Chlorgehalt je nach den Arbeitsbedingungen zwischen 2–8% schwankt; sie sind schwefelfrei, phosphorhaltig u. enthalten etwa 12% Stickstoff. Die Prodd. sind unl. in W. und SS., l. in Alkalien und in verd. A. Sie besitzen fäulnishemmende Eigenschaften, so daß sie z. B. die Pankreasfäulnis tagelang zu verhindern vermögen; sie sollen deshalb als Antiseptica verwendet werden.

Kl. 12 p. Nr. 203081 vom 24/4. 1907. [13/10. 1908].

Vereinigte chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung des Chinin- und Cinchoninsalzes der p-Aminophenylarsinsäure. Es hat sich gezeigt, daß die Salze der p-Aminophenylarsinsäure mit Chinin, bezw. Cinchonin sowohl in wss. Lsg. als für sich auf 100° und darüber erhitzt werden können, ohne daß eine Zers. eintritt. Die Verb. der p-Aminophenylarsinsäure mit Chinaalkaloiden erhält man z. B. durch Einw. eines l. Chinin- oder Cinchoninsalzes auf ein l. Salz der p-Aminophenylarsinsäure. In diesem Falle kann man die wl., ausgeschiedene Chinin- oder Cinchoninverb. der p-Aminophenylarsinsäure von der verbleibenden Lsg. abfiltrieren. Man kann alle wasserl. Salze des Chinins oder Cinchonins anwenden, z. B. das Sulfat, Hydrochlorid, Acetat. Von der p-Aminophenylarsinsäure sind sämtliche wasserl. Salze verwendbar, z. B. die Salze der Alkalien und Erdalkalien. Man kann die Salze auch erhalten, indem man die p-Aminophenylarsinsäure auf Chinin, bezw. Cinchonin selbst einwirken läßt.

Das p-aminophenylarsinsäure Chinin bildet weiße Krystallnadelchen, F. 202°; in h. A. l., l. in 635 Tln. W., in 534 Tln. physiologischer Kochsalzlg. und in 133 Tln. 1%ig. Glycerin; wl. oder unl. in Ä., PAc., Bzl. und Tetrachlorkohlenstoff; Lsg. in verd. Mineralsäuren gelblich. Die Cinchoninverb. krystallisiert in mikroskopischen Prismen, schm. unscharf bei 180° unter Braunfärbung und Zers.; sie ist l. in k. Methylalkohol und in h. A., unl. in W., Ä., Chlf. und in Tetrachlorkohlenstoff sowie in Alkalien. Lsg. in verd. Mineralsäuren gelblich.

Kl. 24 a. Nr. 202375 vom 26/9. 1905. [3/10. 1908].

Gebr. Körting, Akt.-Ges., Linden b. Hannover, Verfahren zur Erzeugung von Kraftgas aus wasserreichen Brennstoffen. Die Beseitigung der in manchen Torfarten und ähnlichen Brennstoffen enthaltenen großen Mengen hygroskopischen und chemisch gebundenen W. ist mit Übelständen und Gasverlusten verbunden, infolgedessen diese Brennstoffe zur Gewinnung von Kraftgas nicht verwendet werden können, da das unmittelbar gewonnene Gas wegen seines hohen Wasserstoffgehaltes zum Betriebe von Gasmaschinen ungeeignet ist. Das neue Verf. ermöglicht es, diesen Überfluß an W. während des Vergasungsprozesses auszuschcheiden, indem der Brennstoff in einer im oberen Teile des Gaserzeugers angebrachten Feuerung entschwelt wird, u. darauf die wasserhaltigen Schwelgase, bevor sie in die reduzierenden Zonen gelangen, entsprechend z. B. mittels Röhrenkühlern abgekühlt werden. Hier schlägt sich das W. aus denselben nieder, und erst dann treten sie unter den Rost des Koksvergasungsschachtes, wo nun ein für Gaskraftmaschinen geeignetes Generatorgas erzeugt wird.

Bibliographie.

Baltá R. Cela, J., Compendio de Electroquímica y Electrometalurgia. Barcelona 1907. 4. 501 pg. av. gravures. Mark 12.

- Bartelt, K.**, Die Terpene und Campherarten. Heidelberg 1908. gr. 8. 400 SS. Mark 10.
- Chabrié, C.**, *Traité de Chimie appliquée*. Volume II. Paris 1908. gr. in-8. 757 pg. av. 213 figures. toile. Mark 18.
L'ouvrage complet, 2 vols., 1905—1908. 777 et 757 pg. av. 484 fig. toile. Mark 36.
- Collet, H.**, Water Softening and Purification. 2. edition. London 1908. 8. 178 pg. cloth. Mark 5,20.
- Curtius, T.**, ROBERT BUNSEN als Lehrer in Heidelberg. Heidelberg 1907. 4. 39 SS.
- Ditmar, B.**, Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze. Wien u. Leipzig 1909. 8. VIII und 288 SS. mit 42 Textabbildungen und 4 Tafeln. Mark 10.
- Escard, J.**, L'Electrosidéurgie. Fabrication électrique des Fers, Fontes et Aciers. Paris 1908. 8. av. figures. Mark 4,50.
- Ferschland, P.**, Die Englischen elektrochemischen Patente. Auszüge aus den Patentschriften. Band II: Elektrothermische Verfahren u. Apparate, Entladungen durch Gase. Halle 1908. gr. 8. 190 SS. mit 412 Figuren. Mark 9,60.
Band I: Elektrolyse. 1907. 183 SS. mit Figur. Mark 9.
- Freundler, P.**, et **Marquis, R.**, Manuel de travaux pratiques de Chimie organique. 2. édition, transformée. Paris 1908. 8. cart. Mark 8,50.
- Friedländer, P.**, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. An Hand der systematisch geordneten u. mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil VIII: 1905—1907. Berlin 1908. Lex. 8. 1451 SS. Mark 76.
Teil I—VII: 1877—1904. Mark 276.
- Herzog, A.**, Die Untersuchung von Baumwolle und Leinen. 2. Auflage. Berlin 1908. 8. 36 SS. mit 25 zum Teil colorierten Abbildungen. Mark 1,50.
- Jahrbuch der Chemie**. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **R. Meyer**. Jahrgang 17: 1907. Braunschweig 1908. gr. 8. XII u. 576 SS. in Leinenband Mark 17, in Halbfranzband Mark 18.
- Joly, A.**, Manipulations chimiques. Analyse qualitative; notions d'analyse quantitative par liqueurs titrées. 3. édition. Paris 1908. 12. 252 pg. av. figures. Mark 2,50.
- Koch, L.**, Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Atlas für Apotheker, Drogisten und Studierende der Pharmazie. Band IV: Samen und Früchte. Lieferung 4 und 5 (Liefg. 17 und 18 des Gesamtwerkes). Leipzig 1908. 4. SS. IV u. 137—196 mit 1 Tafel u. 16 Figuren. Subskriptionspreis Mark 5,80.
Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände, 203, 263, 258 und 200 SS. mit 71 Tafeln und Fig. Mark 70,50.
- Peters, R.**, Chemie für Zollbeamte. Annaberg 1908. gr. 8. 200 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Richards, T. W.**, Über die Bedeutung chemischer Konstanten. Berlin 1907. 8. 12 SS. Mark 1,20.
- Riemer, J.**, Beitrag zur Kenntnis des Hannoverschen Erdöls. Breslau 1907. 8. 50 SS. Mark 1,50.
- Siber, M.**, Das Prozentverhältnis von Kali und Natron in der Bierasche und der Nachweis einer Neutralisation des Bieres. Würzburg 1907. 8. 34 SS. Mark 1,50.
- Türk, P.**, Über die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohlesorten. Straßburg 1907. 8. 83 SS. Mark 2.