

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II.

Nr. 24.

16. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Sir Oliver Lodge, *Die Struktur des Atoms*. (Zusammenfassender Vortrag.) Der Skeptizismus gegen den realen Hintergrund der Atomtheorie ist oft zu weit getrieben worden. Die Anordnung der Atome im Molekül, die die Chemiker aufzeichnen, entspricht höchst wahrscheinlich etwas Realem. Chemische Affinität und elektrische Anziehung sind dasselbe. Die Residualaffinität kann scharf definiert werden. Ihr kleiner Wert für manche Gase der Argongruppe erklärt deren schwierige Verflüssigung. Die Residualaffinität oder Molekularattraktion allein entscheidet über Verflüssigung und Festwerden. Die Residualenergie hängt eng mit der Verdampfungswärme zusammen. — Der absolute Nullpunkt ($-273,2^\circ$) ist eine reale, richtige Größe. Die Elektronentheorie wird durchgesprochen. Es wird versucht, einen Begriff von der „Größe“ der *Elektronen* zu geben. Die Geschichte der Elektronentheorie wird kurz rekapituliert. Die moderne Optik und die Radioaktivität gehen uns Mittel an die Hand, um den inneren Bau der Atome zu erforschen. In Diagrammen u. Tabellen werden Einzelheiten des Vortrages näher erläutert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 731—39. 31/7. [12/3.*] Liverpool.) W. A. ROTH-Greifswald.

Victor Henri, *Einfluß des Mediums auf die Brownsche Bewegung*. Mit Hilfe der früher (S. 133) beschriebenen kinematographischen Methode stellt Vf. fest, daß die BROWNSchen Bewegungen durch Zusatz eines koagulierenden Mittels vor Eintritt der Koagulation verlangsamt werden. In Ggw. von Alkali sind sie zweimal langsamer, in Ggw. von S. neunmal schwächer als in destilliertem W. Anscheinend spielen sowohl die elektrischen Verschiedenheiten, welche durch H' und OH' hervorgerufen werden, bei dieser Verlangsamung eine Rolle, als auch die Adsorption der koagulierenden Stoffe an die kolloidalen Körperchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 62—65. [6/7.*]) LÖB.

H. W. Woudstra, *Über die innere Reibung kolloidaler Silberlösungen*. Das MUTHMANNsche Silbersol ist relativ lange haltbar (vgl. S. 374 u. Ztschr. f. physik. Ch. 61. 607; C. 1908. I. 2004). Zwei Proben mit 490 u. 385 mg Ag im l werden untersucht (Versuchtemp. 26° ; Methode nach OSTWALD). Die innere Reibung eines Silbersols nimmt mit der Zeit ab. Elektrolyte verringern ebenfalls die innere Reibung des Sols. Mit steigendem Ag-Gehalt steigt auch die Viscosität. Die Viscosität ist von der Totaloberfläche der Ag-Teilchen abhängig, nimmt also mit steigender Koagulation ab im Gegensatz zu Gelatine oder Kieselsäuresolen, deren Viscosität während der Koagulation zunimmt. Bei Gelatine und Kieselsäuresolen hängt die gesamte Berührungsoberfläche zusammen, bei Ag-Solen nicht. So erklären sich die Beobachtungen leicht. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 619—22. 21/8. [29/5.] Zalt-Bommel.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. C. W. Frazer und **H. N. Holmes**, *Elektrische Osmose*. (Vorläufige Mitteilung.) In einem im Original beschriebenen und abgebildeten App. haben Vff., XII. 2. 122

den relativen Betrag der *elektrischen Osmose einiger Salze der Salpetersäure* von 0,001-n. Konzentration bestimmt. Die Mittel aller Messungen, sowie die relativen spezifischen Widerstände der angewendeten Lsgg. sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Werte für den Widerstand sind KOHLRAUSCH u. HOLBORNS „Leitvermögen der Elektrolyte“ entnommen u. auf den Widerstand einer 0,001-n. KNO_3 -Lsg. = 100 umgerechnet:

I.	II. Osmose	III. Osmose (berechnet)	IV. Relativer spezifischer Widerstand	I.	II. Osmose	III. Osmose (berechnet)	IV. Relativer spezifischer Widerstand
KNO_3	100	100	100	RbNO_3	96,9	95,2
NaNO_3	149,1	148,4	120,7	$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	58,4	61,0	108,9
NH_4NO_3	102,9	101,6	98,7	$\frac{1}{2} \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	64,8	66,6	113,8
LiNO_3	182,6	187,3	139,6	$\frac{1}{2} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	61,3	65,1	114,3
CsNO_3	96,6	95,2				

Kolumne III. zeigt, daß die Lsgg. ziemlich genau der schon früher (Amer. Chem. Journ. 36. 28) entwickelten Regel folgen, daß die Osmose der Alkali- und Erdalkalinitrate im umgekehrten Verhältnis steht zu der Geschwindigkeit des Kations, dividiert durch die Valenz. Dagegen scheint die Osmose den spezifischen Widerständen der Lsgg. nicht proportional zu sein, wie sich aus dem Vergleich der Werte in Kolumne II. und IV. ergibt. Aus den Ergebnissen der Messungen wird versuchsweise die Regel abgeleitet, daß der Betrag der Osmose verschiedener Salze mit gemeinsamem Anion proportional ist der Geschwindigkeit des Kations, dividiert durch die Valenz. (Amer. Chem. Journ. 40. 319—25. Okt.) ALEXANDER.

Arthur A. Noyes und Yogoro Kato, *Überführungsversuche mit Salpeter- und Salzsäure.* (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 420—39. 10/4. — C. 1908. I. 1661; II. 1323.)

LEIMBACH.

J. Chaudier, *Über die elektrooptischen Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen.* Die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeit sind bereits S. 1006 mitgeteilt worden. Die vorliegende, sehr ausführliche Abhandlung enthält die Beschreibung der Versuchsmethoden und der Einzelresultate. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 67—140. Aug.)

SACKUR.

William J. Russell, *Die Einwirkung von Kolophonium und verwandter Körper auf die photographische Platte im Dunkeln.* Vf. konnte zeigen, daß Kolophonium und ähnliche Harze einen Einfluß auf die photographische Platte ausüben. Die Wrkg. ist bei gewöhnlicher Temp. schwächer als bei 30—40°. Es ist nicht nötig, daß das Harz u. die Platte in direktem Kontakt sind; selbst bei Entfernungen bis 210 mm wurde bei 40° ein Bild erhalten. Die Anwesenheit von O scheint für die Rk. nötig zu sein, in einer CO_2 -Atmosphäre hört dieselbe auf. Die Wrkg. auf die photographische Platte wird durch dünne Glasplatten, Glimmerplatten oder Aluminiumplatten aufgehoben. Auffallend sind auch die auf der photographischen Platte erzeugten Schatten. Die Harzwrkg. wird verstärkt, wenn das Harz erst dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Auch die aus Kolophonium dargestellte *Abietinsäure* zeigt dieselbe Wrkg., nur etwas schwächer. Durch Erhitzen auf 100° wird die Wrkg. fast aufgehoben. *Bernstein* zeigte, in derselben Weise geprüft, keinen Einfluß auf die photographische Platte. Wird dagegen Bernstein dem Sonnen- oder elektrischen Bogenlicht ausgesetzt, so tritt je nach der Bestrahlungsdauer eine Wrkg.

ein. *Lignit*, schwarzer Bernstein (Jet) u. Torf zeigen keinerlei Wrkg., ebensowenig *Graphit*. Steinkohlen dagegen erzeugen, auf 50° erhitzt, ein deutliches Bild auf der photographischen Platte. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 80. 376–87. 22/8. [7/5.] Royal Institution DAVY-FARADAY Lab.) BRAHM.

A. P. H. Trivelli, *Beitrag zur Kenntnis der Silbersubhaloide*. Über die Konstitution der Silbersubhaloide im latenten photographischen Bilde hat man zwei verschiedene Auffassungen. 1. Die sogenannte Molekulartheorie hält das Subhaloid für eine definierte, chemische Verb., und 2. die Adsorptionstheorie hält es für eine Adsorptionsverb. von kolloidalem Ag mit einem Subhaloid. Der Vf. diskutiert diese beiden Anschauungen und ihre Konsequenzen und kommt zu dem Schluß, daß die Molekulartheorie der Adsorptionstheorie überlegen ist. Jedenfalls gibt es, wie die Farbänderungen zeigen, mehrere Silbersubhaloide, die miteinander und mit Silberhaloid feste Lsgg. bilden. Auch die Erscheinungen bei der Abschwächung mit Ammoniumpersulfat werden am besten durch die Molekulartheorie erklärt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 358–72. Okt. [24/6.] SACKUR.

William Duane, *Der Gang der α -Strahlen*. (Amer. Journ. Science SILLIMAN BLOCH. [4] 26. 464–68. — C. 1908. II. 135.)

B. du Bois und G. J. Elias, *Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren*. DU BOIS u. LIEBKNECHT haben zuerst den paramagnetischen Charakter der seltenen Erden festgestellt und auf die Bedeutung der magnetooptischen Erscheinungen bei diesen Stoffen hingewiesen (Ann. der Physik [4] 1. 189). Die Vf. bringen nunmehr ein außerordentlich umfangreiches experimentelles Material über den Einfluß der Magnetisierung auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren selektiv absorbierender u. fluoreszierender Stoffe bei Zimmertemp. und der Temp. der fl. Luft bei. Zur Unters. gelangten Salze von seltenen Erden, der ferromagnetischen Metalle, natürliche Mineralien und Edelsteine, die als verd. feste Lsgg. aufzufassen sind, und auch amorphe Stoffe, wie gefärbte Gläser und geschmolzener Borax. Um eine große Dispersion zu ermöglichen, wurde, wenn nötig, ein ROWLANDSches großes Gitter benutzt. Auf die Einzelheiten der Ergebnisse kann im Referat nicht eingegangen werden. Die Erscheinungen sind so verwickelt, daß sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten nicht durchgehend aufstellen lassen. Es scheint jedoch, als ob der Zeemaneffekt weder von der Temp., noch von der Natur des Anions bei Salzen abhängig ist. Besonders stark ist er bei den verd. gefärbten festen Lsgg., die sich bei manchen Edelsteinen und seltenen Mineralien finden. Die Werte der Verschiebung $\frac{d\lambda}{\lambda^2}$ schwanken erheblich, sind aber im allgemeinen von der Größenordnung 10^{-1} cm für die benutzten Magnetfelder von 40 kg-Einheiten. Die reichste Ausbeute an typischen Zeemaneffekten wurde bei den Nitraten der seltenen Erden gefunden. (Ann. der Physik [4] 27. 233–300. 15/10. [31/7.] Berlin. Bosscha Lab.) SACKUR.

F. Horton, *Spektrum der von einer glühenden Calciumoxydkathode in Quecksilberdampf ausgehenden Glühentladung*. Der Vf. benutzte eine Vakuumröhre mit einem Pt-Streifen als Kathode, der mit CaO, später mit einem Gemisch von CaO u. BaO überzogen und an die Enden der Pt-Drähte angeschmolzen war. Durch die Drähte wurde der Heizstrom geleitet, die Anode war aus Aluminium. Der Druck in der Röhre wurde mittels einer Quecksilberluftpumpe auf wenige mm erniedrigt. Die Spannung betrug 120–400 Volt, die Stromstärke 30 Milliampère.

Neben den bekannten Linien des Hg und den immer schwächer werdenden des N traten fünf neue im Rot und Orange liegende Linien auf, ihre Wellenlängen sind: 6912, 6715, 6232, 6121, 6070. Bei Fernhaltung des Hg-Dampfes (durch Einschaltung eines in fl. Luft gekühlten Glasrohrs zwischen Pumpe u. Vakuumröhre, durch Ersetzung der Al-Kathode durch eine solche aus Pt u. durch Auskochen des Rohrs mit HNO_3) waren die Linien nicht sichtbar. War das Rohr mit H gefüllt, so waren die neuen Linien deutlicher zu erkennen als bei Luft- oder Sauerstoff-Füllung.

Bei Anwendung einer Quecksilberanode wurden sie ebenfalls stärker. Das in dem vorgelegten Rohr zurückgehaltene Gas zeigte kurze Zeit die 3 Linien im Orange, bei Heliumfüllung und einem Druck von 0,005—3 mm deutlich alle fünf Linien.

Daraus und auch aus theoretischen Überlegungen geht hervor, daß die beobachteten 5 Linien dem *Quecksilber* zukommen. Zwei von ihnen stimmen möglicherweise mit den von STARK (Ann. der Physik [4] 16. 490; C. 1905. I. 1078) gefundenen, mit den Wellenlängen 6125 u. 6074,5, überein. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 501—7. 10/2. St. Johns College.)

BLOCH.

Peter Paul Koch, *Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen $c_p/c_v = k$ in trockener, kohlenstofffreier, atmosphärischer Luft als Funktion des Druckes bei den Temperaturen 0 und $-79,1^\circ$* . Die Abhandlung enthält die Ausdehnung von älteren Verss. WITKOWSKIS über das Verhältnis der spez. Wärmen bei 0 u. $-79,1^\circ$ auf ein größeres Druckintervall, nämlich bis zu 200 Atm. (vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau März 1899). Zur Best. diente die Messung der Schallgeschwindigkeit mittels KUNDT-

scher Staubfiguren, nach der Gleichung: $C = \sqrt{-v^2 \frac{\delta p}{\delta v} \cdot k}$.

Die Arbeit zerfällt daher naturgemäß in 3 Teile, nämlich 1. die Best. der Schallgeschwindigkeit C , 2. des isothermen Elastizitätskoeffizienten $\frac{\delta p}{\delta v}$ und des Molekularvolumens v bei den verschiedenen Drucken und Temp., und 3. in der Ausrechnung des Verhältnisses der spez. Wärmen k . Für den ersten Teil diente als Schallquelle ein Stahlstab; es wurden bei jedem Vers. die Wellenlängen bei hohem Druck (in einem Druckzylinder) mit den Wellenlängen bei Atmosphärendruck und der gleichen Temp. verglichen. Als Temperaturbäder dienten Eis und ein Gemisch von fester Kohlensäure mit absol. A. Zur Best. der Isothermen, d. h. des Prod. $p v$ bei verschiedenen Drucken wurde die Luftmenge bestimmt, die in einem konstanten Volumen bei dem betreffenden Druck eingeschlossen wurde, und zwar durch Verdrängung einer Glycerinmenge nach Entspannung auf Atmosphärendruck. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann im Referat nicht eingegangen werden. Bei beiden Temp. sinkt die $p v$ -Kurve mit wachsendem Druck bis zu einem Minimum und steigt dann wieder. Bei $-79,1^\circ$ ist das Minimum viel schärfer ausgeprägt als bei 0° . Die endgültigen Resultate für k sind in folgender Tabelle enthalten:

p (Atm.)	k (0)	k ($-79,1$)	p (Atm.)	k (0)	k ($-79,1$)
25	1,473	1,405	150	1,739	2,402
50	1,530	1,569	175	1,783	2,469
75	1,593	1,767	200	1,828	2,413
100	1,646	2,001	—	—	2,333
125	1,690	2,200			

Aus der VAN DER WAALSSchen Theorie folgt, daß k ein Maximum durchläuft, wenn das Volumen gleich dem kritischen Volumen ist. Aus den kritischen Daten für Luft nach OLSZEWSKI u. WROBLEWSKI folgt, daß das Maximum bei $-79,1^\circ$ bei

einem Druck von 120 Atm. und bei 0° erst oberhalb 200 Atm. erreicht wird. Es zeigt sich also qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung. (Ann. der Physik [4] 26. 551—79. [19/5.]; [4] 27. 311—45. 15/10. [26/6.] Physik. Inst. d. Univ. München.) SACKUR.

H. v. Jüptner, *Verdampfungsstudien. II.* Der Vf. hat in dem ersten Teil (vgl. S. 1488) empirische Beziehungen zwischen Temp., Druck, D. etc. abgeleitet. In diesem Teil geht er von der Zustandsgleichung aus $(p + \pi)(v - b) = nRT$, wo π den Innendruck, n die vorhandene Zahl von Molekeln bedeutet. Die Gleichung wird ausführlich diskutiert. Der Vf. resümiert, daß sich eine neue Möglichkeit ergibt, die *Van der Waalsche Gleichung* mit den Beobachtungsdaten in gute Übereinstimmung zu bringen; falls nämlich angenommen wird, daß der Innendruck tatsächlich durch den Ausdruck $\pi = \frac{a}{v^2}$ dargestellt werden kann. Alsdann wird b eine Variable, deren Größe von der Temp., dem im Innern des Gases oder der Fl. herrschenden Druck und vielleicht auch von der capillaren Anziehung der benachbarten Moleküle beeinflußt wird. Ist v_i das Molekularvolumen des als ideales Gas betrachteten Körpers beim kritischen Druck und bei der kritischen Temp. und v_k das tatsächliche Volumen unter denselben Bedingungen, so läßt sich zwischen dem aus der VAN DER WAALSSchen Gleichung abgeleiteten Wert $\frac{v_i}{v_k} = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3}$ und dem aus den Beobachtungen abgeleiteten Wert dieses Verhältnisses eine Übereinstimmung herstellen, wenn man die Möglichkeit von Molekularassoziationen in Betracht zieht. $\frac{3}{8} \frac{v_i}{v_k}$ stellt dann den Assoziationsgrad im kritischen Zustand dar. Man muß die Gesetze ermitteln, nach denen bei den verschiedenen Körpern *Molekularassoziationen* auftreten. Das ist bei den monatomen Gasen verhältnismäßig leicht, weil bei ihnen b in erster Annäherung als konstant angesehen werden kann. Treten Assoziationen auf, so muß das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes unter den Normalwert herabgehen. a muß einen kleineren Wert haben, als sich aus den kritischen Daten ableitet. Die komplizierten Gesetze, nach denen sich b ändert, müssen erforscht werden. Der capillare „Expansionsdruck“ im Innern von Körpern, deren Moleküle sehr nahe beieinander liegen, kann möglicherweise die auffallende Eivatomigkeit der Metallmoleküle erklären. Wenn $\pi = \frac{a}{v^2}$ ist, muß für die Binnendrucke eine der MATHIASschen Regel von der geraden Mittellinie analoge Gesetzmäßigkeit gelten.

Die Rechnungen und Formeln entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. Eine eingehende Diskussion der AMAGATSchen Daten ergibt, daß der *Innendruck bei Gasen* sehr klein ist, solange die Drucke nicht allzu groß sind. Doch bedürfen die aus Dampfichten abgeleiteten Molgewichte einer von b und von π abhängigen Korrektur. Die Werte von a und von b_k werden für eine sehr große Reihe von organischen und anorganischen Stoffen berechnet. a ist dabei der *Binnendruck*, welcher statthat, wenn ein Molekül des Körpers den Raum von 22,41 l einnimmt. a wächst im allgemeinen mit dem Mol-Gew. und der Anzahl der Atome im Molekül und mit der Molekularassoziation (W., H₂S, Cl₂, Eg.). Für Isoverb. ist a stets kleiner als bei den n. Körpern. Substitution von H durch Cl erniedrigt a , Nitrile haben hohe a -Werte. Die *Innendrucke* einiger Fl. und Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen werden berechnet. Bei *Kohlensäure* scheint keine merkliche Molekularassoziation einzutreten. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 579—618. 21/8.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Joh. Plotnikow, *Die photochemische Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. 58. 214; C. 1907. I. 929.) In der vorigen Mitteilung hatte Vf. gefunden, daß der Exponent n von HCl in der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = k [O_2][KJ]^{1/2}[HCl]^n,$$
 welche den Verlauf der Oxydation

von KJ durch Sauerstoff ausdrückt, durch Lichtwrkg. von $\frac{4}{5}$ auf $\frac{4}{6}$ geändert wird. Zugleich sprach Vf. die Vermutung aus, daß diese Veränderung wahrscheinlich durch Anwesenheit irgendeines positiven Katalysators bedingt wurde. Weitere Experimentalunterss. hatten diese Vermutung bestätigt, indem durch dieselben festgestellt wurde, daß beim Arbeiten mit ganz reinem HCl die Geschwindigkeit der untersuchten Rk. sowohl im Dunkeln, wie auch im Lichte durch dieselbe empirische

Gleichung:
$$\frac{-d[O_2]}{dt} = k [O_2][KJ]^{1/2}[HCl]^{4/6}$$
 wiedergegeben wird. Dagegen wurde eine Änderung des Exponenten n durch Ggw. des positiven Katalysators CuSO₄ hervorgerufen.

Weiter zeigt Vf., daß die Eigenschaften einer photokatalytischen Rk. sich aus den Eigenschaften der Dunkel- und der reinen Lichtrk. summieren, mit anderen Worten, daß sich unter dem Einflusse zu der Dunkelrk. eine ganz neue addiert, die einen anderen Temperaturkoeffizienten, Mechanismus u. auch andere Endprodd. aufweist. Hieraus ergibt sich als allgemeine Gleichung für die Geschwindigkeit der photokatalytischen Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff die Formel:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = [K_1 10^{\alpha T} + K_2 J \cdot 10^{\beta T}] [HCl]^{4/6} [KJ]^{1/2} [O_2].$$

(Ztschr. f. physik. Ch. 64. 215—28. 1/10. [Mai.] Moskau. Univ. Lab.) v. ZAWIDZKI.

Z. Klemensiewicz, *Antimonchlorür als ionisierendes Lösungsmittel.* Antimonchlorür soll nach WALDEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 200; C. 1900. II. 1053) in bezug auf das Ionisationsvermögen ein Verbindungsglied zwischen den gewöhnlichen anorganischen Lösungsmitteln und den Schmelzflüssen von Salzen bilden. Zur Prüfung dieser Ansicht hatte Vf. eine Reihe von Messungen des elektrolytischen Leitvermögens verschiedener Alkalichloride im geschmolzenen SbCl₃ nach der üblichen KOHLRAUSCH-OSTWALD'schen Methode ausgeführt, aus denen sich herausgestellt hatte, daß das Antimonchlorür hinsichtlich des Ionisationsvermögens eine Mittelstellung zwischen W. und SO₂ einnimmt. Mit geschmolzenen Salzen zeigt es dagegen keine Ähnlichkeit.

Das zu den Messungen angewandte SbCl₃ wurde durch wiederholtes Destillieren und Ausfrieren gereinigt; es zeigte D.⁷⁵ 2,681; D.⁹⁷ 2,647; Minimum der Eigenleitfähigkeit $8,5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; Zähigkeit $\eta_{79,10} 0,0241$; $\eta_{191,80} 0,0091$. Es erwiesen sich in demselben: ll.: KCl, NH₄Cl, RbCl, TlCl, HgCl₂; unl.: LiCl, NaCl, AgCl, ZnCl₂, CdCl₂, PbCl₂, Hg₂Cl₂, AlCl₃, ferner Chloride der alkal. Erden. Vf. hatte die äquivalente Leitfähigkeit der Lsgg. des KCl, NH₄Cl, RbCl, TlCl u. HgCl₂ in SbCl₃ für verschiedene Konzentrationen in dem Temperaturintervall 79,1—202° bestimmt. Dieselbe erwies sich sehr groß, für die Verdünnung von 1024 l betrug sie 150,5 bis 156,5, so daß die genannten Salze in fl. SbCl₃ bei großen Verdünnungen sogar besser als in reinem W. leiten, dagegen ist ihre Leitfähigkeit bei kleinen Verdünnungen etwas geringer. Alle genannten Salze wiesen fast denselben Temperaturkoeffizienten der äquivalenten Leitfähigkeit, dessen Betrag halb so groß wie bei wss. Lsgg. war, auf. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 485—94. 26/10. [1/6.*] Lemberg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

B. Abegg, *Dampfdruck von trockenem, gewöhnlichem Salmiak. Zu Herrn Van Laars Antwort.* (Vgl. S. 485 u. 669. Dasselbst weitere Literaturnachweise.) Der Vf. nimmt VAN LAARS Ansicht nicht an. Es ist durch BAKERS u. JOHNSONS Verss. fraglich geworden, ob die thermodynamischen Potentiale des bei feuchter u. trockener Verdampfung entstehenden undissoziierten Salmiakdampfes gleich sind. Da man bei der trockenen Verdampfung die gleichen Drucke erhielt, wenn man von höherer und von tieferer Temperatur ausging, handelt es sich um ein heterogenes Gleichgewicht. Der Gleichgewichtsdruck von verdampfendem *Ammoniumjodid* bei Dissoziation in NH_3 und HJ (357°) erhöht sich erheblich, wenn man das sich langsam einstellende Dissoziationsgleichgewicht des entstandenen HJ abwartet. Das bedeutet eine experimentelle Widerlegung von VAN LAARS Erklärung. — Experimente müssen die Angelegenheit entscheiden. (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 623—24. 21/8. [Juni.] Breslau.)
W. A. ROTH-Greifswald.

K. Jablczynski, *Kinetik der Folgereaktionen: Reduktion von Chromsäure durch Oxalsäure.* Vf. hatte den Verlauf der Reduktion von Chromsäure durch Oxalsäure kinetisch studiert, wobei sich herausgestellt hatte, daß derselbe monomolekular ist, aber durch eine Gleichung erster Ordnung sich nicht wiedergeben läßt. Deshalb hatte Vf. angenommen, daß das sechswertige Chrom in Chromsäure bei der Reduktion über fünf- und vierwertiges zu dreiwertigem gelangt, also die studierte Rk. stufenweise: $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{V}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ verläuft. Die aus obiger Annahme folgende Geschwindigkeitsgleichung ergab durch graphische Auflösung, daß von diesen Folgerkk. die zweite $\text{Cr}^{\text{V}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{IV}}$ am schnellsten verläuft, was die aktivierende Wrkg. der Oxalsäure auf das Oxydationsvermögen der Chromsäure, speziell beim Ätzen von Indigo, erklärt. Am langsamsten verläuft die Reaktion: $\text{Cr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$, was für eine bedeutende Stabilität der Derivate des vierwertigen Chroms sprechen würde. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 u. k_2 der ersten und dritten Rk.: $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{V}}$ u. $\text{Cr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ scheint beim Variieren der Oxalsäuremenge unveränderlich zu bleiben. Auch durch Zusätze von Schwefelsäure wird der Gang der Rk. kaum beeinträchtigt. Die Konstanten k_1 , k_2 und k_3 der als unlösbar geltenden Geschwindigkeitsgleichung für die drei Folgerkk. hatte Vf. nach einem sehr einfachen Annäherungsverf. berechnet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 38—49. 12/10. [5/8.]; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 603—20. Warschau-Freiburg. Univ.-Lab.)
v. ZAWIDZKI.

E. Wedekind, *Eisenfreies, natürliches Zirkonoxyd.* Zus. einer glaskopffartigen, kristallinischen *Zirkonerde* aus Brasilien:

ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	ZrSiO_4	Glühverlust
94,12	0,98	3,22	0,43	1,98	0,80 %.

Die Unters. einer mechanisch von pulverigen Verunreinigungen befreiten Probe ergab, daß die schwarze Färbung der Zirkonglasköpfe nicht durch feinverteiltes Eisenoxyd, sondern wahrscheinlich durch Titan bewirkt wird. — Voraussichtlich wird die natürliche Zirkonerde das Zirkon als Ausgangsmaterial zur Darst. von Zirkonpräparaten verdrängen. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2270—71. 30/10. [12/8.] Tübingen.)
HÖHN.

G. B. Pegram und **H. Webb**, *Wärmeentwicklung in einer Thoroxydmasse infolge von Radioaktivität.* 4 kg Thoroxyd befinden sich in einem DEWARschen Gefäß, das in einem luftverdünnten Metallcylinder hängt. Letzterer ist von Eis umgeben. Mittels Thermoelment wurden die Temperaturdifferenzen zwischen dem ThO_2 und dem Eisbade bestimmt, einmal ohne Erwärmung des ThO_2 , dann unter Erwärmung der ThO_2 -Masse durch einen bekannten Strom, der in einen ins Innere des ThO_2 ,

führenden Draht floß. Daraus ergab sich für die Geschwindigkeit der Wärmeentw. pro Sekunde und Gramm der Wert $1,11 \times 10^{-6}$ Watt, oder $9,60 \times 10^{-6}$ Grammcalthorien pro Stunde und Gramm. Die 90% ThO₂ enthaltende, nicht im radioaktiven Gleichgewicht befindliche M. zeigte, wie O. HAHN feststellte, eine Aktivität, die 46% von der des reinen, im Gleichgewicht befindlichen Oxyds betrug. (Le Radium 5. 271—76. 7/3. Lab. d. Univ. Columbia.) BLOCH.

A. Th. Cameron und W. Ramsay, Chemische Wirkung der Radiumemanation.
3. Teil. *Einwirkung auf Wasser und einige Gase.* Wasser zersetzt sich, wie frühere Unterss. zeigten (Journ. Chem. Soc. London 91 931; C. 1907. II. 519) bei Ggw. von Radiumemanation in H und O; die Rk. ist reversibel. *Kohlensäure* wird in C, O und CO zerlegt, *Kohlendioxyd* zerfällt in C, CO₂ u. O, *Ammoniak* wandelt sich in N u. H um. In allen Fällen findet eine Wiedervereinigung der Komponenten in geringerem Betrag statt. *Chlorwasserstoff* zersetzt sich mit Radiumemanation in Cl und H. Merkwürdigerweise läßt sich eine Einw. der Emanation auf *Wasserdampf* nicht feststellen. Bezüglich des gegen früher etwas abgeänderten App. sei auf das Original verwiesen. Aus den Verss. geht hervor, daß beim Zerfall der Emanation jedes Molekül derselben den gleichen Betrag einer chemischen Veränderung hervorruft. Die chemische Wirksamkeit der Emanation ist wahrscheinlich auf die Wrkg. der α -Teilchen zurückzuführen. Allerdings stimmen damit nicht überein die Resultate der bei 130° mit Wasserdampf sowie die mit H u. O ausgeführten Verss. In diesem Falle sollte eigentlich die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von O u. H wachsen, was in Wirklichkeit nicht geschieht. (Journ. Chem. Soc. London 93. 966—92. Juni. Univ. Coll. London.) BLOCH.

A. Th. Cameron und W. Ramsay, Chemisches Verhalten der Radiumemanation.
4. Teil. *Einwirkung auf Wasser.* Die früher beschriebenen Verss. (Proceedings Chem. Soc. 23. 217; Journ. Chem. Soc. London 91. 1593; C. 1907. II. 1775) wurden wiederholt; nur wurden an Stelle des früher verwendeten Kali- und Natronglaases Quarzgefäße benutzt, deren Material vorher eine halbe Stunde ausgekocht worden war. 2—3 cem W., wie früher gereinigt, wurden in der bekannten Weise mit Emanation behandelt und der Rückstand und das Gasgemisch analysiert. Im Rückstand (0,00001 g) ließ sich Li nicht nachweisen. Die Analyse des Gases ergab folgende Resultate: H 8,837 cem, O 3,509 cem, N und CO₂ 0,292 cem, zusammen 12,638 cem.

Der mit Holzkohle bei der Temp. der fl. Luft nicht kondensierbare Teil des Stickstoffrückstandes zeigte deutlich He- u. Ne-Spektrum; auch Ar war anwesend, doch ist seine Ggw. wohl durch Eindringen von Luft in den App. zu erklären. *Neon* dagegen kann sich nur durch Transmutation der Emanation in Ggw. von V. gebildet haben.

Die Vff. haben ferner die Rückstände der Gase untersucht, die aus Lsgg. von RaBr₂ sich entwickeln und ansammeln. Nach der Entfernung von H, O und Emanation wurde mit Holzkohle, die mit fl. Luft gekühlt war, ein Teil nicht kondensiert. Er bestand zum größten Teil aus He, enthielt aber zweifellos auch Neon. (Journ. Chem. Soc. London 93. 992—97. Juni. Univ.-Coll. London.) BLOCH.

E. Rutherford und H. Geiger, Zählung der von den radioaktiven Substanzen ausgesandten α -Teilchen mittels einer elektrischen Methode. Die bisher von RUTHERFORD (Philos. Magazine [6] 10. 193—208; C. 1905. II. 607) angewandte Methode hat den Nachteil der Abhängigkeit von Hypothesen über die Ladung eines Teilchens. Auch die Methode der Zählung der Lichtblitze, die auf Zinkblende fallende α -Teilchen erzeugen, ist nicht einwandfrei, da man nicht sicher ist, ob jedes α -Teil-

chen eine Szintillation hervorruft. Die von den Vff. ausgearbeitete neue Methode beruht auf dem Prinzip, daß in einem starken elektrischen Feld durch die Stöße auf die Gasmoleküle neue Ionen von den α -Teilchen erzeugt werden, die elektrische Wrkg. eines Teilchens also vergrößert wird. Die Größe dieser elektrischen Wrkg. ist abhängig von der Spannung und kann mit einem gewöhnlichen Elektrometer beobachtet werden. Auf die Versuchsanordnung kann hier nicht eingegangen werden. Als Strahlungsquelle wurde das Radium C verwendet. Im Mittel schießt das in 1 g Ra (radioaktives Gleichgewicht vorausgesetzt) anwesende RaC $3,4 \times 10^{10}$ α -Teilchen aus. Dieselbe Zahl gilt für das Ra selbst u. für jedes seiner α -Strahlen aussendenden Prodd. Diese Zahl stimmt mit der durch Zählung der beim Auftreffen auf ZnS entstehenden Lichtblitze gefundenen überein, so daß hierdurch zugleich der Beweis dafür geliefert wird, daß einem α -Teilchen eine Szintillation entspricht. Die Beobachtung der Zeitintervalle zwischen der Ankunft eines α -Teilchens und der Ankunft der darauf folgenden ergab für die Verteilung der α -Teilchen in der Zeit ein mit der Theorie übereinstimmendes Resultat. Die Methode von RUTHERFORD und GEIGER läßt sich auch auf alle anderen radioaktiven Substanzen, welche α -Strahlen aussenden, anwenden. (Proc. Royal Soc. London 81. Serie A. 141—61. 17/7. [18/6.]; Le Radium 5. 257—64. Univ. of Manchester.)

BLOCH.

E. Rutherford und H. Geiger, *Ladung und Natur der α -Teilchen*. Bestimmt man, wie im vorsteh. Ref. beschrieben, die Zahl der α Teilchen, die 1 g Radium pro Sekunde aussendet, so kann man durch Messung der Gesamtladung der α -Teilchen, die eine bekannte Menge Ra pro Sekunde ausstrahlt, die Ladung eines einzelnen α -Teilchens bestimmen. Die Vff. haben die frühere Methode (Philos Magazine [6] 10. 193—208; C. 1905. II. 607) etwas abgeändert und so die Ladung ermittelt, die ein von Radium C ausgesandtes α -Teilchen transportiert. Sie fanden hierfür den Wert $E = 9.3 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, der auch für jedes α -Teilchen anderer Herkunft gilt. Für e , die Ladung eines H-Atoms, haben ältere Messungen Werte ergeben, die zwischen 3.1×10^{-10} und 4.06×10^{-10} liegen. Daraus würde folgen, daß die Ladung eines α -Teilchens 2—3-mal so groß wie die eines H-Atoms ist. Die Vff. weisen nach, daß die oben angeführten Werte für e zu klein sind. Aus Betrachtungen über die Lebensdauer des Ra ergibt sich rechnerisch für die Ladung eines H-Atoms der Wert 4.1×10^{-10} . Sie suchen zu begründen, daß auch dieser Wert noch zu klein ist. Unter der Annahme einer Lebensdauer des Ra von 1800 Jahren (statt 2000 Jahren) ergibt sich für e die Zahl 4.65×10^{-10} . Daraus folgt mit ziemlicher Sicherheit, daß die Ladung eines α -Teilchens genau doppelt so groß ist wie die eines Wasserstoffatoms, und daß letzterer der Wert 4.65×10^{-10} zukommt.

Nimmt man an, daß der calorische Effekt des Ra der kinetischen Energie der ausgesandten α -Teilchen äquivalent ist (was experimentelle Unterss. als annähernd richtig erscheinen lassen), so läßt sich aus dieser Beziehung E berechnen. Die hierfür gefundene Zahl, 9.1×10^{-10} , stimmt mit der obigen Folgerung, daß $E = 2e$ ist, gut überein. Auch der von PLANCK aus der Theorie der Wärmestrahlung abgeleitete Wert für $e = 4.69 \times 10^{-10}$ ist im Einklang mit dieser Hypothese.

Aus den Werten für $\frac{E}{M}$ und $\frac{e}{m}$ folgt, daß $M = 3,84$ m ist, daß also das At.-Gew. des α -Teilchens = 3,84 ist. Da das He das At.-Gew. 3,96 hat, so ist das α -Teilchen, nachdem es seine positive Ladung abgegeben hat, ein Heliumatom. Die Vff. ziehen hieraus einige Schlüsse auf die At.-Geww. der Umwandlungsprodd. des Ra, die im Original nachgelesen werden mögen. Unter Benutzung der erhaltenen Resultate werden ferner mehrere für die radioaktiven Erscheinungen wichtige Zahlen berechnet, von denen hier folgende wiedergegeben seien: Das *Maximalvolumen der*

Emanation, das 1 g Ra erzeugt, beträgt 0,585 cmm. Die Zahl der pro Sekunde von 1 g Ra (im radioaktiven Gleichgewicht) produzierten He-Atome = $4 \times 3.4 \times 10^{10}$. Die Wärmemenge, die 1 g Ra pro Stunde entwickelt, muß etwas größer als 113 Grammc calorien sein. Die Lebensdauer des Ra beträgt (wenn $e = 4.65 \times 10^{-10}$ angenommen wird) 1760 Jahre. (Proc. Royal Soc. London Serie A 81. 162—73; Le Radium 5. 265—71. 18/6. Univ. of Manchester.) BLOCH.

Peter Kien, *Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids*. Der Vf. gibt eine historische Darst. über die Erforschung der Bandenspektren von Verbb. und zählt die Ursachen auf, die derartige Unterss. so außerordentlich erschweren. Der experimentelle Teil der Arbeit enthält die Best. des Flammenspektrums von Kupferchlorid bei großer Dispersion mittels eines ROWLANDSchen Gitters. Das 3. DESLANDRESsche Gesetz, daß sämtliche Kanten eines Bandenspektrums in eine Reihe von arithmetischen Serien aufgelöst werden können, wird annähernd bestätigt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 337—58. Okt. Bonn. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Organische Chemie.

J. C. Thomlinson, *Die thermochemischen Verhältnisse des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs*. (Vgl. S. 1161.) In einer früheren Veröffentlichung (Chem. News 93. 37; C. 1906. I. 638) wurde dargelegt, daß man den C im Acetylen als zweiwertig ansehen kann. Kohlenstoff hat dann im CO denselben Wärmewert wie ein C-Atom in ungesättigten KW-stoffen, welche eine durch 2 Bindungen ausgeübte ungesättigte Kohlenstoffvalenz enthalten. Unter dieser Voraussetzung berechnen sich für die Bildungswärmen des Propylens, Trimethylens, Isobutylens, Allylens und Dipropargyls die Werte 4090, —4080, 10600, —42370, —97780 cal. gegenüber den experimentell ermittelten Werten 3220, —3470, 10660, —39950, —96040. (Chem. News 98. 83. 14/8. Gateshead.) HENLE.

N. Zelinsky und E. Przewalsky, *Untersuchungen in der Hexen- und Heptenreihe*. Über das n. Hexylen. Vf. stellten den n. Hexylalkohol aus dem Capronsäureäthylester durch Reduktion mit Na her. Kp.₇₅₅ 157—157,5°. Ausbeute 45%. — n. Hexyljodid entsteht durch langsame Zugabe von 7,2 g Phosphor zum Gemisch von 89 g Jod und 71 g Hexylalkohol, einstündigem Erwärmen und Übertreiben mit Wasserdampf. Kp.₂₃ 73°; Kp.₇₄₇ 180,5—181,5°; D.₁₆ 1,4482; D.₂₀ 1,4414; n₂₀ = 1,4925. Ausbeute 110 g. Bei Verss., das Hexylen nach verschiedenen Methoden darzustellen, wurden folgende Beobachtungen gemacht: Hexyljodid gibt bei der Behandlung mit normaler Kalilsg. im Einschmelzrohr bei 220—225° sehr wenig Hexylen, Kp.₇₄₃ 61—65°. Ebenso geringe Ausbeuten erhält man beim Kochen mit alkoh. KOH, dafür mehr vom entstehenden Äther. — In besserer Ausbeute entstand das Hexylen durch Abspaltung von HJ aus dem Hexyljodid mittels Chinolin in kleinen Portionen (auf 10 g Jodid 20 g Chinolin). Das aus 170 g Hexyljodid erhaltene Rohhexylen wurde fraktioniert: 1. 35—45°, 2. 55—62°, 3. 63,5—65° (24 g), 4. 65—67°. Zur Feststellung der Struktur wurde die 3. Fraktion mit 1%ig. KMnO₄ nach WAGNER oxydiert. Unter den Oxydationsprodd. wurden folgende Verbb. nachgewiesen: 1. Ameisensäure und n. Buttersäure, 2. ein nicht einheitlicher Glykol, C₈H₁₄O₂, vom Kp.₁₁ 112—114°. Ausbeute 6 g. Durch weitere Oxydation desselben wurde fast reine Valeriansäure neben etwas Buttersäure erhalten, was darauf hinvies, daß folgende Glykole vorhanden waren: 1. CH₃(CH₂)₃·CHOH·CH₂OH, 2. CH₃(CH₂)₂(CHOH)₂·CH₃. — Ein gleichfalls nicht einheitliches Hexylen wurde

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2552; C. 92, II. 647) als Glyoxalosazon identifiziert werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 747—49. [26/10.]) DÜSTERBEHN.

Hartwig Franzen, *Über einige Doppelverbindungen von Acetaten mit Essigsäureanhydrid*. Vorläufige Mitteilung. Diese Verbb. werden im allgemeinen so erhalten, daß man das frisch geschmolzene und fein pulverisierte Acetat kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, abfiltriert und erkalten läßt. Es sind schön krystallisierte Körper, ll. in W. unter B. von Acetat und Essigsäure. Es scheinen zwei Reihen dieser Körper möglich zu sein von der Zus. 1 Essigsäureanhydrid + 1 Acetat und + 2 Acetat; erstere wurden nur beim K- u. Na-Acetat erhalten; hier war die B. des einen oder anderen scheinbar regellos und wurde auch durch Einimpfen nicht immer entschieden. Der Körper 1 Essigsäureanhydrid + 2 Acetat entstand meistens, wenn die Krystallisation in der Wärme begann, der + 1 Acetat, wenn sich zunächst eine unterkühlte Lsg. bildete und die Krystallisation dann plötzlich einsetzte. Neben der Auffassung, daß das Essigsäureanhydrid ähnlich wie Krystallwasser gebunden ist, kann man die Körper auch als Salze von *Acetylorthoessigsäuren* auffassen: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NaO})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2(\text{ONa})_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$. Ebenso kann man die Assoziationserscheinungen der Fettsäuren erklären; die dimolekulare Essigsäure wäre dann eine Acetylorthoessigsäure: $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})_2(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$.

Natriumacetat-Essigsäureanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Na} = (\text{CH}_3\cdot\text{COONa})_2, (\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{O}$, ziemlich derbe, farblose Krystalle, schm. bei 160° zu einer farblosen FL., wird bei höherem Erhitzen wieder fest; verliert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure u. Kali allmählich Essigsäureanhydrid. — *Natriumacetat-Essigsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{Na} = (\text{CH}_3\cdot\text{COONa}), (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, feine, farblose, verfilzte Nadeln, beginnt bei 80° zu sintern, schm. bei weiterem Erhitzen zu einer trüben Schmelze, die zwischen 150 und 160° klar wird; bei stärkerem Erhitzen treten zwischen 180 — 200° plötzliche Siedeerscheinungen auf, und es scheiden sich feste MM. aus; bei 220° ist die Schmelze wieder vollkommen fest geworden; verliert im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure sehr rasch Essigsäureanhydrid. — *Kaliumacetat-Essigsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7\text{K} = (\text{CH}_3\text{COOK}), (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, feine farblose Krystalle. Gelegentlich wurde auch eine Verb. von der Zus. $\text{CH}_3\cdot\text{COOK}, (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ erhalten. — Außerdem wurden noch *Rubidiumacetat-Essigsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Rb} = (\text{CH}_3\cdot\text{COORb})_2, (\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{O}$ und *Caesiumacetat-Essigsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Cs} = (\text{CH}_3\cdot\text{COOCs})_2, (\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{O}$ als farblose Krystalle erhalten. — Alle diese Verbb. wurden erst mit Essigsäureanhydrid, dann mit absol. Ä. gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3641—44. 7/11. [15./10.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

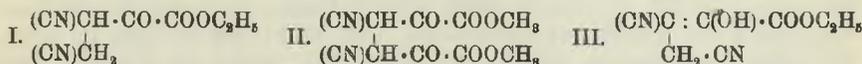
Wilhelm Wislicenus und Paul Berg, *Über Desmotropie und Fluorescenz beim Äthylencyanidoxalester*. Während man durch Kondensation von Oxalester und Äthylencyanid in Ggw. von Natriumäthylat die Na-Verb. des Äthylencyanidoxalsäureäthylesters (I.) erhält, liefert Oxalsäuremethylester stets nur Äthylencyanidoxalsäuremethylester (II.). Der Äthylencyanidoxalsäureäthylester tritt in zwei krystallisierenden Formen auf, die sich wie ein Desmotropienpaar verhalten. Beide halten sich im reinen Zustande lange unverändert; ein drei Jahre altes Präparat der Enolform (III.) hatte sich zum großen Teil, aber noch nicht vollständig in die Ketoform (I.) verwandelt. Letztere Form ist indifferent, die Enolform reaktionsfähiger.

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über das Verhalten beider Formen. Der Farbenunterschied zwischen den beiden Isomeren ist auf dem Gebiete der Desmotropieerscheinungen schon wiederholt beobachtet worden. Die blauviolette Fluorescenz der alkoh. Lsg. der β -Form ist von Bedeutung für die Frage der Be-

ziehungen zwischen Fluorescenz u. chemischer Konstitution, zumal da bisher noch kein fluorescierender Körper der aliphatischen Reihe bekannt ist; doch möchten Vff. keine cyclische Struktur annehmen, da eine den heterocyclischen, fluorophoren Ringen genäherte Formulierung mit den chemischen Tatsachen zu wenig in Ein-

	α -Form (Enol)	β -Form (Keto)
Aussehen	farblose Blättchen	feine gelbliche Nadelchen
F.	102—103°	154—155°
Löslichkeit	zll. in W., A., Ä. u. h. Bzl.	unl. in W.; wl. in A., Ä. u. h. Bzl.
Rk.	sauer (in W.) (Lackmus rötend)	neutral (in verd. A.)
FeCl ₃ -Rk.	dunkelkirschrot	keine Färbung
Kupferacetat	gibt eine grüne Cu-Verb.	keine Einw.
Die alkoh. Lsg.	fluoresciert nicht	fluoresciert blauviolett
Phenylisocyanat in der Kälte u. bei Abwesenheit von Alkalispuren)	addiert den Ester	wirkt nicht ein
NH ₃ -Gas in Ä.	Nd. des Additionsprodukts	ohne Einw.
Phenylhydrazin	normales Hydrazon	reagiert wenig und nicht n.
Umwandlung	in die β -Form äußerst langsam von selbst, rasch beim Erwärmen der wss. Lsg.	in die α -Form durch Na-Äthylat (B. der Na-Verb.)

klang steht. Abweichend vom üblichen Verhalten ist nur die Rk. mit Phenylhydrazin; während die Enolform das n. Phenylhydrazon liefert, hat die Ketoform kaum greifbare Einwirkungsprodukte ergeben. — Phenylisocyanat erweist sich bei beiden Formen als typisches Enolreagens; beim Erwärmen bilden beide dasselbe Carbanilid, die Ketoform sogar in besserer Ausbeute. In Ggw. von Na-Acetat bei gewöhnlicher Temp. reagiert die Enolform sehr rasch, gibt aber dunkle, nicht isolierbare Prodd.; die Ketoform reagiert langsamer, liefert jedoch fast glatt das Carbanilid.



Äthylencyanidooxalester (Enolform) (III.); die für die Darst. erforderlichen Materialien müssen rein und trocken sein. Man erhält die Na-Verb. als gelben, an feuchter Luft verschmierenden Nd. durch Hinzufügen von Äthylencyanid + Oxalsäureäthylester in Ä. zur äth. Suspension von Na-Äthylat oder besser (H. SIGENEGGER) zu einer alkoh.-äth. Kaliumäthylatslg. (K-Salz). Durch Behandeln des Salzes mit H₂SO₄ in der Kälte u. Ausäthern wird die Enolform gewonnen; die öligen Mutterlaugen liefern beim Behandeln mit A. etwas Ketoform. Aus der 20-fachen Menge w. Bzl. krystallisiert die Enolform in farblosen, schmalen, schiefl. abgeschnittenen Blättchen (Eigenschaften s. Tabelle); ll. in NaOH mit gelber Farbe; beim Stehen wird die Lsg. in A. allmählich gelblich u. blauviolett fluorescierend (Umwandlung in die Ketoform). — Schneller gelangt man zur Ketoform, wenn man die Enolform einige Zeit auf den F. erhitzt oder (besser) mit W. auf 100° erwärmt; in letzterem Falle wird die anfangs farblose Fl. gelb und liefert beim Abkühlen gelbliche Kryställchen. Aus verd. A. erhält man die Verb. in mkr., büschelig gruppierten, gelblichen Nadeln (Eigenschaften s. Tabelle).

NaOH löst erst bei anhaltendem Erwärmen; die blauviolette Fluorescenz der alkoh. Lsg. verschwindet in der Wärme, um beim Abkühlen wieder zu erscheinen; die Bzl.-Lsg. fluoresciert nicht. — Durch Behandeln mit Na- oder K-Äthylat in

absol. A. läßt sich eine Rückverwandlung der Keto- in die Enolform herbeiführen. — Metallverb. kann man nur aus der Enolform gewinnen. $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2)_2$, aus Enolester in W. und Cu-Acetat; smaragdgrüne Blättchen von rhombischem Umriß; F. 118—121° unter Bräunung; wird an der Luft bei längerem Stehen gelbgrün; l. in A. (gelbgrün); die wenig beständige Lsg. gibt eine intensiv rote FeCl_3 -Rk. — Hg-Verb., aus der wss. Lsg. des Esters durch HgCl_2 ; farblose, mkr. Nadelchen; F. 130—140° unter Gelbfärbung; wird an der Luft sowie beim Kochen mit W. gleichfalls gelb (in letzterem Fall entsteht die Ketoform). — Durch Kochen mit verd. NaOH oder H_2SO_4 werden beide Formen des Äthylencyanidoxalesters in Oxalsäure u. Bernsteinsäure gespalten. — Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = (\text{CN})[\text{CH}_2(\text{CN})]\text{C}:\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Phenylisocyanat u. Enol- oder, besser, Ketoester; flache Nadelchen aus verd. A.; zers. sich bei 200° unter Bräunung u. Gasentw.; ll. in A.; so gut wie unl. in Ä., Bzl., Lg., W.; die Lsg. in H_2SO_4 wird durch eine Spur FeCl_3 nicht verändert; durch wenig $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wird sie intensiv violettrot.

NH_3 reagiert nur mit der Enolform unter B. des *Additionsprod.* $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$; Blättchen aus h. A.; ll. in W., unl. in Bzl., Ä.; zers. sich bei 150° unter vorheriger Bräunung. — Mit Phenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin u. Semicarbazid reagiert gleichfalls nur die Enolform. — *Phenylhydrazon*, Nadeln aus h. Bzl.; F. 150—151°; unl. in Ä. und Lg.; ll. in A. und Chlf. — *p-Bromphenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$, Krystalle aus A.; F. 181—182°. — Aus dem Ketoester und p-Bromphenylhydrazin erhält man bei 100° unter lebhafter Rk. das *Di-p-bromphenylhydrazid der Oxalsäure*, $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_2\text{H}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$, fast farblose Schüppchen aus Eg.; F. 240° unter Zers. — *Semicarbazon*, Nadeln aus A.; F. unscharf 162°; zers. sich bei ca. 220°; ll. in Eg.; swl. in Ä., unl. in Lg., Bzl., W. — *Oxim*, $(\text{CN})[\text{CH}_2(\text{CN})]\text{CH}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, Nadeln aus verd. A.; F. 110°; ll. in A.; wl. in W.; fast unl. in Ä. und Bzl. — *Äthylencyanididoxalsäuremethylester* (II.); gelbliche, sechseckige Blättchen, aus A.; F. 185°; die Lsg. in A. fluoresciert nicht und gibt keine FeCl_3 -Rk.; l. in w. NaOH (gelb). — $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2)_2\text{Cu}$, gelbgrüne, mkr. Nadelchen; unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3757—68. 7/11. [17/10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

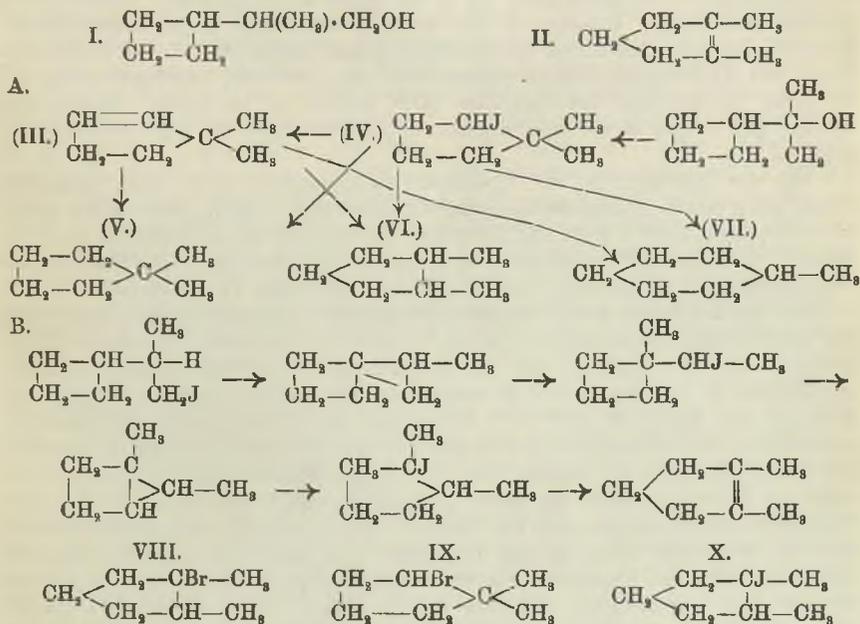
JOST.

Temistocle Jona, *Über die Bereitung des Aminodicyandiamidins.* (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. 37. II. 558; C. 1908. I. 516) Bessere Ausbeuten als das Verf. von THIELE und UHLFELDER (LIEBIGS Ann. 303. 107; C. 98. II. 1248) zur Darst. von *Aminodicyandiamidin*, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NHCONHNH}_2$, liefern die folgenden zwei Methoden: I. Man erhitzt 6 g Nitrodicyandiamidin in 260 cem HCl, D. 1,19, auf dem Wasserbade bei 45°, läßt die salzsaure Lsg. auf Zinkpulver und W. unter Rühren bei einer 45° nicht überschreitenden Temp. tropfen und behandelt das Filtrat k. mit Benzaldehyd. Ausbeute an der Benzalverb. $\text{NH}_2\text{C}:\text{NHNCONHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ 70% der Theorie. — II. Noch bequemer als nach I. Man läßt eine k. gesättigte Lsg. von Nitrodicyandiamidin in verd. NaOH auf Zinkpulver gleichzeitig mit HCl unter Rühren bei 45° tropfen, wobei die Rk. nur schwach sauer sein darf, und verfährt dann wie bei I. Ausbeute an der Benzalverb. bis zu 80% der Theorie. Das daraus bereitete Dichlorhydrat, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NHHCl})\text{NHCONHNH}_2\text{HCl}$, entsprach den Angaben von THIELE und UHLFELDER (l. c.). Im Gegensatz zum Dicyandiamidin, das mit CuSO_4 und KOH eine rote Cu-Verb. liefert (vgl. HAAG, LIEBIGS Ann. 122. 25), gibt Aminodicyandiamidin unter denselben Bedingungen eine grüne Verb., unl. in W., l. in sehr verd. HCl. Mit Ni-Salzen und KOH geben die wss. Lsgg. des Dichlorhydrats des Diamidins einen gelben Nd. In sd. schwach salzsaurem Lsg. bildet das Dichlorhydrat mit p-Aminobenzaldehyd eine Verb., rote Krystalle (aus A.), l. in sd. W. und A., bei 105—110° sich verändernd, aber erst über 300° erweichend, ohne zu schm. (Gaz. chim. ital. 38. II. 480—84. 1/11. [1/8.] Pavia. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

N. Zelinsky und N. Schlesinger, *Über das Verhalten des Trimethylenbromids Zinkstaub und Essigsäure gegenüber.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1018—22. — C. 1908. II. 499.) LUTZ.

N. Kishner, *Über Isomerisationserscheinungen bei Umwandlungen des Cyclobutyldimethylcarbinols.* (Vgl. S. 1342.) Auf Grund neuer experimenteller Unters. kommt Vf. zum Schluß, daß die Struktur des primären Alkohols, $C_7H_{13} \cdot OH$ (I.), und des KW-stoffs, C_7H_{12} (II.), nachstehende ist. Die vielfachen Umwandlungen, wobei aus dem viergliedrigen Ring, dem Cyclobutyldimethylcarbinol, fünfgliedrige und auch sechsgliedrige Ringe entstehen, lassen sich auf zwei Typen zurückführen: 1. es entstehen Verb. von Typus des 1,1-Dimethylcyclopentans, 2. des 1,2-Dimethylcyclopentans. Der genetische Zusammenhang aller Umwandlungen ist aus den Schemen A. und B. zu ersehen, wobei im B. hypothetische Übergangsprodd. angenommen werden.



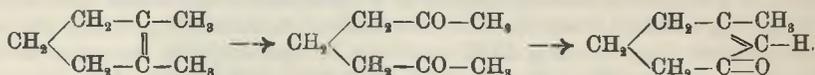
Bei näherer Unters. des früher erhaltenen Bromids (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 511; C. 1905. II. 761) zeigte sich, daß bei der Bromierung des Cyclobutyldimethylcarbinols ein Gemisch von einem beständigen u. einem unbeständigen Bromid entsteht, welch letzteres durch Wasserdampf zu einem KW-stoff zersetzt wird. 12 g Cyclobutyldimethylcarbinol u. 4 Volumenteile rauchender HBr wurden 2 Stdn. lang auf 100° erwärmt. Das rohe Bromid, Ausbeute 17 g, wurde $1\frac{1}{2}$ Stde. lang mit einer Lsg. von 20 g KOH in 50 ccm W. gekocht, um das unbeständige Bromid zu zersetzen; der entstandene KW-stoff wird mit Wasserdampf überdestilliert und fraktioniert. Kp_{760} $102,5-104,5^\circ$. Ausbeute 2 g. Er ist identisch mit dem KW-stoff, der früher durch Einw. von Oxalsäure auf Cyclobutyldimethylcarbinol erhalten wurde, und ist als das 1,2-Dimethylcyclopentan-1 (II.) zu betrachten, wobei für das unbeständige Bromid, 1,2-Dimethyl-1-bromcyclopentan, aus dem er entsteht, die Struktur VIII. anzunehmen ist. Dieselbe leichte Zersetzlichkeit durch Wasserdampf zeigte das Bromid, das durch Einwirkung von HBr auf den Alkohol (I.)

erhalten wurde. Vom beständigen Bromid, *1,1-Dimethyl-2-bromcyclopentan* (IX.), wurden 11 g erhalten. Aus diesem Bromid entsteht beim Kochen mit alkoh. KOH das *1,1-Dimethylcyclopentan-2* (III.). 40 g Bromid wurden mit 55 g alkoh. KOH 4 Stdn. lang gekocht u. das Prod. mit Wasserdampf übergetrieben. Ausbeute 9 g. Kp.₇₆₄ 78—78,5°; D.²⁰ 0,7580; n²⁰ = 1,4190. Beim Erwärmen des KW-stoffs mit konz. H₂SO₄ und Zusatz von A. tritt Grünfärbung auf.

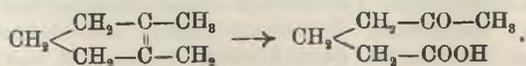
Bei der Oxydation des *1,1-Dimethylcyclopentens-2* wurde die α,α -Dimethylglutarsäure erhalten. 6 g des KW-stoffs wurden mit HNO₃ oxydiert, u. es konnte Oxalsäure neben fast reiner α,α -Dimethylglutarsäure, CO₂H·C(CH₃)₂·CH₂·CH₂·CO₂H, Ausbeute 6,7 g, nachgewiesen werden, F. 83—84°. — Ca(C₇H₁₀O₄). — Mit Essigsäureanhydrid wurde α,α -Dimethylglutarsäureanhydrid erhalten. Kp.₇₄₈ 265—267°; F. 38—38,5°. Blättchen aus A. — Mit Anilin die α,α -Dimethylglutaranilsäure, F. 145°. — Das *1,1,2-Dimethyljodcyclopentan* entsteht beim Sättigen des Cyclobutyl-dimethylcarbinols mit gasförmiger HJ in der Kälte u. Stehenlassen. Auch hierbei wurden zwei Jodide erhalten: 1. Ein durch Wasserdampf zu *1,2-Dimethylcyclopentan* zersetzliches Jodid, das *1,2-Dimethyl-1-jodcyclopentan* (X.). 2. Ein beständiges Jodid, das *1,1-Dimethyl-2-jodcyclopentan* (IV.). Kp.₄₀ 98—99°. Ausbeute 28 g. Bei der Dest. an der Luft teilweise Zers. D.²⁰ 1,5020, n²⁰ = 1,5240. Analog dem Bromid gab dieses Jodid beim Kochen mit alkoh. KOH das *1,1-Dimethylcyclopentan-2*.

Bei der Reduktion des *1,1-Dimethylcyclopentens-2* (5 g) nach SABATIER wurde 4,5 g reines *1,1-Dimethylcyclopentan* (V.) erhalten. Kp._{75,5} 87,8—87,9°; Kp.₇₆₄ 88°; D.²⁰ 0,7547; n²⁰ 1,4131. Gegen HNO₃ der D. 1,52 ist der KW-stoff ganz beständig. Denselben KW-stoff erhält man bei der Reduktion des *1,1,2-Dimethyljodcyclopentans* mit CuZn-Paar. Aus 28 g Jodid erhält man 11 g KW-stoff.

Bei der Reduktion des *1,1-Dimethylcyclopentens-2* mit konz. H₂SO₄ erhält man das *1,2-Dimethylcyclopentan* (VI.). Kp.₇₅₈ 92—93°; D.^{18,5} 0,7581; n^{18,5} = 1,4150. In HNO₃ l. unter Erwärkung. Bei der Behandlung des *1,1-Dimethylcyclopentens-2* mit HJ der D. 1,96 bei 200—210° während 6 Stdn. wurde in größerer Menge ein KW-stoff vom Kp.₇₆₄ 94—96°; D.²⁰ 0,7629; n²⁰ = 1,4160; erhalten (*1,2-Dimethylcyclopentan*), und nebebei eine Fraktion vom Kp. 96—100°, die nach Behandlung mit Brom und AlBr₃ ein Bromid vom F. 283° gab (Pentabromtoluol?), welches auf Ggw. des *Methylcyclohexans* hinweist. Ganz analog verlief die Reduktion des *1,1,2-Dimethylbromcyclopentans* mit HJ bei 205°. Für die oben angegebene Struktur (II.) des KW-stoffs C₇H₁₂ spricht folgendes. Aus 18 g des primären Alkohols C₇H₁₅OH wurde mit rauchender HJ das Jodid erhalten u. dieses mit Wasserdampf zersetzt zum ungesättigten KW-stoff C₇H₁₂. Kp.₇₄₈ 103,7—104,5°; D.²⁰ 0,7949; n²⁰ = 1,444. Ausbeute 15 g. Bei wiederholter Oxydation dieses KW-stoffs in der Kälte mit KMnO₄ und Sodalsg. wurden folgende Verbb. erhalten: 1. Aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Anteil erhielt man eine Fraktion, Kp. 195—200°, welche ein Semicarbazon vom F. 199,5° gab und wohl identisch ist mit dem *Methyl-1-cyclohexen-1-on-3* (LIEBIGS Ann. 304. 23) unter Annahme nachfolgender Zwischenprodd.:



2. Das alkalische Oxydationsprod. wurde angesäuert, ausgeäthert, und eine Fraktion vom Kp. 250—280° neben etwas Essigsäure erhalten. Ein Semicarbazon vom F. 179° (LIEBIGS Ann. 294. 269) wies auf γ -Acetobutyrynsäure hin:



Bei der Oxydation des 1,2-Dimethylcyclopentens-1 mit HNO_3 wurden folgende Verb. erhalten: Eine Verb. von unbekannter Struktur, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$, vom F. 202°. 2. In größerer Menge Oxalsäure u. Bernsteinsäure neben anderweitigen Säuren. — Nach SABATIER konnte das 1,2-Dimethylcyclopenten-1 zu 1,2-Dimethylcyclopentan reduziert werden. Aus 6 g wurden bei 60° 4,5 g erhalten. Kp_{763} 92,7—93°; D_{20}^{20} 0,7534; $n_D^{20} = 1,4126$. In HNO_3 unter Erwärmen löslich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 994—1015. 16/9. [17/5.] Tomsk. Technolog. Inst.) LUTZ.

D. Chardin. Zur Frage der Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens optisch-aktiver Körper von ihrer chemischen Struktur. II. Mitteilung. Eine frühere Arbeit (CHARDIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 703; C. 1908. I. 98; Journ. de Chim. physique 6. 179; C. 1908. I. 2142) wird fortgesetzt, und an neuen Beispielen werden Beweise für die Auffassung des Vfs. gebracht. — Die Darst. des Hexylalkohols, $(\text{CH}_2)_5(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, aus römischem Kamillenöl wurde durch Verseifen mit konz. KOH in der Kälte bewirkt (auf 100 g Öl kamen 51 g KOH u. 26 g W.), wobei die Ausbeute des Hexylalkohols vom Kp_{763} 151—152° anderthalb mal so groß war, als nach älteren Methoden. $\text{D}_{20}^{20,5}$ 0,8262; D_{147} 0,7276; $[\alpha]_D^{20,5} = +8^\circ 77'$; $[\alpha]_D^{147} = +6^\circ 10'$. — Hexylbromid, $(\text{CH}_2)_5(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, aus 50 g Hexylalkohol mit HBr bei 0° gesättigt u. im Einschmelzrohr 3 Stdn. lang auf 70 bis 80° erwärmt. Ausbeute 30 g vom Kp_{763} 146—146,8°; D_{19} 1,1852; D_{142} 1,0319; $[\alpha]_D^{19} = +19^\circ 97'$; $[\alpha]_D^{142} = +13^\circ 97'$. — Das Hexylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)$ (C_2H_5), wurde nach WUETZ aus 40 g Brombenzol, 40 g Hexylbromid, 13 g Na und 1 ccn Ä. dargestellt, wobei die Rk. durch Erwärmen eingeleitet wird. Man erwärmt das Gemisch noch 10 Tage lang auf 160—170°, äthert das Hexylbenzol aus und kocht noch 6 Stdn. lang mit etwas Kalium. Der bei 195—267° übergehende Anteil wird mit einem Dephlegmator fraktioniert. Kp_{763} 219—222°, D_{19} 0,8521; D_{188} 0,7396; $[\alpha]_D^{19} = +16^\circ 62'$; $[\alpha]_D^{188} = +12^\circ 6'$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 592—98. 20/5.; Journ. de Chim. physique 6. 584—91. Warschau. Lab. d. Polyt.) LUTZ.

R. F. Weinland und F. Reischle, Über Hydrofluoride einiger, zum Teil sehr schwacher, organischer Basen. Da Flußsäure mit so schwachen Basen wie Säureaniliden gut kristallisierte, zum Teil sehr saure Hydrofluoride zu bilden vermag (vgl. WEINLAND und LEWKOWITZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 39; C. 1905. I. 1595), war es möglich, daß auch sehr schwach basische Verb., von denen bis jetzt keine Salze oder nur sehr unbeständige bekannt waren, sich mit HF zu Salzen vereinigen konnten. — Triphenylaminhydrofluorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HF}$, B. aus Triphenylamin + höchst konz., alkoh., rauchender HF oder aus der Lsg. der Base in HF + A.; hellgrün gefärbtes Pulver; hält sich in einem Gläschen verschlossen längere Zeit, über H_2SO_4 mehrere Tage; über Natronkalk verliert es HF, wobei das Pulver hellgrau wird; beim Übergießen mit W. zerfällt es in Triphenylamin und HF. Triphenylamin ist unl. in wss. HF, wl. in A., reichlich in alkoh., ca. 33%ig. HF, scheidet sich aber daraus als solches ab. — Diphenylamindihydrofluorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, 2HF, B. aus Diphenylamin + 40%ig. wss. HF auf dem Wasserbade u. Abkühlen in einer Eis-Kochsalzmischung; kleine, farblose, schuppenförmige Krystalle; an der Luft, sowie über H_2SO_4 völlig beständig. — Diphenylamintrihydrofluorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, 3HF, B. durch Abkühlen der Lsg. von Diphenylamin in stark alkoh. HF, worin es ll. ist, als farblose Blättchen, die über Natronkalk und H_2SO_4 keinen HF verlieren oder aus einer Lsg. in mit HF gesättigtem Eg. in Form von Krystallnadeln. — Azobenzolhydrofluorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\cdot\text{HF}$, B. beim Abkühlen einer Lsg. von Azobenzol in höchst konz. alkoh. HF durch eine Eis-Kochsalzmischung; lange, orangerote, glänzende Nadeln; verlieren, aus der Mutterlauge auf Filtrierpapier gebracht, rasch ihren Glanz, indem sie oberflächlich verwittern; sind so über H_2SO_4 ziemlich be-

ständig; durch W. werden sie sogleich vollkommen zers. — *Dimethylpyronhydrofluorid*, $C_7H_5O_2, 3HF, 0.5H_2O$. Dimethylpyron ist in wss. HF ll. unter gelinder Erwärmung; beim Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 erhält man obiges Salz, farblose, große, parallel aggregierte Prismen. Beim Verdunsten der Lsg. des Dimethylpyrons in starker, alkoh. HF über H_2SO_4 erhält man zuerst eine Abscheidung des prismatischen Salzes, darauf erscheinen Blättchen des *Dimethylpyronhydrofluorids*, $C_7H_5O_2, 3.5HF, 0.5H_2O$. Beide Salze sind über Natronkalk und H_2SO_4 ganz beständig. Auch bei dieser Base tritt also die Neigung des HF, sehr saure Salze zu bilden, deutlich hervor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3671—74. 7/11. [17/10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Fritz Ullmann und Reiner Dahmen, *Über Diphenylaminderivate*. Die *p-Nitrodiphenylamin-o-sulfosäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO_3H$, geht beim Erwärmen mit Mineralsäuren in das *p-Nitrodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, über. Die Sulfosäure wird aus *p*-chlornitrobenzolsulfosaurem Na und Anilin in Ggw. von Glycerin gewonnen. Das Anilin kann durch *o*- und *p*-Toluidin, sowie die Phenylendiamine ersetzt werden. Auch aus den so erhaltenen Nitrodiphenylaminsulfosäuren, sowie aus den entsprechenden Aminoverbb. läßt sich die Sulfogruppe nach analogem Verf. abspalten. — 4-Nitro-4'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure gibt neben 4-Nitro-4'-aminodiphenylamin das *p*-Nitrilanilin, die isomere S. aus *o*-Phenylendiamin neben dem 4-Nitro-2'-aminodiphenylamin die 4-Nitrophenol-2-sulfosäure als Hauptprod. — Durch Erhitzen von *p-nitrochlorbenzolsulfosaurem* Na mit Glycerin, $CaCO_3$, u. Anilin auf 180—185° wird das 4 nitrodiphenylamin-2-sulfosaure Na erhalten. — Beim Erwärmen des Na-Salzes mit HCl (D. 1,12) auf dem Wasserbade oder schneller beim Kochen des Salzes mit HCl oder 50%ig. H_2SO_4 entsteht das *p-Nitrodiphenylamin*. — Die Reduktion der Nitroverb. wird zweckmäßiger als durch Zinkstaub und Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1401) durch Eintragen von Zinkstaub in eine Lsg. in 50%ig. A., der etwas Salmiak enthält, ausgeführt, und das erhaltene *p-Aminodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, durch Einfiltrieren in 50%ig. H_2SO_4 als Sulfat isoliert. — Durch Reduktion der Nitrodiphenylaminsulfosäure mit Fe u. HCl oder mit Zinkstaub erhält man die 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2(NH_2) \cdot (SO_3H)$, welche entgegen den Angaben von P. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3800; C. 92. 1. 163) in h. W. wl. ist und daraus in Nadeln krystallisiert. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ einen blauschwarzen Nd. — Kocht man die Aminosulfosäure 10 Stdn. mit HCl und etwas $SnCl_2$, so geht sie in das *p-Aminodiphenylamin* über.

Bei 13-stdg. Erhitzen von *p-nitrochlorbenzolsulfosaurem* Na mit *o*-Toluidin, $CaCO_3$ und Glycerin auf 190° entsteht das *p-nitrophenyltolylaminsulfosaure* Na, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO_3Na$; gelbe Nadeln aus A., l. in W. und Essigsäure, wl. in Aceton. — Aus dem Na-Salz wird durch 6-stdg. Erwärmen mit HCl auf dem Wasserbade das 4-Nitrophenyl-2'-tolylamin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, erhalten; dunkelgelbe Blättchen aus Bzl.-Lg., F. 115°; l. in A., Bzl., Aceton, wl. in Ä., kaum l. in Lg. — Durch Reduktion der Nitroverb. mit Zinkstaub in der oben angegebenen Weise erhält man das Sulfat des 4-Aminophenyl-2'-tolylamins. Die aus dem Sulfat gewonnene Base, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, krystallisiert aus Lg. in Blättchen vom F. 58,5°; sl. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg.; kaum l. in W. — $(C_{13}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$. Nadeln, l. in sd. W., A. und Essigsäure; färbt sich an der Luft rot. — Das Amin kann auch aus der entsprechenden Sulfosäure durch Kochen mit HCl und $SnCl_2$ gewonnen werden. — Die 4-Aminophenyl-2'-tolylamin-2-sulfosäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot SO_3H$, entsteht aus der entsprechenden Nitrosulfosäure durch Reduktion mit Zinkstaub; Nadeln, wl. in sd. W. und A.; färbt sich beim Liegen grau.

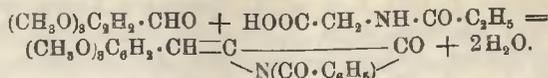
Beim Kochen von chlornitrobenzolsulfosaurem Na mit *p*-Toluidin, $CaCO_3$ und W. wird das 4-nitrophenyl-4'-tolyl-2-sulfosaure Na, $C_{13}H_{11}O_2N_2S \cdot Na$, erhalten. Orange-

rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz, aus W., l. in A. und Essigsäure, wl. in Aceton. — *4-Nitrophenyl-4'-tolylamin*, $C_{18}H_{15}O_2N_2$. Gelbe, lanzettförmige Nadeln, die stahlblau irisieren; F. 136°, ll. in sd. A., Essigsäure, Aceton, wl. in Ä. u. Bzl. — *4'-Aminophenyl-4'-tolylamin*, $C_{18}H_{14}N_2$, aus der obigen Verb. durch Zinkstaub oder der entsprechenden Aminosulfosäure durch HCl gewonnen. Blättchen aus Bzl. Lg.; F. 119°; l. in A., Eg. — *4-Aminophenyl-4'-tolylamin-2-sulfosäure*, $C_{18}H_{14}O_2N_2S$. Nadeln; wl. in W., leichter l. in A.; färbt sich beim Aufbewahren bläulich. — $C_{18}H_{14}O_2N_2S \cdot Na$. Wl. Blättchen; färbt sich allmählich rötlich. — Die Kondensation des chlornitrobenzolsulfosauren Na mit den drei Phenylendiaminen vollzieht sich beim Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten in wss. Lsg. — *4-Nitro-4'aminodiphenylamin-2-sulfosäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$, aus p-Phenylendiamin dargestellt. Gelbbraune Nadeln; wl. in A.; ll. in Alkalien mit gelber Farbe. — Beim Erwärmen der Sulfosäure mit 68%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird neben p-Nitranilin das *4-Nitro-4'-aminodiphenylamin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, erhalten; rotbraune Nadeln aus verd. A.; F. 207°; l. in A. und Aceton, wl. in Bzl. und Ä., unl. in Lg. — $C_{12}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$. Dunkle Nadeln, l. in h. W. mit gelber Farbe. — Bei Anwendung einer stärkeren H_2SO_4 (80–85%) zur Abspaltung der Sulfogruppe entsteht nur p-Nitranilin. — *4-Nitro-3'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure*, aus m-Phenylendiamin gewonnen. Braungelbe Nadeln, swl. in A. u. W., sonst unl. — *4-Nitro-3'-aminodiphenylamin*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$; aus der Sulfosäure durch 70%ig. H_2SO_4 ; braungelbe, messingglänzende Blättchen aus verd. A.; F. 156°; ll. in A. und Aceton mit gelber Farbe, wl. in Bzl., unl. in Lg. — $C_{12}H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$. Dunkelgelbe Nadeln mit blauem Oberflächenglanz; l. in h. W. mit gelber Farbe. *4-Nitro-2'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure*, $C_{12}H_{11}O_2N_3S$, aus o-Phenylendiamin dargestellt. Gelbe Nadeln aus W., l. in sd. W., wl. in A., unl. in Bzl., Ä., Lg. — Beim Erwärmen mit 70%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit HCl gibt die Sulfosäure neben geringen Mengen des von NIETZKI und BAUR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2977; C. 96. I. 160) beschriebenen *4-Nitro-2'-aminodiphenylamins* die *p-Nitrophenol-o-sulfosäure*. — $C_6H_4O_6NS \cdot NH_4$. Gelbe Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3744–55. 7/11. [29/10.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

K. Kling, *Über die o-, m- und p-Tolyläthylalkohole*. Dieselben erhielt Vf. mittels energischer, elektrolytischer Reduktion der entsprechenden drei isomeren Tolylessigsäuren. — *o-Tolyläthylalkohol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (1 : 2), farblose, ölige Fl., Kp. 243–243,5° (korr.), von angenehmem, an seine Homologe erinnerndem Geruch; ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Lg., Bzl., Toluol, unl. in W.; D.²⁰ 1,0159; n = 1,5214; Mol.-Refr. 69,85 (theor. 70,6). — *m-Tolyläthylalkohol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (1 : 3), farblose, ölige Fl., Kp. 242,5–243° (korr.), Geruch und Löslichkeit wie die o-Verb.; D.²⁴ 1,0127; n = 1,5231; Mol.-Refr. 70,23 (theor. 70,6). — *p-Tolyläthylalkohol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (1 : 4) (vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 448; C. 1908. I. 951), ölige, farblose Fl.; Kp. 244,5–245° (korr.); Geruch wie die Isomeren; l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unl. in W.; D.²⁰ 1,0177; n = 1,5271; Mol.-Refr. 70,49 (theor. 70,6). (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 632–33. Juli. [6/7.*] Lemberg. Chem. Univ.-Lab. von BR. RADZISZEWSKI.) BUSCH.

F. Mauthner, *Die Synthese der Trimethylhomogallussäure (Methyliridinsäure)*. Derivate der Homogallussäure, $(HO)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, sind mehrfach durch oxydativen Abbau von Pflanzenprodd. erhalten worden, so kürzlich von SEMMLER (S. 63. 169) die Trimethylätherhomogallussäure aus dem Elemicin. — Wird der *Trimethylgallusaldehyd* (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 920; C. 1908. I. 1623) mit

Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stdn. erwärmt, so entsteht *3,4,5-Trimethoxy- α -benzoyliminozimtsäureanhydrid*:



Gelbe Nadeln aus viel Lg.; F. 165—166°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in PAe.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotgelb. — Spaltet sich bei kurzem Erwärmen mit verd. Alkali glatt in NH_3 , *3,4,5-Trimethoxyphenylbrenztraubensäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, u. Benzoesäure, die man durch Sublimieren auf dem Wasserbade aus dem Prod. entfernt. Die Ketonsäure scheidet sich aus Bzl. + Lg. in Nadeln vom F. 167 bis 168° ab; ll. in A., Bzl., unl. in Lg., PAe. — *Oxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 155—156°; ll. in A., Bzl., fast unl. in Lg. — Mit o-Phenylendiamin kondensiert sich die Trimethoxyphenylbrenztraubensäure zum α -Trimethoxyphenyl β -chinocalon der nebenstehenden Formel; Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 196—197°; ll. in A., Eg., Bzl.; unl. in Lg., PAe. — Durch Behandeln ihrer alkal. Lsg. mit H_2O_2 (Verf. von HOLLEMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 169; C. 1904. II. 194) läßt sich die Carbonylgruppe der Ketonsäure glatt herausoxydieren, und es entsteht *Trimethylhomogallussäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die nach dem Umlösen aus Bzl. + Lg. bei 119—120° schm. und sich mit der „*Methyliridinsäure*“ identisch erwies, die DE LAIRE und TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2018) aus der Dimethylätherhomogallussäure dargestellt haben; letztere S. nannten sie „*Iridiosäure*“, da sie bei der Spaltung des Iridins, des Glykosids der Veilchenwurzel, auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3662—65. 7/11. [14/10] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Henry L. Wheeler und Samuel H. Clapp, *Untersuchungen über Halogenaminosäuren: 3,5-Dibromphenylalanin*. 4. Mitteilung. (3. Mitteilung siehe Amer. Chem. Journ. 38. 356; C. 1907. II. 1619.) Das Studium der *Halogensubstitutionsprodd. des Phenylalanins* wurde in der Absicht aufgenommen, durch die Kenntnis der Eigenschaften dieser Halogenderivate, Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage nach der Stellung der Halogene in den Proteinsubstanzen zu gewinnen. Zuerst wurde die 3,5-Dibromverb. dargestellt, weil angenommen wurde, daß diese Verb. vielleicht zur Aufklärung der Struktur der Halogenotyrosine benutzt werden könnte.

3,5-Dibrombenzylbromid entsteht bei der Einw. von Br auf 3,5-Dibromtoluol bei 170—180°. Wirkt dieses Bromid auf das Na-Salz des Phthalimidomalonesters ein, so entsteht *3,5-Dibrombenzylphthalimidomalonester*, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (I), und aus diesem beim Erwärmen mit Alkali und Ansäuern die *substituierte Malonsäure*, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ (II). Letztere spaltet leicht CO_2 ab und gibt das *Phthalaminsäurederivat*, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ (III), aus dem beim Kochen mit konz. HCl die Phthalylgruppe abgespalten wird. Aus dem Reaktionsprod., einem Gemisch aus Phthalsäure und Dibromphenylalaninhydrochlorid wird das freie *3,5-Dibromphenylalanin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (IV), durch NH_3 isoliert.

Experimentelles. *3,5-Dibrombenzylbromid*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, Prismen oder verfilzte, lange Nadeln (aus 95%igem A.), F. 95—96°, Kp_{10} 173°, Kp_{15} 169°, scheint mit Alkoholdämpfen etwas flüchtig zu sein, greift die Augen stark an, wl. in k. A. — *3,5-Dibrombenzylphthalimidomalonsäureäthylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NBr}_2$ (I), entsteht aus Natriumphthalimidomalonester (vergl. SÖRENSEN, Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Karlsberg 6. 1; C. 1903. II. 33) bei 14-stdg. Erhitzen

mit der äquimolekularen Menge Dibrombenzylbromid auf 140—150°. Gedrungene Prismen oder Platten (aus A.), F. 144—145°, ll. in h., wl. in k. A., unl. in W. — *3,5-Dibrombenzylphthalaminmalonsäure*, $C_{18}H_{16}O_7NBr_2$ (II.), prismatische Krystalle, die bei ca. 110° CO_2 abzuspalten beginnen. Sie besitzen, weil sie so leicht CO_2 abspalten, keinen bestimmten F. u. können nicht umkrystallisiert werden. Säuert man das zuerst entstehende Na-Salz der Phthalaminsäure ohne Kühlung mit HCl an, so erhält man fast quantitativ *3,5-Dibrombenzylphthalaminessigsäure*, $C_{17}H_{15}O_8NBr_2$ (III.), Krusten kleiner Prismen (aus mit W. bis zur Trübung versetztem A.), F. ca. 174° unter starkem Aufbrausen, ll. in A., fast unl. in k. W. — *3,5-Dibromphenylalanin (3,5-Dibromphenylaminopropionsäure)*, $C_9H_9O_3NBr_2$ (IV.), lange, haarförmige Nadeln, die eine sehr voluminöse M. bilden (aus W.), F. bei langsamen Erhitzen ca. 233—234° unter Zers. Der Zersetzungspunkt schwankt stark, je nach der Art des Erhitzens; l. in ca. 125 Tln. W. bei 100°, wl. in k. W., swl. in A. Die wss. Lsg. schmeckt süß u. adstringierend. Wird bei 6-stdg. Erhitzen mit HCl (D. 1,19) auf 130° kaum zers., dagegen wird beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ leicht Br abgespalten. Hydrochlorid, $C_9H_9O_3NBr_2 \cdot HCl$, gedrungene Prismen, F. ca. 254° unter Aufbrausen. Wird, wie das Hydrochlorid des Dijodtyrosins durch W. dissoziiert. Ba-Salz, $C_{18}H_{16}O_4N_4Br_4Ba \cdot 3H_2O$ (durch $BaCl_2$ aus der Lsg. der S. in NH_3 gefällt), Krusten dünner Platten, ll. in sd., wl. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit CO_2 keinen Nd. Ag-Salz, mkr. Krystalle, die beim Trocknen bei 80° vollkommen weiß bleiben. Cu-Salz, $C_{18}H_{16}O_4N_4Br_4Cu \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, hellblaue Säulen oder unregelmäßige Platten, fast unl. in sd. W. — *3,5-Dibromphenylalaninäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2NBr_2$, entsteht, wenn man in eine Suspension des fein gepulverten Alanins in absol. A. HCl, ohne zu kühlen, bis zur Sättigung einleitet, den A. unter vermindertem Druck verdampft, die Operation wiederholt, nach erneutem Verdampfen des A. den Rückstand in k. W. aufnimmt mit 33%iger NaOH versetzt u. die mit Kältemischung gekühlte Lsg. mit Ä. ausschüttelt. Kp.₃₄ 234—237° unter sehr geringer Zers. Sehr dickes Öl, das einen schwachen, aber eigenartigen Amingeruch besitzt, swl. in W. Pikrat, $C_{11}H_{15}O_2NBr_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, unregelmäßige, große Prismen (aus W.), F. 181—182°, l. in sd., swl. in k. W. Hydrochlorid, $C_{11}H_{15}O_2NBr_2 \cdot HCl$, nadelförmige Prismen (aus A. + Ä.), F. 186—187°, sil. in A. — *Di-3,5-dibrombenzylmalonsäureäthylester*, $C_{21}H_{20}O_4Br_4 = (Br_2C_6H_3CH_2)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, ist das Hauptprod. der Rk., wenn 3,5-Dibrombenzylbromid auf die äquimolekulare Menge Natriummalonester in alkoh. Lsg. einwirkt. (Ein entsprechender Reaktionsverlauf ist von LELLMANN und SCHLEICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 434, bei der Einw. von o- u. p-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonester beobachtet worden.) Nadelförmige Prismen (aus A.), F. 99°, unl. in W. und verd. Alkali. — *3,5-Dibrombenzylphthalimid*, $C_{15}H_9O_2NBr_2 = Br_2C_6H_3 \cdot CH_2N(CO)_2C_6H_4$, entsteht, wenn man Dibrombenzylbromid mit der äquimolekularen Menge Phthalimidkalium kurze Zeit auf 140° erhitzt. Prismen (aus A.), F. 185°. (Amer. Chem. Journ. 40, 337—48, Okt. [Mai.] New-Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

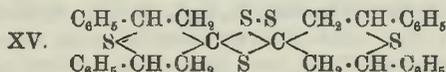
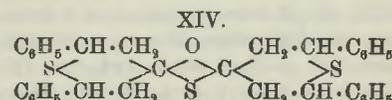
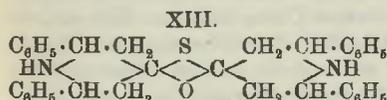
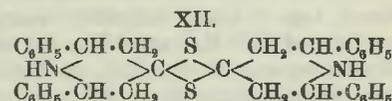
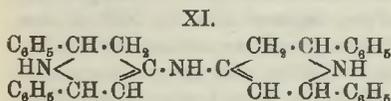
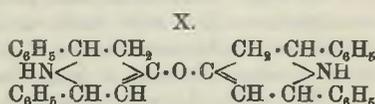
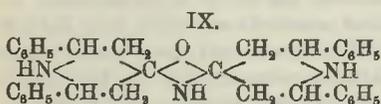
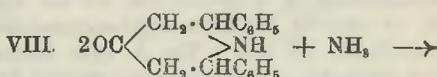
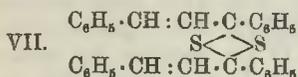
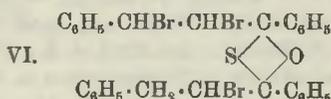
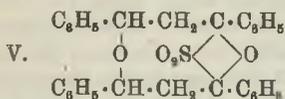
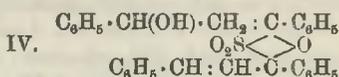
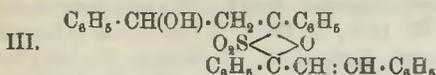
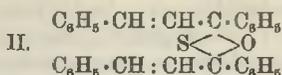
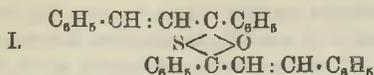
P. Golubew, Über die Einwirkung von Piperidin auf das Nitrosochlorid des l-Pinens. Zur Identifizierung des Pinens dient das Nitrosochlorid und die Verb. desselben mit Piperidin (vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle II, 256). Vf. zeigt, daß beim l-Pinen die zweite Rk. in zwei Richtungen verläuft, ähnlich wie WALLACH (LIEBIGS Ann. 245, 251) es schon beim d-Pinen beobachtet hatte. — Aus dem Öl der sibirischen Fichte wurde die Fraktion vom Kp. 155—156° (D. 0,8695; $[\alpha]_D^{21} = -44^{\circ}6'$) isoliert und diese mit konz. HCl, Amylnitrit und 96%ig. Essigsäure bei 0° in das Nitrosochlorid verwandelt, F. 103—104° aus Chlf.-Methylalkohol; gibt mit Piperidin zwei Verb.: das Pinennitropiperidid, $C_{10}H_{16}NO \cdot NC_6H_{10}$, u. das Nitroso-pinen, $C_{10}H_{15}NO$.

Man mischt gleiche Teile Nitroschlorid (10 g) und Piperidin mit 30 ccm A., kocht auf und fällt mit W. Das Prod. fällt anfangs ölig aus, wird aber bald fest. Zur Reinigung löst man es in Eg., gibt so viel W. zu, bis noch ein krystallinischer Nd. ausfällt (Nitrosopinen). Das Filtrat wird mit NH_3 versetzt u. das ausgefallene *l*-Pinennitrolpiperidid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}\cdot\text{NC}_6\text{H}_{10}$, aus Ä. umkrystallisiert. F. 118—119°, Ausbeute 54,9%. Die oben erhaltene, krystallinische Verb., das *l*-Nitrosopinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}$, wird aus Ä. umkrystallisiert. F. 134—135°, Ausbeute 35,5%. Aus französischem Terpentingöl war die Ausbeute 39,8%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1015 bis 1018. 16/9. [28/5.] Pharmazeut. Lab. d. Militär-Akademie.) LUTZ.

Emil Fromm, Über Thioderivate der Ketone. VI. Mitteilung (V. vgl. Duplobenzalthioacetone, FROMM, HÖLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2978; C. 1907. II. 792.) Im Einklang mit den Anschauungen der Stereochemie ist vom Trithioformaldehyd nur eine Modifikation, sind von den anderen untersuchten Aldehyden zwei tripolymere Thioverbb. erhalten worden, ebenso liefert Aceton nur ein einziges Trithioacetone, Ketone mit zwei verschiedenen Radikalen $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{E}'$ sollen zwei isomere Thioderivate liefern. Während die bisherigen Verss., die beiden Isomeren aufzufinden, mißglückt sind, liefert Benzalacetophenone mit Schwefelammonium zwei stereoisomere Stoffe (vgl. I. und II.), welche zwar nicht vollständig, aber halb geschwefelte Thioketone vorstellen. Diese sind im Gegensatz zu Duplobenzalthioacetone nicht additionsfähig. Ein ganz geschwefeltes Produkt entsteht aus Benzalacetophenone und H_2S und HCl , es ist aber frei von HCl und auch nicht fähig Mineralsäuren zu addieren. Es liegt da wohl ein Unterschied in der Konstitution dieser Prodd. und des Duplobenzalthioacetons vor. — Aus Dibenzalacetone u. H_2S entstehen in ammoniakalischer Lsg. N-haltige und N freie Prodd. Estere addieren infolge ihres N-Gehaltes SS., sind aber keine Analoge des Duplobenzalthioacetons. Auch die N-freien Prodd. sind ihm nicht analog, sie sind reicher an S und nicht additionsfähig. Bei der Entstehung dieser Körper dürften die vorhandenen Additionsfähigkeiten zur Aufnahme von H_2S verbraucht worden sein.

Abkömmlinge des Benzalacetophenons; gemeinsam mit W. Lambrecht. H_2S wirkt auf Benzalacetophenone ohne Kondensationsmittel nicht ein. Leitet man in die alkoh. Lsg. des Benzalacetophenons zuerst H_2S bis zur Sättigung, dann unter Kühlung viel überschüssiges NH_3 und läßt über Nacht in der Kälte stehen, so gewinnt man β -Duplobenzalacetophenonemonosulfid, $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{OS}$ (I); weißer, amorpher Körper (aus Chlf. + A.), F. 181°; enthält die Struktur des Benzalacetophenons unverändert, denn es gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eg. Triphenylpyrazolin, $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{N}_2$, bei der trockenen Dest. Zers. in Benzalacetophenone selbst und S-haltige Prodd., beim Kochen mit Zn-Staub u. Eg. ZnS u. überdestillierendes Benzylacetophenone, orangefarbige Blätter (aus A.), F. 72°. — Leitet man in die alkoh. Benzalacetophenone Lsg. zuerst NH_3 bis zur Sättigung, dann unter Kühlung H_2S , so entsteht das isomere α -Duplobenzalacetophenonemonosulfid, $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{OS}$; amorph, F. 96° (aus Bzl. oder Chlf. + A.); zeigt dieselben Rkk. mit Phenylhydrazin, Zinkstaub und Eg.; geht in Chlf.-Lsg. mit Jod in Chlf. bei raschem Verdunsten der Lsg. in der Wärme in die β -Verb. über, ist deshalb nach den Erfahrungen bei den Trithioaldehyden die *cis*-Verb. (II). — Beide Monosulfide lassen sich in Chlf.-Lsg. mit Permanganat und verd. H_2SO_4 unter Kühlung leicht zu wahrscheinlich stereoisomeren Verbb. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$ oxydieren; das Oxydationsprod. des β -Monosulfids bildet weiße Prismen (aus wenig Chlf. + A.) vom F. 216°; das Oxydationsprod. des α -Monosulfids bildet Nadeln (aus wenig Chlf. + A.) vom F. 198° und geht mit Jod in das Oxydationsprod. der β -Verb. über. Diese Verbb. sind gegen Phenylhydrazin, Benzoylchlorid und NaOH , Eg. und gasförmige HCl in der Kälte beständig, werden aber durch kochende, alkoh. NaOH zerstört. Das beständige Oxydationsprod. wird mit Essig-

säureanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat aufgespalten zu Benzalacetophenon, ein Beweis dafür, daß auch in den Oxydationsprodd. die Struktur des Ausgangsmaterials erhalten geblieben ist. Es kommt ihnen eher die Formel III. und IV. als etwa V. zu.



Beide Monosulfide liefern, wie vorauszusehen, mit Br die gleichen Stoffe. Vereinigt man Chlf.-Lsgg. eines Monosulfids mit Br und gibt sogleich A. zu, so wird die Lsg. sofort entfärbt und der S eliminiert, es entsteht β -Brom-1,3-diphenylpropanal oder β -Brom- ω -benzylacetophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OBr} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; läßt man den A. fort, so geschieht die Entfärbung langsamer u. unter Entw. von HBr, und es entsteht ein Tribromduplobenzylacetophenonmonosulfid (?), $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Br}_3\text{S}$ (VI.); gelb, F. 147° (aus Chlf. + A.). — Läßt man die Lsgg. von β -Duplobenzylacetophenonmonosulfid und von Jod in Chlf. langsam verdunsten, so wird statt Jod O aufgenommen u. es entsteht eine Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{S}$, welche sich auch bei längerer Einw. von überschüssigem Jod auf das α -Monosulfid bildet; mkr., spitzige Nadeln (aus A.), F. 191°; wl. in A., ll. in Ä., Chlf. und Bzl.; hat keine mit Benzoylchlorid nachweisbaren OH-Gruppen. — Leitet man in eine alkoh. Lsg. des Benzalacetophenons unter Eiskühlung zuerst HCl-Gas, dann überschüssigen H_2S ein, so bildet sich eine Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{S}_4$ (VII. ?), Krystalle (aus A.), F. 191°; gibt mit Phenylhydrazin H_2S und Triphenylpyrazolin.

Abkömmlinge des Dibenzalacetons; gemeinsam mit James L. Mc Kee. Leitet man in eine Suspension von fein pulverisiertem Dibenzalacetone in A. NH_3 , gibt wieder Keton zu, leitet NH_3 ein und wiederholt diese Operationen mehrmals, so löst sich das in A. wl. Dibenzalacetone zu einer konz. Lsg., aus welcher beim

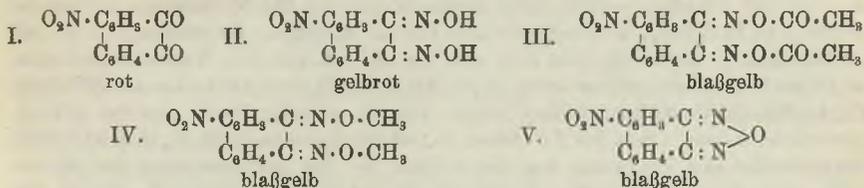
Eingießen in W. *Duplodibenzalacetonoxytriamin*, $C_{94}H_{95}ON_3$ (IX), ausfällt; amorph, gelbbraun (aus Bzl. + Lg.), Z.-P. 97°; ll. in A., Ä. und Chlf.; gibt einen lose gebundenen Ammoniakrest beim Kochen mit Alkalien oder beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. ab. Im letzteren Falle entsteht ein braunes, amorphes, wl. Hydrochlorid, $C_{94}H_{94}ON_2Cl_2$, das sich bei 185° zers. und mit NH_3 in äth.-wss. Suspension in *Duplodibenzalacetonoxydiamin*, $C_{94}H_{93}ON_2$ (X.) zerlegt wird; rotbraunes, amorphes Pulver, zers. sich bei 137°, beständig gegen kochende NaOH. Die von RÜHEMANN u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London 85. 1170; C. 1904 II. 1215) aus Dibenzalacetone und alkoh. NH_3 erhaltene, in A. wl. Verb. $C_{94}H_{95}N_3$ (Nadeln, F. 158°) hat vielleicht die analoge Formel XI. — Erhitzt man die alkoh. Lsgg. von Dibenzalacetone und Anilin 4 Tage lang unter Rückfluß, so entsteht *Dibenzalacetoneanilin*, $C_{93}H_{91}ON$, Krystalle (aus Chlf. + Ä.), F. 141°; zerfällt beim Trocknen bei erhöhter Temp. allmählich in Dibenzalacetone u. Anilin. — Leitet man in eine Suspension von Dibenzalacetone in A. zuerst NH_3 bis zur klaren Lsg., dann unter guter Kühlung H_2S , so entsteht *Duplodibenzalithioacetondiamin*, $C_{94}H_{94}N_2S_2$ (XII.); gelblichweißer, empfindlicher Nd. (aus 3 Tln. Ä. beim Einfließen in 15 Tln. eiskalten A.); verliert leicht Schwefel, besonders beim öfteren Umlösen aus Ä. + A. oder durch die Feuchtigkeit der Luft oder durch verd. HCl und nimmt O auf (H_2S , resp. H_2O) zu *Duplodibenzaloxithioacetondiamin*, $C_{94}H_{94}ON_2S$ (XIII.); entsteht leichter und reiner, wenn man rohes Thioketone in Ä. mit verd. HCl in das salzsaure Salz ($C_{94}H_{96}ON_2Cl_2S$; wl. in W., unl. in Ä.) verwandelt und in dessen äth.-wss. Suspension NH_3 bis zur klaren Lsg. einleitet; hellgelbes, amorphes Pulver; beginnt sich bei 103° zu zers., verliert bei 119° H_2S und NH_3 ; hat sich wohl aus primär entstehendem Duplodibenzalacetonoxytriamin (IX.) mit H_2S gebildet. — Leitet man in eine Suspension von Dibenzalacetone in A. H_2S bis zur Sättigung, gibt dann 1 cem starkes alkoh. NH_3 (zur Kondensation) zu und leitet einen großen Überschuß von H_2S ein, so entsteht *Duplodibenzalacetonoxytrisulfid*, $C_{94}H_{92}OS_3$ (XIV. ?); weißes, amorphes Pulver (aus Bzl. + Lg.), schm. zwischen 110 u. 127° unter Zers.; unl. in Alkalien; wird dessen Suspension in A. mit NH_3 -Gas gesättigt und tagelang H_2S durchgeleitet, so entsteht *Duplodibenzalacetonepentasulfid*, $C_{94}H_{92}S_5$ (XV. ?), farblose Nadeln (aus sd. Bzl. und A.), F. 201°; wird von h. Bleioxydnatronlsg. nicht angegriffen; wird beim Schütteln mit Permanganat, H_2SO_4 und etwas Bzl. oxydiert zu dem in Bzl. wl. *Duplodibenzalacetoneheptaoxytetrasulfid*, $C_{94}H_{92}O_7S_4$ (weiß, amorph; zers. sich bei 160–161°) und dem in Bzl. ll. *Duplodibenzalacetonehexaoxytetrasulfid*, $C_{94}H_{92}O_8S_4$; weiß, amorph (aus Bzl. + Lg.); zers. sich bei 130°. — Verbindung $C_{94}H_{94}O_2S_3 = 2C_{17}H_{14}O \cdot 3H_2S$; man leitet in eine Suspension von Dibenzalacetone in A. unter Kühlung HCl-Gas ein, bis sich das Keton unter B. des unbeständigen Additionsprod. gelöst hat und leitet in diese Lsg. H_2S ein; braun, amorph (aus Chlf. + A.), zers. sich bei 150°; ist vielleicht von höherem Mol.-Gew. — *Triplodibenzalacetone-tetrasulfid*, $C_{51}H_{50}S_4$; entsteht, wenn man in die Suspension des Dibenzalacetons in A. nur so lange HCl-Gas einleitet, bis das Additionsprod. sich zu bilden anfängt (Rotwerden der Suspension) und dann H_2S einleitet; F. 99–100° (aus Bzl. + Lg.).

Anhang. *Menthensulfid*, $C_{90}H_{94}S$; entsteht beim Einleiten von H_2S in eine 10%ig. mit HCl gesättigte alkoh. Mentholnlg.; addiert in Chlf.-Lsg. 2 Mol. Br und wird durch kochende alkoh. HCl in Menthol und H_2S zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3644–61. 7/11. [1/10.] Chem. Univ.-Lab. Abt. d. philos. Fakultät Freiburg i/B.)

BLOCH.

Julius Schmidt und Julius Söll, *Über 3-Nitrophenanthrenchinon und seine Abkömmlinge*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXIII. Mitteilung. (Letzte Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4560; C. 1908. I. 134.) 3-Nitrophenanthrenchinon (I.) (WERNER, SCHWABACHER, LIEBIGS Ann. 321. 337; C. 1902. II. 56;

SCHMIDT, KÄMPF. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3119; C. 1902. II. 2111) wird zweckmäßig aus 9,10-Diaminophenanthren und Acetylsalpetersäure gewonnen. Entgegen WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3084; C. 1904. II. 1055) bestätigen die Vff. bezüglich des F. des 3-Nitrophenanthrenchinons die Angaben von SCHMIDT und KÄMPF. — Den Zusammenhang zwischen *Konstitution und Körperfarbe*, der in ähnlicher Weise bei anderen Verbb. z. B. dem Phenanthrenchinondioxim studiert wurde, zeigt folgende Zusammenstellung des 3-Nitrophenanthrenchinons und seiner Derivate:



Bei der Einw. von PCl_5 gibt das 3-Nitrophenanthrenchinon das 3-Nitro-9-dichlor- u. -10-dichlorphenanthron, welche bei der Reduktion in die entsprechenden 3-Amino-9,10-chloroxyphenanthrene übergehen. Letztere geben bei der Nitrierung unter gelinden Bedingungen 3-Aminophenanthrenchinon, bei Verwendung kräftiger Nitrierungsmittel Nitroaminodiphenensäure. — Mit KOH liefert das 3-Nitrophenanthrenchinon 3-Nitrodiphenylenglykolsäure und 3-Nitrofluorenon.

Zur Darst. des salzsauren 9,10-Diaminophenanthrens wird Phenanthrenchinon mit Hydroxylaminchlorhydrat und BaCO_3 in sd. alkoh. Lsg. umgesetzt, die Lsg. bis zur beginnenden Krystallisation eingengt und heiß mit SnCl_2 und konz. HCl versetzt. Kocht man das salzsaure Salz mit Acetanhydrid und Eg. in Ggw. von Na-Acetat und Cu, so wird das Amin acetyliert, und das Acetylderivat geht vollständig in Lsg. Läßt man zu der erhaltenen sd. Lsg. HNO_3 (D. 1,35) hinzufießen, so erhält man das 3-Nitrophenanthrenchinon (I.), das nach dem Umkrystallisieren aus Eg. bei 268—270° schm. — *Monocimin*, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}:\text{NH}$; aus dem Nitroderivat und wss. oder alkoh. NH_3 . Grüne Krystallschuppen aus Bzl., zers. sich gegen 203°, ll. in Bzl., wl. in Chlf., Ä., A.; die konz. Lsg. wird in auffallendem Licht grün, in durchscheinendem rot gefärbt. Dissoziiert beim Kochen der alkoh. Lsg. teilweise; gibt ein rotes Hydrochlorid; liefert beim Kochen mit Eg. oder mit Acetanhydrid + Eg. 3-Nitrophenanthrenchinon. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Rote Krystalle; F. 254° unter Zers. — *Dioxim* (II.), aus 3-Nitrophenanthrenchinon, Hydroxylaminchlorhydrat und Witherit (in Stücken) in sd. A. Gelbrote Nadeln aus A., F. 200° unter Zers., wl. in A., leichter l. in Bzl. und CS_2 , l. in konz. H_2SO_4 mit roter in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe. — *Diacetylverbindung des Dioxims* (III.), aus dem Dioxim, Acetanhydrid und Eg. beim Einleiten von HCl. Blaßgelbe Tafeln, F. 183° unter Zers., ll. in Bzl., CS_2 , Chlf., wl. in A.; gibt beim Kochen mit A. das Dioxim und das 3-Nitrophenanthrofurazan. — Schüttelt man das Dioxim mit NaOH und Benzoylchlorid in Ggw. von Bzl., so erhält man das 3-Nitrophenanthrenchinondioximanthrid (3-Nitrophenanthrofurazan) (V.); schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 230—231°; wl. in A. und Bzl., leichter l. in CS_2 , sll. in Chlf. — Beim Schütteln des Dioxims mit Dimethylsulfat in stark alkal. Suspension entsteht der *Dimethyläther* (IV.), blaßgelbe Nadeln aus A., F. 190 bis 192°; wl. in A., ll. in CS_2 mit Bzl., sll. in Chlf.

Reduziert man das Dioxim in sd. alkoh. Lsg. mit SnCl_2 und HCl, zers. das Sn-Doppelsalz mit H_2S , so erhält man das *salzsaure Salz des 3,9,10-Triaminophenanthrens*. Dieses liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat das *Hexaacetylderivat* der Base, $\text{C}_{14}\text{H}_7[\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2]_3$; Krystalle aus A., F. 307°. — 3-Nitro-

diphenylenglykolsäure, $C_{12}H_7(NO_2)$: $C(OH) \cdot CO_2H$, Krystalle, F. 239—240°. — *3-Nitrofluorenon*. Gelbbraune Nadeln aus A., F. 209—210°; wl. in A. u. Ä., leichter l. in Bzl. u. CS_2 . — *Oxim*, $C_{13}H_9O_3N_2$. Gelbbraune Nadeln, F. 240°. — Bei der Einw. von PCl_5 auf das Nitrophenanthrenchinondioxim in Bzl. auf dem Wasserbade entstehen zwei stellungsisomere Verb., die als *3-Nitro-9 dichlor-*, bezw. *-10-dichlorphenanthrone* aufzufassen sind. Da die Stellung der Cl-Atome nicht ermittelt ist, werden sie als α - und β -Verb. bezeichnet. Die α -Verb., $C_{14}H_7O(NO_2) \cdot Cl_2$, welche sich aus der Bzl.-Lsg. zunächst ausscheidet, wird aus trockenem Bzl. in hellgelben Tafeln vom F. 191—192° erhalten. — Die durch Konzentrieren der Bzl.-Mutterlauge gewonnene β -Verb., $C_{14}H_7O_2NCl_2$, scheidet sich aus Bzl. in hellgelben Krystallen vom F. 143 bis 145° aus. — Durch Sn und HCl wird die α -Verb. auf dem Wasserbade zu dem α -Amino-9,10-chloroxyphenanthren, $C_{14}H_7(NH_2)(OH) \cdot Cl$, reduziert, das als *HCl-Salz*, $C_{14}H_9ONCl \cdot HCl$ (Nadeln) isoliert wird. Das in gleicher Weise aus der β -Verb. gewonnene salzsaure Salz des β -3-Amino-9,10-chloroxyphenanthrens, $C_{14}H_{10}ONCl \cdot HCl$, unterscheidet sich nur wenig von der α -Verb. — Bei der Nitrierung der Aminoverb. wird kein einheitliches Reaktionsprod. erhalten. Vorwiegend scheint das 3-Aminophenanthrenchinon zu entstehen, welches weitere tiefgreifende Veränderungen erfährt. — Bei der Reduktion des 3-Nitrophenanthrenchinons mit Sn + HCl auf dem Wasserbade entsteht das von WERNER beschriebene 3-Aminophenanthrenchinon, $C_{14}H_7O_2 \cdot NH_2$. — *Monoxim*, $C_{14}H_7O(:NOH) \cdot NH_2$. Rotbraune Prismen, F. 147° unter Zers. — Das 3-Aminophenanthrenchinon wird bei der Behandlung mit HNO_3 unter gelinden Bedingungen nicht angegriffen. Kocht man es dagegen mit einem Gemisch von Acetanhydrid u. Eg. und fügt zu der Lsg. HNO_3 (D. 1,35), so erhält man die 3-Aminodinitrodiphenssäure, $C_{14}H_9O_8N_3$; farblose Platten aus W., F. 200—201° unter Gasentw.; l. in W. und Alkalien mit gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3679—95. 7/11. [13/10.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharm. Chem. a. d. Techn. Hochschule.)

SCHEMIDT.

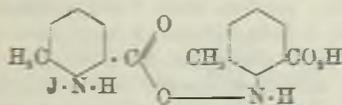
Julius Schmidt und Julius Söll, *Morpholchinon aus Phenanthren*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXIV. Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Ref.) Aus dem 3-Aminophenanthrenchinon erhält man über die Diazoverb. das 3-Oxyphenanthrenchinon. Dieses gibt bei der Nitrierung neben anderen Prodd. 3-Oxy-4-nitrophenanthrenchinon, welches schließlich über die Amino- und die Diazoverb. hinweg das 3,4-Dioxyphenanthrachinon (*Morpholchinon*) liefert, das auch neben anderen Oxychinonen aus den bei der Darst. des 3-Nitrophenanthrenchinons entstehenden Nebenprodd. gewonnen werden kann.

Entgegen den von WERNER und seinen Mitarbeitern gemachten Angaben entsteht bei der Diazotierung der Aminoverb. in schwefelsäurehaltigem W. keine klare Lsg.; die Verb. bleibt zum größten Teil unverändert oder wird in braune Körper (Oxydationsprodd.) übergeführt. Zur Darst. der obigen Oxyverb. verreibt man zweckmäßig die Aminoverb. mit rauch. HCl, diazotiert unter Eiskühlung mit einer konz. wss. Lsg. von $NaNO_2$ und erwärmt die verd. Diazoniumchloridlsg. auf dem Wasserbade. — Erhitzt man je 1 g 3-Oxyphenanthrenchinon mit 10 cem farbloser HNO_3 (D. 1,4) bis zur erfolgten Lsg. und gießt sofort in W., so erhält man einen Nd., aus dem sich durch Lösen in Natriumbicarbonat und Fällen mit HCl ein Gemenge von Nitroverb., in der Hauptsache zwei *Mononitroderivate des 3-Oxyphenanthrenchinons*, $C_{14}H_9O_2(OH) \cdot NO_2$, isolieren läßt. Von diesen ist das eine in A. und Eg. ll., das andere weniger l., und identisch mit der von WERNER beschriebenen Verb. vom F. 260—261°. Für die weitere Verarbeitung auf Morpholchinon ist dann das aus den Na-Salzen erhaltene Gemenge benutzt worden. — Verwendet man bei der Nitrierung mehr als 1 g Oxyphenanthrenchinon auf einmal und läßt die h. Reaktionsfl. vor dem Eingießen in W. einige Zeit stehen, so erhält man ein

Dinitro-3-oxypheanthrenchinon, das aus Eg. in gelben Nadelein vom F. 227—228° kristallisiert, stark saure Eigenschaften besitzt u. mit *o*-Phenylendiamin ein Phenanthrophenaxinderivat vom F. 249° gibt. — Zur Überführung in *Morpholchinon*, $C_{14}H_9O_4(OH)_2$, wird zunächst das oben erwähnte Gemisch der Mononitroverb. in rauch. HCl suspendiert und mit Sn reduziert. Die Sn-Salze werden mit H_2S zerlegt, die farblose Lsg., welche die Amino-oxhydrophenanthrenchinone enthält, wird eingedampft, wobei sie sich infolge Oxydation der Hydrochinone rot u. dann tiefdunkel färbt. Die restierenden dunkelgrünen salzsauren Salze der Amino-3-oxypheanthrenchinone werden in salzsaurer Suspension diazotiert und die verd. Lsg. der Diazoniumchloride verkocht. Da die entstehenden Dioxypheanthrenchinone zum Teil wasserl. sind, wird die erhaltene Lsg. eingedampft u. aus dem Rückstand durch Erhitzen mit Acetanhydrid das *Morpholchinon* in Form seiner Acetylverb. isoliert. Neben dieser entsteht bei der Acetylierung eine nicht näher untersuchte Verb. vom F. ca. 260°.

Der Vers., aus dem Gemisch, das beim Einengen der bei der Darst. des 3-Nitrophenanthrenchinon (s. vorstehendes Ref.) abfallenden Mutterlauge sich abscheidet, durch fraktionierte Extraktion mit A. zu gut charakterisierten Verb. zu gelangen, schlug fehl. — Extrahiert man aus dem obigen Gemisch durch A. zunächst das Phenanthrenchinon, schüttelt den ungel. bleibenden Anteil mit alkoh. NH_3 und kocht das Reaktionsprod. mit Bzl., so läßt sich in der Lsg. das Imin des 3-Nitrophenanthrenchinons nachweisen; Abkömmlinge anderer Nitroverb. lassen sich nicht isolieren. — Aus dem unverändert bleibenden Anteil des Rohprod., welches aus hochmolekularen Substanzen zu bestehen scheint, kann eine Verb. $C_{15}H_{13}ON_3$ gewonnen werden, die aus Bzl. in Nadeln vom F. 305—307° kristallisiert. — Aus dem durch Waschen mit Eg. und Trocknen von der HNO_3 befreiten Gemisch wird das *Morpholchinon* auf folgendem Wege gewonnen: Reduktion mit Sn + konz. HCl, Zerlegung der Sn-Salze durch H_2S , Eindampfen der erhaltenen Lsg., Oxydation der Aminohydrophenanthrenchinone in $NaHCO_3$ mittels Luftsauerstoff, Diazotierung der Aminophenanthrenchinone in HCl, Verkochen der Diazoniumsalzlg. und wiederholtes Umkristallisieren der Oxyverb. aus A. — Durch Auskochen der Oxyanthrachinone mit W. ließ sich in einem Falle ein *Trioxypheanthrenchinon*, $C_{14}H_9O_6$, in kurzen Prismen isolieren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3696—3703. 7/11. [13/10.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharm. Chem. an d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Richard Turnau, *Über die Einwirkung von Jodmethyl auf α, α' -substituierte Pyridincarbonsäuren*. (Vergl. Monatshefte f. Chemie 26. 537; C. 1905. II. 259.) Während Methyljodid bei der Einw. auf α - u. γ -Pyridinmonocarbonsäure basische Salze gibt u. bloß mit der β -Säure das normale, liefert nur die α -Säure ein basisches Hydrojodid, während die β - und γ -Säure das n. Salz geben. Es besteht also bezüglich der B. basischer, bezw. n. Salze bei Pyridincarbonsäuren keine Regelmäßigkeit. — *α, α' -Methylpicolinsäure*, dargestellt durch Oxydation von α, α' -Lutidin, kristallisiert aus Bal. mit $1H_2O$, F. 95°, wasserfrei (aus Bzl.) F. 129°. Wie die Picolinsäure liefert sie ein *basisches Hydrojodid*,



α, α' -Methylpicolinsäure entsteht ebenfalls das basische Hydrojodid. — Mit $AgCl$ liefert letzteres ein Gemisch von S. und *normalem Hydrochlorid*, $C_7H_9O_2NCl$; lange Nadeln (aus A.-Ä.), zers. sich bei 201°. — Mittels Thionylchlorid ist das *Chlorid der α, α' -Methylpicolinsäure*, $C_7H_9O_2NCl$, erhältlich; feine, weiße Nadeln (aus Thionyl-

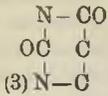
chlorid-Bzl.), schm. gegen 195° unter Zers. Wandelt sich beim Liegen an der Luft in das Hydrochlorid um.

Chinaldinsäure reagiert mit CH_3J bei 100° weder ohne Lösungsmittel, noch in CH_3OH . — Dipicolinsäure reagiert ohne Lösungsmittel mit CH_3J auch bei 100° nicht, in CH_3OH entsteht nahezu quantitativ der Dimethylester, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. — α -Phenyleinchroninsäure addiert unter den von CLAUS u. BÜTTNER, LIEBIGS Ann. 276. 282) beschriebenen Bedingungen kein Jodalkyl. — *Nicotinsäurehydrojodid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NJ}$, fast farblos, sehr unbeständig. Spaltet nach kurzem Stehen, sowie beim Umkrystallisieren aus A. oder Ä. Jod ab. — Zur Darst. des *Hydrojodids der Isonicotinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NJ}$, muß man in sehr verd. Lsg. arbeiten. Feine, gelbe Nadeln (aus A.-Ä.), bräunt sich gegen 180°, zers. sich über 200°. (Monatshfte f. Chemie 29. 845—52. 12/10. [9/7.]* Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) HÖHN.

J. Buraczewski und T. Koźniewski, *Jodderivate des Strychnins und Brucins*. Vff. haben bei der Einw. einer ziemlich konz. CS_2 -Jodlsg. auf die Lsgg. der Basen in h. 96%ig. A. einheitliche krystallinische Körper in fast quantitativer Ausbeute erhalten, die in einem Mol. Alkaloidbase je zwei Atome Jod enthalten; die Regenerierung der freien Base vollzieht sich rasch und leicht unter Einw. einer alkoh. KOH-, resp. NaOH-Lsg. — *Dijodstrychnin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}_2$ oder $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}_2$, kleine, schwere, scharlachrote Kryställchen, F. 196—197°, erleidet trocken bei 105° keinen Gewichtsverlust, fast unl. in W., wss. Alkalien und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — *Dijodbrucin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_3\text{J}_2$ oder $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_3\text{J}_2$, leichte, zimtfarbige, seidenglänzende Kryställchen, u. Mk. im durchgehenden Lichte gelbe Täfelchen, F. 222,5°; chemische Eigenschaften und Verhalten in Lösungsmitteln wie beim Dijodstrychnin; stabiler, gegen Einw. von Mineralsäuren, wss. Alkalien u. längeres Erwärmen bei 100° sehr widerstandsfähiger Körper; zieht, gepulvert u. getrocknet, begierig Feuchtigkeit an, die es im Wassertrockenschrank oder im Exsiccator über H_2SO_4 leicht wieder abgibt. — Beim andauernden Kochen von Dijodstrychnin mit A. erleidet es eine teilweise Zers., u. es scheidet sich die Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}_2$ aus; dunkle, rubinrote, harte Kryställchen, F. 253—254°; denselben F. zeigte das nach der Vorschreibung von JÖRGENSEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 2 434 u. [2] 3. 156. 186. [1870 u. 71]) durch Einw. einer Lsg. von J in KJ auf eine alkoh. wss. Lsg. von salzsaurem Strychnin erhaltene *Perjodid*. — Aus Dijodbrucin wurden auf dieselbe Weise rubinähnliche Krystalle, F. 251—252°, erhalten. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 644—49. Juli. [5/7.] Krakau.) BUSCH.

Treat B. Johnson und Samuel H. Clapp, *Untersuchungen über Pyrimidine: Die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Thymin, Uracil und Cytosin*. 34. Mitteilung. (Vgl. S. 1264.) Um weitere Daten zur Entscheidung der Frage nach der Art der Bindung der Pyrimidine in den *Nukleinsäuren* zu erhalten, haben Vff. das *Verhalten der Diazobenzolsulfosäure gegen Thymin, Uracil, Cytosin u. einige Alkyl-derivate* derselben geprüft. Es wurde gefunden, daß nicht nur *Thymin* (vgl. STEUDEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 489; C. 1904. II. 662) und *4-Methyluracil* (PAULY, Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 512; C. 1904. II. 1289), sondern auch *1-Methylthymin, Uracil, 1-Methyluracil, 4,5-Dimethyluracil, Cytosin, 5-Methylcytosin, 5-Bromuracil u. 1-Methyl-5-bromuracil* mit Diazobenzolsulfosäure unter geeigneten Bedingungen rot gefärbte Lsgg. geben. *Thymin, 4-Methyluracil, 4,5-Dimethyluracil* und *5-Methylcytosin* gaben bedeutend intensivere Färbungen, als *Uracil, Cytosin* und *5-Bromuracil*. Beim Cytosin wird die Rotfärbung nicht durch die freie NH_2 -Gruppe bedingt, da auch *2-Oxy-6-methylphenylaminopyrimidin* Rotfärbung gibt. Der Charakter der in 4—5 Stellung befindlichen Gruppen scheint die Intensität der Färbung entschieden zu beeinflussen. Pyrimidine, die in 3-Stellung substituiert sind (*5-Me-*

thylthymine, 1,3-Dimethylthymine, 1,3-Dimethyluracil, 3-Methyl-5-bromuracil, 1,3-Dimethyl-5-bromuracil, 3-Methylcytosin, 2-Oxy-3-methyl-6-methylphenylaminopyrimidin, 3,5-Dimethylcytosin) geben keine Rotfärbung. Diese Beobachtung scheint dafür



zu sprechen, daß in den Nucleinsäuren, die nach BURIAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 708; C. 1904. I. 1563) mit Diazobenzolsulfosäure nicht reagieren, Thymin und wahrscheinlich auch Uracil und Cytosin in 3-Stellung gebunden sind. Ob die Pyrimidine an P, einen Kohlehydratkomplex, oder in anderer Weise gebunden sind, muß noch aufgeklärt werden. (Journ. of Biol. Ch. 5. 163—72. Okt. Sheffield Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

G. Galeotti und G. Giampalmo, Über die Lösungsverhältnisse des Zeins in verschiedenen Lösungsmitteln. Auf Grund ihrer Unterss. über die quantitativen Lösungsverhältnisse des Zeins folgern Vf., daß das Zein ein Eiweißkörper ist, der verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber ein besonderes Verhalten zeigt. In W., A. aus den Lösungsmitteln der Fette ist es unl., l. dagegen in deren Mischungen. In Mischungen von W., A. und Lipoidlösungsmitteln findet sich das Zein in der Phase A. + W. Je nach der Zus. der als Lösungsmittel verwendeten Mischungen A. + W., A. + W. + Chlf., A. + W. + Aceton schwankt die Löslichkeit des Zeins. Bei diesen Systemen zeigen die Löslichkeitskurven stets ein Maximum und einen oder mehrere Diskontinuitätspunkte, welche die Reihe der Lsgg. in Gemischen von verschiedenen Eigenschaften trennen. Die Löslichkeit des Zeins in den Systemen A. + W. + Aceton kann durch eine Oberfläche dargestellt werden, die sich auf alle möglichen Mischungen dieser drei Bestandteile ausdehnt. Die Oberfläche besitzt eine Linie der Maxima, und ihr höchster Standpunkt entspricht der Sektion Aceton = O. Diese Linie ist eine gekrümmte. Eine gleichzeitig vorkommende Falte in der Lösungsoberfläche ist der Ort der Diskontinuitätspunkte. Das Gleichgewicht im quaternären System A. + W. + Aceton + Zein für die Temp. 25° wird durch diese Oberfläche vollständig bestimmt. (Ztsch. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 118—26. Sept. Neapel. Univ. Inst. f. allgemeine Pathologie.)

BRAHM.

Physiologische Chemie.

Sergius Ivanow, Über die Kohlenhydrate der Steinnussamen (*Coelococcus* und *Phytelephas*). Vf. erbringt den Nachweis, daß in den Steinnussamen neben geringen Mengen von *Araban* und nicht näher untersuchten *Methylpentosanen Mannan* in 2 Modifikationen, als Hemicellulose u. als Maunosecellulose, sowie *Dextrosecellulose*, deren Menge etwa den 3. Teil der Mannosecellulose ausmacht, vorhanden sind. Die Samen von *Coelococcus carolinensis* und *Phytelephas macrocarpa* unterscheiden sich in ihrem Gehalt an Kohlenhydraten nur in quantitativer Hinsicht. An Pentosanen wurden gefunden bei *Coelococcus* 0,96%, bei *Phytelephas* 2,16%, an Methylpentosanen 0,83, bezw. 1,56%. (Journ. f. Landwirt. 56. 217—28. 17/10. Moskau. Landw. Inst.)

MACH.

J. Laborde, Über die Umwandlungen der chromogenen Substanz der Trauben während der Reife. (Vgl. S. 527.) Bei dem Vers., die Gesamtmenge der in den grünen Schalen enthaltenen gerbstoffartigen Substanz zu bestimmen, stellte Vf. das V. von 2 Formen dieser Substanz, einer in starkem A. l. und einer in diesem Lösungsmittel unl., fest, von denen die letztere vorherrscht. Während der Reife nimmt die unl. Form ab, die l. zu. Während des Überganges der chromogenen unl. Substanz der grünen Schalen in die l. Form bildet sich bei den roten Trauben

der Farbstoff. Im Zusammenhang hiermit beobachtet man eine gewisse Abnahme der Gesamtmenge der chromogenen Substanz, und zwar bei den grünen Trauben in stärkerem Maße, wie bei den roten. Bei den letzteren enthält der l. Anteil seit Beginn der Reife Farbstoff und nicht umgewandeltes Önotannin. Nach beendigter Reife existieren diese Unterschiede nicht mehr oder nur noch in geringem Maße. Bei sehr reifen weißen Trauben hat nicht nur die Gesamtmenge der chromogenen Substanz in den Schalen abgenommen, sondern es liefert außerdem der l. Anteil im Autoklaven nur noch einen unl., rotbraunen Farbstoff.

Das Löslichwerden der gerbstoffartigen Reservestoffe ist bei beiden Traubensorten wahrscheinlich auf eine Enzymwirkung zurückzuführen. Fraglich ist dagegen noch, ob auch die Umwandlung des Önotannins der roten Trauben in den roten Farbstoff durch ein Enzym bewirkt wird, welches in den weißen Trauben fehlt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 753—55. [26/10.*].) DÜSTERBEHN.

Nellie Wakeman, *Quantitative Bestimmung von Oxydase in den Blättern von Monarda fistulosa*. Frühere Verss. (RABAK, Pharmaceut. Review 22. 190) haben das Vorhandensein von Oxydase in den Blättern von *Monarda fistulosa* gezeigt, gleichzeitig wurde die Fähigkeit des Ferments, das in derselben Pflanze gefundene *Thymohydrochinon* zu *Thymochinon* zu oxydieren, erkannt und somit die Entstehung des *Thymochinhydrons* in der Pflanze und dem daraus gewonnenen Öle festgestellt. Durch weitere Verss. (SWINGLE, Pharmaceut. Review 22. 193) wurde die obere Temp. ermittelt, bei welcher dieses Ferment wirkungslos wird. Die vorliegenden Verss. dienen zur Best. der Mengen der Oxydase, welche in stande ist, O aus H_2O_2 in Freiheit zu setzen; hierzu wurden Blätter, die unter den verschiedensten Bedingungen gewachsen waren, verwendet, und es zeigte sich dabei, daß in den meisten Fällen die grünsten und kräftigsten Blätter die größte Menge O ergaben. (Pharmaceut. Review 26. 314—15. Oktober.) HEIDUSCHKA.

Alfred Ebert, *Beiträge zur Kenntnis einiger seltener Mannasorten und verwandter Körper*. Es wurden verschiedene asiatische, besonders persische, und zwei australische Mannasorten chemisch und mkr. untersucht. In allen Fällen wurde zunächst der Feuchtigkeits- und Aschengehalt der Manna ermittelt, alsdann wurde die Menge der in A. l. und der alkoholunl., aber wasserlöslichen Bestandteile festgestellt, und schließlich wurde der bei dieser Behandlung hinterbleibende, hauptsächlich aus mineralischen u. pflanzlichen Verunreinigungen bestehende Rückstand einer mkr. und makroskopischen Prüfung unterworfen. Die alkoh. u. wss. Auszüge wurden auf die in Betracht kommenden Zucker u. auf Pflanzenschleim untersucht, wobei Rohrzucker und Glucose nach der ALLIENSchen Methode bestimmt wurden. In der Asche ließen sich qualitativ in allen Fällen Alkalien, alkal. Erden, Phosphorsäure und Eisen nachweisen. Mannit wurde in keiner der untersuchten Mannasorten aufgefunden; ebenso wenig die von BABY beschriebenen Zucker Cherkhestit und Bidenguebinose. Tierische Reste wurden, außer in der Trehala, in den untersuchten Mannen nicht angetroffen, so daß die Ansicht eines tierischen Ursprungs der Manna zu verwerfen ist.

Trehala, die Manna von *Echinops persicus* FISCH, besteht aus den eigentümlichen Kokons, welche die Larve eines Käfers an den Stengeln und Blütenköpfen verschiedener *Echinops*arten erzeugt. In dieser Manna wurde gefunden 11,1% Feuchtigkeit, 2,6% Asche, 17,5% Trehalose, 27,1% Schleim, der bei der Oxydation Schleimsäure lieferte, 44,5% Rückstand u. etwas Gerbstoff. Der Rückstand bestand zu 71% aus einer sich mit Jodlsg. rotbraun färbenden Stärke; dieselbe dürfte in der Weise in die Manna gelangen, daß das Tier stärkereiche Teile der Pflanze frißt u. mit den Stärkekörnern seinen Kokon baut. — *Terendschabin* ist die in Form

kleiner Tröpfchen auf den Blättern und Dornen von *Alhagi Maurorum* sich ausscheidende Manna. Sie enthielt 5,2% Feuchtigkeit, 0,5% Chlorophyll u. Schleim, 42% Rohrzucker, 20,3% eines bei der Oxydation Oxalsäure liefernden Pflanzenschleims, 32% Rückstand (darunter 9,4% Asche). Melecitose ließ sich nicht nachweisen. — *Bide-Khecht* wird im Spätsommer von den Blättern von *Salix fragilis* L. ausgeschwitzt. Das untersuchte Muster war mit Weizenmehl u. Gips verfälscht u. enthielt 17,5% Glucose, 50,1% Rohrzucker, 13,3% wasserlösliche Bestandteile, 19,2% unl. Rückstand; der Feuchtigkeitsgehalt betrug 4,1%, der Aschengehalt 25,4%. — *Gueze-elef*, die Manna von *Quercus Vallonia* KOTSCHY, enthielt 7,5% Feuchtigkeit, 53,2% Rohrzucker, 19% Traubenzucker, 10,3% Pflanzenschleim (bei der Oxydation Schleimsäure liefernd), 10% Rückstand; der Aschengehalt betrug 5,4%. — In *Schir-Khist*, der Manna von *Cotoneaster nummularia* FISCH. et MEY., wurden gefunden 15,9% Feuchtigkeit, 37,5% Glucose, 12,9% Rohrzucker, 24,2% Pflanzenschleim (bei der Oxydation Schleimsäure liefernd), 9,5% Rückstand; der Aschengehalt betrug 2,2%. Der Chirkhestit RABYS dürfte ein Gemisch von Glucose und Rohrzucker gewesen sein. — Ein Muster *Eucalyptusmanna* von *Eucalyptus Gunnii* HOOKER var. *rubida* enthielt 68,5% Melitose, 20,9% Glucose, 2,1% Rohrzucker, 3,2% zu Schleimsäure oxydierbaren Pflanzenschleims, 4,3% Rückstand, 9,7% Feuchtigkeit; 6,8% Asche; ein Muster der Manna von *Eucalyptus pulverulenta* SIMS bestand aus 21,4% Melitose, 16,2% Fructose, 60% Rohrzucker, 1% Rückstand. — *Tabaschir* ist das kieselsäurereiche Exsudat im Innern der Bambushalme; es wird hauptsächlich von *Bambusa stricta* ROXB. gewonnen. Ein Muster dieser Manna enthielt 4,2% Rohrzucker, 2,6% Schleimsäure liefernden Schleims, ca. 90% anorganischen Rückstand. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 427—29. 15/8. 439—40. 22/8. 447—50. 29/8. 459—60. 5/9. 467—70. 12/9. 479—81. 19/9. 491—92. 26/9. 503—4. 3/10. 515—16. 10/10. 529—30. 17/10. Zürich. Pharm. Abteilung des Polytechnikums.) HENLE.

Emil Abderhalden und Dammhahn, *Über den Gehalt gekeimter und ungekeimter Samen verschiedener Pflanzenarten an peptolytischen Fermenten*. Samen von Lupinen, Weizen, Mais und Gerste wurden im gekeimten und ungekeimten Zustand auf peptolytische Fermente geprüft, indem ihre Preßsäfte auf Glycyl-tyrosin einwirken gelassen wurden. Eine eventuelle Spaltung des Peptids wurde auf zweierlei Weise festgestellt: 1. durch direkte Isolierung der Spaltprodd. (Glykoll und Tyrosin), 2. durch Verfolgung des Drehungsvermögens der mit Preßsaft versetzten wss. Lsg. des Peptids. Die Vers. sprechen für das Vorkommen von peptolytischen Fermenten im gekeimten Samen. Die Preßsäfte der ungekeimten Samen bewirkten in der Regel keine Spaltung. Doch sprechen einzelne Beobachtungen dafür, daß die peptolytischen Fermente in den ruhenden Samen bereits vorhanden sind, jedoch in einem inaktiven Vorstadium. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 332—38. 30/10. [26/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Dénes Fuchs, *Der Gehalt verschiedener Keratinarten an Glutaminsäure*. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Keratinsubstanzen.) Vf. versuchten festzustellen, ob eine und dieselbe Keratinart je nach ihrem Alter eine verschiedene Zus. zeigt, und ob sich je nach dem Ort der Entnahme der Keratinsubstanz in einem und demselben Gewebe Unterschiede zeigen. Die Unters. wurde nur auf die Best. der *Glutaminsäure* ausgedehnt. Die Keratinarten wurden durch 6-stdg. Kochen mit der 3-fachen Gewichtsmenge rauch. HCl hydrolysiert, koliert u. die zurückbleibende melaninartige Substanz getrocknet u. gewogen. Das dunkle Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Die Glutaminsäure wird häufig direkt als HCl-Salz gewonnen. Zur Reinigung des häufig unreinen Präparates

empfeht sich nachstehendes Verf. Zwecks völliger Entfärbung wird der Rückstand der Hydrolysenflüssigkeit in ca. 1 l W. gel. und mit einem kleinen Überschuß von Kupferoxydul geschüttelt. Nach dem Eintreten einer grünblauen Färbung wurde die Lsg. abfiltriert u. der Rückstand gründlich mit W. ausgewaschen. Durch H_2S werden die vereinigten Filtrate von Cu befreit und durch Eindampfen unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen gebracht. Durch Einleiten von HCl bildeten sich jetzt große, farblose Krystalle. In einer Tabelle sind die Resultate kurz zusammengestellt, aus denen hervorgeht, daß die Keratinsubstanzen mit dem Alter an Glutaminsäure etwas abnehmen. Der Aschengehalt steigt schwach an. Die Keratinsubstanzen ein und desselben Gewebes zeigen einen sehr wechselnden Aschengehalt. Zur Unters. dienten Klauen vom Rind, Horn vom Rind u. Pferdehufe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 339—41. 30/10. [26/8.] Berlin. Tierärztl. Hochschule. Physiol. Inst.)

BRAHM.

Adolf Bingel, *Über die Gewinnung von Glykokoll aus normalem Blut*. Vf. ist es gelungen, mittels der FISCHER-BERGELLSchen Naphthalinsulfochloridmethode nicht ganz unerhebliche Mengen *Glykokoll* im lebensfrischen Blute nachzuweisen. Das Verf. war im einzelnen das folgende. Frisches Rinderblut wurde mit der gleichen Menge W., der doppelten Menge 2%ig. Salzsäure u. der doppelten Menge 5%ig. Sublimatlg. versetzt, der Eiweißnd. abfiltriert, das Filtrat mit H_2S entquecksilbert, der überschüssige H_2S durch einen Luftstrom entfernt und je 6 l Fl. (1 l Blut entsprechend) sorgfältig neutralisiert und im Vakuum bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur auf 500 ccm eingeengt. Der eingeengten Fl. wurde bis zur kräftigen Bläuung des roten Lackmuspapiers 33%ige NaOH (1,5 ccm) zugesetzt, die sich ausscheidenden Phosphate entfernt u. die klare Fl. mit ca. 100 ccm einer 5%ig. äther. β -Naphthalinsulfochloridlg. 9 Stdn. geschüttelt. Von 3 zu 3 Stdn. wurde, falls die alk. Rk. schwächer wurde, wenig NaOH hinzugefügt. Nach Abtrennung des Ä. und Filtrieren wurde mit HCl angesäuert, die starke Fällung in Ä. aufgenommen, der Ä. unter Zusatz von etwas W. abdestilliert. Der zurückgebliebene ölige Rückstand löst sich zum größten Teil beim Zusatz von NH_3 bis zur neutralen oder schwach alkalischen Rk. Der ungel. Anteil (Amid der β -Naphthalinsulfosäure) wurde so entfernt, daß die reichlich ammoniakalisch reagierende Fl. reichlich mit Ä. geschüttelt wurde (EMBDEN), wobei das Amid in den Ä. ging. Nach Abtrennung des Amids wurden die Naphthalinsulfoverb. abermals durch HCl in Freiheit gesetzt u. in Ä. aufgenommen, der annähernd chlorfrei gewaschene Ä. unter Wasserzuzusatz abdestilliert, Die so zurückgebliebene Fl. wurde mit W. auf ca. 30 ccm aufgefüllt, auf dem Wasserbade erwärmt, h. filtriert, die abkühlende Fl. mit Krystallen von β -Naphthalinsulfofogykokoll geimpft; die Krystallisation erfolgte sehr rasch. Reinigung durch Umkrystallisieren aus h. W. — Bei einem anderen Teil wurde die neutrale amidfreie Lsg. der Ammoniumsalze mit N auf 40 ccm aufgefüllt, mit $BaCl_2$ -Lsg. ausgefällt, der voluminöse Nd. abfiltriert, mit wenig kaltem W. gewaschen. Bariumfiltrat und Bariumniederschlag wurden mit HCl zerlegt, die freien Naphthalinsulfoverb. mit Ä. aufgenommen. Die Gewinnung von β -Naphthalinsulfofogykokoll aus dem Bariumfiltrat gelingt außerordentlich leicht. Die aus 10 l Blut gewonnene Menge β -Naphthalinsulfofogykokoll (durch F. und Analyse identifiziert) betrug 0,21 g.

Auf das Vorhandensein mindestens einer höheren β -Naphthalinsulfoaminosäure (oder einer peptidartigen Verb.) weist ferner der Befund, daß das vom Amid befreite Rohprod. in alkoh. u. in ammoniakalischer Lsg. die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach links drehte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 382—88. 30/10. [2/9.] Frankfurt a. M. Mediz. Klinik und chem.-phys. Inst. der städt. Krankenanstalten.)

RONA.

L. v. Liebermann, *Berichtigung einer Angabe über Hämolyse* (vgl. auch S. 1111 u. 1271; ferner Biochem. Ztschr. 4. 37; Arch. f. Hyg. 62. 339; C. 1907. II. 1926; 1908. I. 52. 966). Vf. berichtigt seine früheren Angaben dahin, daß nur dann Hämolyse eintritt, wenn 2 cem der Schweineblutkörperchenemulsion vorerst mit 1 cem der aus 10 cem Serum und 0,05 cem Ölsäure bereiteten Emulsion (= A) vermischt und nachher erst die übrigen 2 cem Normalschweineserum zugefügt werden. Diese schon bei Zimmertemp. sofort zu beobachtende Lyse tritt nicht ein, wenn die Emulsion A $\frac{1}{2}$ Stde. auf 56° erwärmt wird; erst nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Stehen im Thermostaten zeigen sich in diesem Falle Spuren von Hämolyse. (Biochem. Ztschr. 13. 363–64. 10/10. [4/9.])
PROSKAUER.

J. Dunin-Borkowski, *Über die hämolytische Wirkung von Quecksilbersalzen*. Die Resistenz der Erythrocyten verschiedener Tiere gegen Sublimatlg. nimmt in nachfolgender Reihenfolge zu: Kaninchen, Hammel, Kuh, Schwein, Kalb, Hund. Die verschiedene Resistenzfähigkeit ist nicht nur durch den morphologischen Bau, sondern auch durch die Anwesenheit von Serumspuren bedingt, welche die Hämolyse hemmen. Es können bei steigender Konzentration des $HgCl_2$ deutlich drei Stadien beobachtet werden: 1. Beginnende Hämolyse; 2. Komplette Hämolyse u. 3. Agglutination der Erythrocyten. Je niedriger die Konzentration ist, welche das Eintreten der Hämolyse erzeugt, um so niedriger ist die Konzentration, welche vollständige Hämolyse hervorruft. Bei der Agglutination findet eine braune Verfärbung der Erythrocyten statt. — HgJ_2 besitzt gleichfalls eine hämolytische Wrkg., welche aber wegen geringerer Löslichkeit des Reagens nicht über die komplette Hämolyse hinausgeht. Die Hämolyse ist nicht ausschließlich von den freien Ionen abhängig, indem $Hg(CN)_2$ bedeutend stärker hämolysiert als KCN. In einigen Versuchsreihen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Ermittlung der Reaktionskonstanten k bestimmt. k zeigt sich abhängig von der Versuchszeit, bei niedriger Konzentration sinkt k mit der Zeit, bei höherer findet eine Zunahme statt. Die Größe von k nimmt bei steigender Konzentration von $HgCl_2$ stets zu. Der Geschwindigkeitskoeffizient $\frac{k_1' + 10^0}{k_1} = 4,37$ für Kaninchen-, 2,6 für Hunderythrocyten. Nach der Gleichung: $\frac{v_1}{v_0} = e^{\frac{\mu}{R} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right)}$; wo v_1 u. v_0 die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den absol. Temp. T_0 und T_1 , und k die Gaskonstante bedeuten, wird die Konstante μ bestimmt. Diese zeigt sich abhängig von der Reaktionszeit und der Temp. Die Zunahme von μ bei höheren Temp. (über 35°) ist bedingt durch eine durch die hohe Temp. bewirkte Hämolyse und durch eine bei dieser Temp. verminderte Widerstandskraft der Erythrocyten gegen $HgCl_2$. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 494–505. Juni. [4/5.*])
GUGGENHEIM.

Y. Kotake, *Über den Abbau des Kaffeins durch den Auszug aus der Rinderleber*. Aus den Verss. des Vf. ergibt sich, daß der Auszug aus der Rinderleber imstande ist, das zugefügte Kaffein in die durch ammoniakalische Silberlsg. fällbaren Purinderivate überzuführen. Diese bestehen hauptsächlich aus Xanthin, Hypoxanthin, 1-Methylxanthin u. Paraxanthin. Da die Entmethylierung des Kaffeins durch den Leberauszug bei Ggw. von Protoplasmagiften, wie Toluol u. Chlf, stattfindet u. diese Wrkg. bei dem gekochten Leberauszug nicht zu beobachten ist, so glaubt Vf. annehmen zu dürfen, daß ein Ferment in der Rinderleber vorhanden ist, das das Kaffein abzubauen vermag. (Vgl. auch A. SCHITTENHELM, Zentralbl. f. d. ges. Phys. u. Path. des Stoffwechsels 1908. 28.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 57 378–81. 30/10. [26/8.] Osaka, Japan. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. mediz. Akad.

RONA.

A. Baskoff, *Über das Jecorin und andere lecithinartige Produkte der Pferdeleber.* Die Unterss. des Vf. führen zu dem Ergebnis, daß das aus der Pferdeleber dargestellte, nach DRECHSELS Angaben gereinigte Jecorin, wenn man nur darauf achtet, daß das Endprod. nach der Reinigung vollständig ätherlöslich ist, und aus der Lsg. quantitativ durch A. sich fällen läßt, eine doch ziemlich konstante Verb., wenigstens in bezug auf ihren N-, P-, sowie Glucosegehalt ist. Der N-Gehalt in allen dargestellten Jecorinen war derselbe (im Mittel 2,55%), ebenso der P-Gehalt (im Mittel 2,87%); das Verhältnis N : P ist nahezu 1 : 2; der Glykosegehalt rund 14%. Das aus Pferdeknochenmark dargestellte Jecorin zeigte dieselben Verhältnisse. Auf Grund dieser Befunde kann man das DRECHSELSche Jecorin als eine Verb. des lecithinartigen Komplexes mit ca. 14% Glucose charakterisieren, die außerdem noch immer Schwefel und eine unorganische Substanz in sich enthält. Der lecithinartige Komplex enthält stets höhere Fettsäuren. Das Jecorin ist ein Diaminomono-phosphatid. Ob aber das Jecorin von der angegebenen Zus. als solches im lebenden Organismus vorhanden, oder ob es ein Kunstprodukt ist, bedarf weiterer Unterss. Außer dem beschriebenen Produkt existieren andere jecorinartige Prodd., wie das ätherunl. Jecorin und die an Glykose reiche, sirupartige, jecorinähnliche Substanz, die beide vom obigen abweichenden N- und P-Gehalt aufweisen; diese müssen bei der Reinigung durch wiederholtes Lösen in Ä. und Fällung durch A. sorgfältig beseitigt werden. Am besten eignet sich für die Darst. des DRECHSELSchen Jecorins die primäre Extraktion der frischen Leber mit absol. A. oder die Extraktion der getrockneten Leber mit wasserhaltigem A. Der Gang der weiteren Bearbeitung ist im Original schematisch in einer Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 395—460. 30/10. [2/9.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. K. Inst. f. exper. Med.)

RONA.

E. Salkowski, *Physiologisch-chemische Notizen.* 1. Über Isolierung des Cholesterins aus den Fetten. Ein praktisches Verf. besteht im folgenden. Man löst ca. 15 g KOH unter Erwärmen in 10 ccm W., gießt die Lsg. in einen Kolben von 400—500 ccm und spült in Anteilen (höchstens 50 ccm) von bereitgestellten 100 ccm A. von ca. 95% Tr. nach. Andererseits schmilzt man 50 g Fett in einer Schale auf dem Wasserbade, gießt das geschmolzene Fett in einen zweiten Kolben und spült die Schale mit dem Rest des A. in einzelnen Anteilen nach. Man erhitzt beide Kolben auf dem Wasserbade zum Sieden u. vereinigt die Lsgg. Man kühlt ein wenig und gießt die noch etwa 3 w. Lsg. in 500 ccm Ä. (in einem Scheidetrichter). Nun setzt man $\frac{1}{2}$ l W. hinzu: die Ätherlsg. trennt sich aus der Seifenlsg. sofort. Die abgetrennte Ätherlsg. wäscht man mit 300 ccm W.; das Waschwasser reagiert beim richtigen Arbeiten nur ganz schwach alkalisch (näheres cf. Original). — 2. Zum Nachweis des Indicans im Harn. Versetzt man ca. 8 ccm eines indicanhaltigen Harnes mit ca. 1 ccm einer Kupfersulfatlsg. (1 : 10), setzt dazu das gleiche Volumen HCl (D. 1,19), dann ein bis einige ccm Chlf. und mischt durch gelindes Hin- und Herneigen, so färbt sich das Chlf. blau. Die Angabe, daß mit Weißkohl gefütterte Kaninchen kein Indican enthalten, ist unrichtig. Es mußte nur zum Nachweis des *Indicans* der eingedampfte 24-stdg. Harn mit A. extrahiert, der Alkoholauszug verdunstet und zu 25 ccm W. gelöst werden, $\frac{1}{10}$ der Tagesquantität gab starke Indicanrk.

3. Über den Gehalt der Rindergalle an Cholesterin. In dem früher officinellen *Fel tauri depur. siccum* sive *Natrum choleincicum* ist Cholesterin enthalten. Bei der Art der Darst. dieses Präparates mußte das Cholesterin in der Galle wirklich als solches vorhanden gewesen sein. Bezüglich der Schwefelsäurereaktion des Cholesterins sei folgende Ausführungsform erwähnt. Einige Stäubchen Cholesterin werden in Chlf. gel., die Lsg. auf Filtrierpapier getropft, und übergießt man das getrocknete Titrierpapier mit H_2SO_4 , so färbt sich die getränkte Stelle citronengelb;

gießt man die H_2SO_4 ab, so geht die gelbe Farbe in rötlich bis rosenrot über und verschwindet bei Wasserzusatz sofort. — 4. Zur Ausführung der KJELDAHLSchen Bestimmung. Statt HgO empfiehlt Vf. einige (5—6) cem einer Lsg. von (10%ig.) Mercuriacetat als Katalysator. Daß dadurch W. in die Mischung gelangt, ist nur förderlich für den Verlauf des Prozesses. — Zusatz von Kaliumpermanganat ist bei sehr schwer zersetzlichen Körpern oft unerlässlich, die Verwendung desselben ist aber bei irgend erheblich chlorhaltigen (wie auch brom- und jodbaltigen), sowie bei starkem Gehalt der zu analysierenden Substanz an Chloriden, unzulässig. — Bei Verwendung des Natriumthiosulfats ist es zweckmäßig, eine 20%ig. Lsg. vorrätig zu halten. Man mische 40 cem NaOH (bei Verwendung von 10 cem H_2SO_4) mit 10 cem dieser Lsg.

5. Über das Verhalten von Leim und Albumose zu Bromwasser. Benutzt man 1%ig. Lsgg. von *Gelatine* und von *Albumosepepton* aus Fibrin u. gibt zu je 10 cem 1 cem *Bromwasser*, so entsteht bei letzterer im Moment des Eintropfens ein Nd., beim Umschütteln wird die Fl. klar und farblos, die Leimlg. gibt eine bleibende Trübung und färbt sich gelb. Erhitzt man die Reaktionsgemische, so gibt die Leimlg. Brom ab, die Albumoselsg. nicht. Es ist denkbar, daß das Brom bei der Albumose ausschließlich an den aromatischen Teil des Albumosemoleküls gebunden ist, während beim Leim eine Bindung an den aliphatischen Teil des Moleküls anzunehmen wäre. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 515—28. 30/10. [20/9.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Franz Rosenberger, *Weitere Untersuchungen über Inosit*. Frühere, im Winter angestellte Verss. (vgl. S. 829) haben einen Mangel an fertigem *Inosit* bei Bindern ergeben. Fortsetzung dieser Unterss. im Sommer zeigte hingegen, daß einige Organe des Rindes fertigen *Inosit* enthielten. Außer der Möglichkeit eines methodischen Fehlers bei den früheren Unterss. ist die Annahme des verschiedenen Verhaltens der Tiere in verschiedenen Jahreszeiten beim *Inosit* (ähnlich wie beim Glykogen) zulässig, möglich ist es auch, daß die hohe Temperatur der Untersuchungstage an dem Ergebnis Schuld trägt. Die Rindermuskeln sind auch im Sommer frei von fertigem *Inosit*, enthalten aber *Inositogen*. Rinderblut (im Winter) war stets sowohl an *Inosit*, als auch an *Inositogen* frei. — Hundeharn, Hundemilch, wie auch Hundorgane (sowohl beim ausgewachsenen, wie beim jungen Tier) enthielten stets *Inosit*. Nacktschnecken enthielten keinen *Inosit*, Heringe eine die SCHERERSche Probe gebende Substanz. Ferner wurde frisches, inositfreies Ochsenfleisch, 10 Minuten in sd. W. gelassen, dann mit Chlf. in den Brutschrank gestellt, nach 8 Tagen deutlich inosithaltig gefunden. Inosithaltige Fl. und Sirupe können durch Einleiten von Chlor leicht, unbeschadet des Ringzuckers, gereinigt u. zum Krystallisieren gebracht werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 464—67. 30/10. [12/9.]) RONA.

Hugo Milrath, *Zur Kenntnis der durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandteile*. JAFFÉ konnte zuerst zeigen, daß beim Erwärmen von Hundeharn und von wss. Harnstofflsgg. mit Phenylhydrazin und Essigsäure sich *Phenylsemicarbazid* bildet (Ztschr. f. physiol. Ch. 22. 532). Die Entstehung dieses Körpers ist darauf zurückzuführen, daß sich der Harnstoff in wss. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. in Ammoniumcyanat umsetzt. In weiterer Verfolgung dieses Befundes fand nun Vf., daß bei 2-stdg. Erwärmen von harnstoffreichem Hundeharn mit Phenylhydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade niemals Phenylsemicarbazid zu erhalten war; erst wenn die Dauer auf 4—5 Stunden ausgedehnt wurde, bildet sich der Körper immer. Katzenharn lieferte nur in einem einzigen Falle schon nach 2-stdg. Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure Semicarbazid. Kocht man Menschenharn mit Phenylhydrazin und Essigsäure, so ist nach 10 Stunden das Ende der

Rk. bezüglich der B. von Phenylsemicarbazid erreicht. Es haben sich dann ca. 80% des Harnstoffs in Phenylsemicarbazid umgesetzt; nach 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade oder nach 2-stdg. Kochen mit den Reagenzien war das erste Auftreten des Körpers beobachtet. — Wss. Harnstofflsgg. lieferten nach 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade Acetylphenylhydrazin oder im besten Falle ein Gemisch von Acetylphenylhydrazin u. Phenylsemicarbazid. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 126—34. 2/7. [29/4.] Prag. Chem. Lab. d. K. K. deutsch. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und Florentin Medigreceanu, *Über das Vorkommen von peptolytischen Fermenten im Mageninhalt und ihr Nachweis*. Vf. suchten die Frage aufzuklären, ob bei Hunden bei fettreicher Nahrung die aus dem Duodenum in den Magen sich ergießenden *peptolytischen Fermente* daselbst zur Wrkg. kommen. Diese Verss. wurden an einem Magenfistelhunde ausgeführt. Das Sekret war nach Brot-, Milch- und Fleischnahrung (mageres Pferdefleisch) fast immer farblos. Nur wenn Milch nach reicher Fettgabe gegeben wurde, war das Fistelsekret mit Galle vermischt. Der Darminhalt trat bei reiner Fettgabe nach kurzer Zeit in den Magen über. Die Bedeutung der peptolytischen Fermente für die Proteinverdauung im Magen wurde an dem Verhalten des Magensaftes gegen Polypeptide studiert, und zwar wurde *Glycyl-l-tyrosin* gewählt. Dieses Dipeptid war gegen reinen Magensaft inaktiv. Auch der nach Fütterung von Brot, Milch, Fleisch, Fett aus der Magenfistel gewonnene Magensaft spaltet in keinem Falle *Glycyl-l-tyrosin*. Die peptolytischen Fermente des Pankreas- und Darmsaftes werden nach ganz kurzer Zeit durch den sauren Magensaft geschädigt, so daß sie bei normaler Magenfunktion nicht zur Wrkg. kommen. Wenn dagegen die Säureproduktion des Magens eingeschränkt oder nach Eingabe von Na_2CO_3 ganz aufgehoben ist, ließen sich im Fistelsekret peptolytische Fermente nachweisen. Vf. konnten weiter nachweisen, daß nach Fetteingabe Darminhalt mit peptolytischen Fermenten in den Magen übertreten, die normalerweise durch die HCl des Magens sehr leicht zerstört oder in ihrer Wrkg. gehemmt werden. Nur durch sofortige Neutralisation der S. mit Alkali gelingt dieser Nachweis. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 317—24. 30/10. [26/8.] Berlin. Tierärztl. Hochschule. Physiol. Inst.) BRAHM.

Emil Abderhalden und Markus Guggenheim, *Weitere Versuche über die Wirkung der Tyrosinase aus *Russula delica* auf tyrosinhaltige Polypeptide und auf Suprarenin*. Im Anschluß an frühere Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 331—53; C. 1908. I. 870) teilen Vf. einige Beobachtungen mit über den Einfluß der Tyrosinase aus *Russula delica* auf *d-Alanyl-l-tyrosin* und *l-Leucyl-l-tyrosin*. *d-Alanyl-l-tyrosin*-Lsg. ($\frac{1}{10,000}$ Mol.) zeigte nach 7 Min. schwache Rosafärbung, nach 24 Stdn. intensive Rotfärbung. Ein Zusatz von *d-Alanin* beeinflusste die Färbung nicht. *l-Leucyl-l-tyrosin*-Lsg. ($\frac{1}{10,000}$ Mol.) zeigte nach kurzer Zeit Rosafärbung, die in 24 Stunden viel intensiver ist. *d-Alanin*-zusatz bewirkt in 5 Minuten schwache Rosafärbung, die nach 24 Stunden in grünlich umschlägt. *Glycyl-l-tyrosin*-Lsg. zeigt nach 5 Minuten schwache Rosafärbung, nach 24 Stunden intensive Rotfärbung. Auch in Lsgg. von *Suprarenin* bewirkt die Tyrosinase sehr bald Rotfärbung und nach kurzer Zeit tritt Abscheidung von dunkelgefärbten Flocken ein. Ein Unterschied in der Raschheit der Oxydation bei Verwendung von *l*-, *d*-, *dl*-*Suprarenin* konnte nicht festgestellt werden. *l-Suprarenin* zeigte, in $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure gelöst $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -50,72^\circ$, *d-Suprarenin* = $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 50,49^\circ$. Die Best. in HCl wurde wegen der Unlöslichkeit des *Suprarenins* in W. gewählt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 329—31. 30/10. [26/8.] Berlin. Tierärztl. Hochschule. Physiol. Inst.) BRAHM.

H. J. Hamburger, *Über ein Verfahren, die Enzyme und Proenzyme aus der*

Darmschleimhaut zu extrahieren, und die Feststellung ihrer topischen Verteilung. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß, wenn man Agarplatten auf die Magen- u. Darmschleimhaut legt, die Enzyme u. Proenzyme aus der Schleimhaut ins Agar dringen. Von diesem Standpunkt aus wurde das Pepsin mit dem Pepsinogen, ferner Chymosin, Prochymosin, Enterokinase und Erepsin geprüft. Durch W. lassen sich die Fermente wenigstens zum Teil aus dem Agar ausziehen. Quantitative Unterss. ergaben, daß *Pepsin + Pepsinogen*, wie auch Enterokinase sich zwischen W. und *Agar-Agar* gleichmäßig verteilen. Diese Befunde geben uns ein einfaches Mittel an die Hand, die Fermente der Schleimhaut zu entziehen und ihre Verteilung quantitativ festzustellen. Zu diesem Behufe läßt man nur kleine, erstarrte Agarplättchen von derselben Dimension u. während derselben Zeit auf den verschiedenen Teilen der Schleimhaut verweilen u. bestimmt nachher quantitativ u. vergleichend die spezifische Wrkg. des zu untersuchenden Enzyms, das in dem wss. Extrakt des Agars enthalten ist. Auf diesem Wege ist die Fermentverteilung in der Schleimhaut des Schweinedarmes untersucht u. übereinstimmende Befunde mit beim Hund mit anderen, früheren Methoden erhalten gewonnen worden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 428—42. Groningen. Sept.)

RONA.

Georg von Wendt, Zur Variabilität der Milch. Über den Einfluß verschiedener Salzbeigaben auf die Zusammensetzung und Menge der Milch. Auf Grund ausgedehnter Verss. folgte Vf., daß das Futter unter Voraussetzung bestimmter Verhältnisse nur einen sehr beschränkten Einfluß auf die Milchzusammensetzung ausübt. Kochsalz, Kreide, Natriumphosphat, Magnesiumbromid und glycerinphosphorsaurer Kalk üben keinen gesetzmäßigen Einfluß auf die Zus. der Milch aus. Das saure Calciumphosphat scheint oft auf die Fettmenge der Milch in günstigem Sinne einzuwirken. In den meisten Fällen ruft diese Beigabe eine kleine Steigerung der relativen Menge des Milchcalciums hervor. Die Variabilität in der Zus. der Milch von Kühen verschiedener Rassen und in verschiedener Lactationszeit ist in der Hauptsache gleich groß. Die Albuminmenge nimmt im Gegensatz zu den übrigen Bestandteilen der Milch während der fortschreitenden Lactation nicht zu. Die prozentuale Menge des *Albumins* der Milch des Höhenviehes ist etwa dieselbe wie die der Milch des Niederungsviehes. Von den Milchbestandteilen sind P, N, Casein am wenigsten, Ca, Fett und Milchzucker mehr, Cl, Alkalimetalle (K) und Albumin am meisten variabel. Einzelheiten und ausführliche Tabellen sind im Original einzusehen. (Skand. Arch. f. Physiol. 21. 89—145. 23/10. [31/7.] Leipzig. Univ. Landw. Inst.)

BRAHM.

E. Zdarek, Chemische Untersuchungen des Inhalts einer Buttercyste. Die quantitative Analyse des Inhalts einer *Buttercyste* ergab (für 100 g Fl.) folgendes: Koagulierbares Eiweiß 2,985 g, Casein 1,035 g, Fett 38,57 g, unverseifbarer Anteil des Fettes 0,76 g, Fettsäuren aus den Seifen 7,52 g, Asche 1,673 g, unl. Anteil derselben 1,218 g, l. Anteil derselben 0,455 g, W. 48,0 g. — $\frac{2}{3}$ der gesamten Asche aus Calciumcarbonat. Der unverseifbare Teil des Fettes (1,97%) war reich an Cholesterin. Die Fettsäuren aus den Seifen hatten einen F. von 45°, Jodzahl 26,00, mittleres Mol.-Gew. 266. — Das Fett hatte F. 40—41°, E. 19°, die Fettsäuren aus diesem Fett F. 32°, E. 31°. Jodzahl des Fettes 53,39, REICHERT-MEISSLS Zahl 2,33, VZ. 195,2. — Demnach liegt eine Buttercyste vor mit großem Wassergehalt, in der das Fett zu ca. 17% in Seifen übergegangen ist. Zucker war in der Cyste nicht vorhanden. (Ztschr. f. physiol. 57. 461—63. 30/10. [3/8.] Wien. Lab. f. angew. med. Chemie der Univ.)

RONA.

E. Godlewski, Transformation des Protoplasmas in Kernsubstanz während der

normalen und der künstlich veränderten Entwicklung der Echiniden. Vf. stellte das Verhältnis zwischen der gesamten Kern- und Plasmasubstanzmenge in einzelnen Entwicklungsstadien der Echinideier fest. Ferner wurde der Einfluß der Temp., der Konzentration der Salze im Seewasser und der Einfluß der Alkalinität des umgebenden Mediums auf die Kern-, bzw. Chromatinsubstanzproduktion untersucht. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 522—26. Juni 1908. [2/7.* 1907.]

GUGGENHEIM.

Jacques Loeb, *Über den Mechanismus der Agglutination.* Auf Grund seiner Unters. an Seeigeleiern, die infolge ihrer Größe geeigneter sind als Bakterien oder rote Blutkörperchen, folgert Vf., daß die agglutinierenden Mittel der normalerweise relativ glatten und harten Eioberfläche eine sirupartige Konsistenz verleihen. Eine Zunahme der Oberflächenspannung zwischen Ei und umgebender Lsg. erscheint unwahrscheinlich. Die elektrischen Ladungen der Oberfläche bei dem Agglutinationsphänomen sind nach Ansicht des Vf. nicht in Betracht zu ziehen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 113—14. Sept. Berkeley, California Univ.) BRAHM.

R. Höber und S. Chassin, *Die Farbstoffe als Kolloide und ihr Verhalten in der Niere vom Frosch.* Im Verfolg ihrer Unters. über die Bedingungen der physiologischen Permeabilität der Nierenzellen vom Frosch konnten Vf. unter Benutzung lipoidunlöslicher Farben nachweisen, daß ein Farbstoff hochkolloid ist, wenn er von den Nierenepithelien nicht oder schlecht aufgenommen wird. Wird dagegen ein Farbstoff leicht aufgenommen, dann ist er wenig oder nicht kolloid. Außerdem gibt es noch Farbstoffe, welche trotz hoher oder ziemlich hoher Kolloidität leicht aufgenommen werden. Vf. schließen aus ihren Vers., daß die physiologische Permeabilität der Nierenzellen vom Frosch keine unbegrenzte ist, daß sie sogar gegenüber Stoffen von ausgeprägtem Kolloidcharakter oft versagt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 76—80. Aug. Zürich. Univ. Physiol. Inst.) BRAHM.

Dodo Rancken, *Beiträge zur Kenntnis der Körpertemperatur des Menschen.* Auf Grund eingehender Unters. kommt Vf. zu der Ansicht, daß der Muskeltätigkeit eine besonders wichtige Rolle in bezug auf alle Variationen im Gang der Körpertemp. zuzuerteilen ist. Die Wärmebildung bei allen Oxydationsprozessen, die mit größerer oder geringerer Intensität, unabhängig von der Muskeltätigkeit ununterbrochen in den verschiedenen Teilen des Organismus vor sich gehen, unterliegt keinen großen, raschen Veränderungen, die sich in Hinsicht auf die Rektaltemp. bemerkbar machen würden. Führt ein einzelner Körperteil eine Arbeit aus, während die übrige Muskulatur ruht, so muß dieselbe verhältnismäßig groß sein, damit die dabei erzeugte Wärme auf die Rektaltemp. einwirken soll. Beteiligt sich ein großer Teil der Muskulatur an der Arbeit, so wird die Temp. durch unbedeutende Variationen in der Intensität der Arbeit beeinflußt. Abgesehen vom Einfluß ihrer Temp. wirkt die Nahrung bei absoluter Muskelruhe nicht merkbar auf die Rektaltemp. ein. Nach Ansicht des Vf. ist die Temperatursteigerung, die von einzelnen Forschern nach der Nahrungszufuhr konstatiert wurde, auf die Muskulatur als Wärmequelle zurückzuführen. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Skand. Arch. f. Physiol. 21. 161—236. 23/10. [13/8.] Univ. Helsingfors. Physiol. Inst.) BRAHM.

H. W. Wiley, in Gemeinschaft mit W. D. Wigelow, F. C. Weber u. A., *Einwirkung von Konservierungsmitteln für Nahrungsmittel und von künstlichen Farbstoffen auf die Verdauung und Gesundheit.* IV. Benzoesäure und Benzoate (vgl. C. 1908. I. 1477). Die sehr eingehenden Unters. führten zu den Resultaten, daß die Verwendung der Benzoesäure, als auch diejenige des Natriumbenzoats als bedenklich zu bezeichnen ist, da sie ernstliche Störungen der metabolischen

Funktionen, begleitet von Verdauungsstörungen, hervorrufen kann. Diese Symptome, welche Vf. beobachtet hatten, traten auch bei gesunden und gut genährten Individuen auf, die unter günstigen sanitären Verhältnissen standen. Daher müssen weniger resistente und unter schlechteren hygienischen Zuständen lebende Individuen durch Benzoesäure- oder Natriumbenzoatgenuß noch mehr gefährdet sein als jene. Die Anwendung beider Verbb. führte eine Abnahme des Körpergewichts, Störungen der Assimilation und eine Zunahme derjenigen Prozesse herbei, welche aus der Zerstörung der Gewebe resultieren. Im Organismus verwandelt sich die Benzoesäure in Hippursäure; es macht sich daher das Streben des Organismus bemerkbar, die Benzoesäure im Körper zurückzuhalten, was bei dem Benzoat bei weitem stärker ausgeprägt war als bei der freien S. Die geschilderten Störungen traten schneller bei der letzteren als beim Natriumsalze ein. Vf. empfiehlt daher, beide Verbb. von der Verwendung für die Nahrungsmittelkonservierung auszuschließen. (U. S. Departm. of Agricult. Bull. Nr. 84. 1043—1294. 20/7. 1908. [26/12. 1907.] Washington. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

E. S. London und **W. W. Polowzowa**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. 27. Mitteilung. Konzentrationsverhältnisse bei der Resorption im Darm.* Aus den Hauptresultaten ist folgendes zu entnehmen. Mit steigender Konzentration eingeführter Dextroselsg. nimmt die Wasserresorption im Darm progressiv ab. Bei höheren (über 13,1%) Konzentrationen setzt eine Flüssigkeitsabgabe ins Darmlumen ein, die gewissermaßen parallel der Konzentrationssteigerung anwächst, bis sie ihr Maximum erreicht hat (bei 52,7%) bei einer Quantität, die ca. die Hälfte der Gesamtblutmenge des betreffenden Hundes beträgt. Die Zuckerresorption nimmt mit der Konzentration der Ursprungslsg. progressiv zu, bis zu einem Maximum von 43,3%. Durch die Zuckerresorption einerseits u. Abgabe von Körperflüssigkeit andererseits wird eine derartige Verdünnung (6—8%) bewirkt, bei welcher die eingeführte Lsg. sehr rasch und ausgiebig in den weiteren Darmpartien resorbiert werden kann. Dünne Dextroselsg. scheinen für die Resorption geeigneter zu sein als stark konzentrierte. Die Verdünnung im Darm strebt für die tiefer liegenden Darmabschnitte einer Größe nach, die unterhalb der isotonischen Konzentration zu liegen scheint. Die Resorption von W. und die von festen, darin gel. Stoffen müssen als zwei selbständige, voneinander vollkommen unabhängige Prozesse betrachtet werden. Die Magenwand strebt im Gegensatz zur Darmwand nicht dazu, die konz. Lsgg. zu verdünnen. Im proximalen Darmabschnitt findet wohl hauptsächlich die Ausscheidung der Verdünnungsf. statt (deren Abstammung zum Teil noch unentschieden ist), die eigentliche Resorption erreicht hingegen in den folgenden Darmpartien nach erfolgter Verdünnung ihren Höhepunkt. Die verschiedenen großen Flüssigkeitsmengen, die sich samt Fermenten in den Verdauungstraktus ergießen, haben höchstwahrscheinlich ihre direkte Aufgabe, die in jedem Falle geeignetsten Konzentrationen der zu resorbierenden Substanzen zu bewirken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 529—46. 30/10. [8/8.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. f. exp. Med.)

RONA.

Emil Aberdalden und **Carl Brahm**, *Zur Kenntnis des Verlaufes der fermentativen Polypeptidspaltung. 6. Mitteilung. (5. Mitteilung Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 416; C. 1908. I. 2191.)* Es wurde geprüft, ob peptolytische Fermente verschiedener Herkunft (Darmsaft, Hefepreßsaft) gegenüber optisch-aktiven Polypeptiden sich vollkommen identisch verhalten. Zu diesem Zweck wurden die verschiedenen Fermentlsgg. derart verd., daß gleiche Mengen derselben dieselben Mengen eines aktiven Peptids (d-Alanyl-glycin) in gleichen Zeiten spalteten. Die in bezug auf das eine Peptid gleichwertigen Fermente waren es auch in bezug auf andere (Glycyl-l-leucin, d-Alanyl-glycyl-glycin). Die Spaltung dieser Peptide erfolgte durch

die peptolytischen Fermente verschiedener Herkunft sowohl in gleicher Zeit, als auch in gleicher Weise. Die Fermente scheinen demgemäß identisch zu sein. — Preßsaft von *Aspergillus niger* spaltet *d*-Alanlylglycin, während der Preßsaft von *Drosera rotundifolia* Glycyl-l-tyrosin nicht angreift. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 342—47. 30/10. [28/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus. VIII. Mitteilung.* (Vgl. C. 1908. I. 478.) Vf. beschreibt einen gemeinschaftlich mit Sokolowski ausgeführten, 36 Tage dauernden Vers., bei dem das Nahrungseiweiß vollständig durch tief abgebautes Fleisch ersetzt war. Das Tier war munter und behielt sein Körpergewicht bei. Weiterhin wurden Verss. über die Verwendung von tief abgebautem Fleisch, das durch Säurehydrolyse vollständig aufgespalten war, angestellt. Es gelang, die Tiere ins Stickstoffgleichgewicht zu bringen u. zu erhalten. Wegen Nahrungsverweigerung und Erbrechen mußte der Vers. abgebrochen werden. Verss., ob in dem Aminosäuregemisch die eine oder andere Aminosäure fehlen kann, ergaben das Resultat, daß die Verwertung der Bestandteile eines Gemisches von Eiweißabbauprodukten sich nach dem Gesetz des Minimums richtet. Die Stickstoffzufuhr war in allen Fällen dieselbe, auch waren in den 3 Versuchsabschnitten alle Aminosäuren zugegen. Nur war die Verteilung derselben eine verschiedene, wie dies auch in der Stickstoffbilanz deutlich zum Ausdruck kommt.

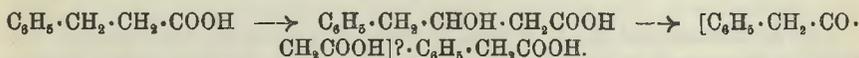
Ein weiterer Vers., in Gemeinschaft mit **Mette** ausgeführt, wurde mit einer trächtigen Hündin, die während des Vers. 3 Junge warf, angestellt und bis zur ersten Zeit der Lactation fortgeführt. Es konnte hierbei nachgewiesen werden, daß abgebautes Fleisch auch während der Lactation für einige Zeit wenigstens den Eiweißbedarf des Versuchstieres decken kann. Bei einem gemeinschaftlich mit **Schrage** angestellten Vers. konnte gezeigt werden, daß Casein, das des größten Teiles seines Tryptophans u. eines Teiles seines Tyrosins beraubt war, bei weitem nicht imstande war, Eiweiß zu ersetzen, wie das alle Bausteine enthaltende Verdauungsgemisch aus Casein. Letzteres wurde durch Fällen der H_2SO_4 -Lsg. mit $HgSO_4$ von der Hauptmenge des Tryptophans befreit. Aus dem Filtrat des Nd. wurde die H_2SO_4 quantitativ durch $Ba(OH)_2$ und das Hg mit H_2S entfernt. Das Filtrat des Quecksilbersulfids wurde durch Durchleiten von Luft von überschüssiger H_2S befreit und im Vakuum zur Trockne verdampft. Einzelheiten, besonders die ausführlichen Tabellen sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 348—64. 30/10. [26/8.] Berlin. Tierärztliche Hochsch. Physiolog. Inst.) BRAHM.

G. Lefmann, *Beiträge zum Kreatininstoffwechsel.* Vf. faßt die Ergebnisse der Unters. wie folgt zusammen. Die *Kreatinin-* und *Kreatinausscheidung* ist beim gleichmäßig ernährten Tier konstant; mit der Nahrung zugeführtes Kreatin oder Kreatinin wird beim gut genährten Tier alsbald wieder völlig ausgeschieden. Per os oder parenteral zugeführtes Kreatin wird nie in Kreatinin umgewandelt; im Hunger verschwindet parenteral zugeführtes Kreatin so gut wie vollständig. Leberschädigung u. erhöhter Eiweißzerfall haben zunächst Vermehrung der ausgeschiedenen Kreatininmenge, dann Verminderung derselben zur Folge; mit verminderter Kreatininausscheidung geht eine erhöhte Kreatininausfuhr einher; es macht dies die Annahme wahrscheinlich, daß der Ort der Kreatininbildung die Leber sei. Bei der Chromnephritis wird fast alles Kreatinin in Kreatin umgewandelt, wahrscheinlich durch Veränderung der Urink.; quantitative Unterschiede der Gesamtmenge von Kreatinin und Kreatin wurden nicht beobachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 476—514. 30/10. 17/9.] Heidelberg. Mediz. Poliklinik.) ROMA.

S. G. Hedin, *Zur Kinetik der Enzyme*. Bei der Verdauung des *Caseins* mit *Trypsin* zeigt es sich, daß, wenn bei gleicher Substratmenge die Zeit der Einw. der zugesetzten Enzyme umgekehrt proportional variiert wird, der gleiche Umsatz erhalten wird. Dies bedeutet, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Rk. der Enzymmenge proportional ist, oder daß das Verhältnis zwischen den von den verschiedenen Stoffen aufgenommenen Trypsinmengen konstant bleibt, unabhängig von der Menge des zugesetzten Trypsins. Wird aber Casein zusammen mit Eierklar der Trypsinverdauung unterworfen, so geschieht die Verteilung in anderer Weise. Das Eierklar nimmt nämlich von einer geringen Trypsinmenge verhältnismäßig mehr an sich als von einer größeren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 468—75. 30/10. [16/9.] Upsala.)

RONA.

H. D. Dakin, *Weitere Untersuchungen über die Oxydation von Phenylderivaten der Fettsäuren im tierischen Organismus*. (Phenylbuttersäure, Phenyl- β -oxybuttersäure, Phenylaceton, Phenylisocrotonsäure, Phenyl- β , γ -dioxybuttersäure.) Nach subcutaner Injektion von phenylbuttersaurem Na konnte Vf. die Ausscheidung von Phenacetursäure beobachten und dadurch die Unterss. von KNOOP (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6. 150—62; C. 1905. I. 275) bestätigen. Dagegen ließen sich weder Phenylaceton, noch Phenylacetessigsäure nachweisen. Eine geringe Menge einer linksdrehenden S., die die Eigenschaften der Phenyl- β -oxybuttersäure zeigte, ließ sich auffinden. Nach Injektion von Phenyl- β -oxybuttersäure konnte Phenacetursäure, dagegen kein Phenylaceton aufgefunden werden. Ein Teil der linksdrehenden Oxysäure tritt unverändert wieder auf. Nach Injektionen von Phenylaceton tritt Hippursäure, dagegen keine Phenacetursäure auf. Aus diesen Verss. schließt Vf., daß Phenylaceton kein Zwischenprod. des Zerfalles der Phenylbuttersäure sein kann. Die Oxydation der Phenylbuttersäure verläuft nach Ansicht des Vfs. im Sinne der nachstehenden Formeln:



Zwischen der Oxydation der Phenylbuttersäure u. der Phenylpropionsäure besteht eine gewisse Analogie, da bei beiden die erste Oxydationsstufe eine β -Oxysäure ist. Dagegen tritt bei der Oxydation der Phenylbuttersäure keine Ketonbildung auf. Nach subcutaner Injektion von Phenylisocrotonsäure bei Katzen konnte Phenacetursäure nachgewiesen werden. Nach Injektion von β , γ -Dioxybuttersäure wurde bei Katzen Hippursäure und in Spuren β -Oxybutyrolacton nachgewiesen, dagegen keine Mandelsäure. Hierdurch ist der Nachweis erbracht, daß Phenyl-dioxybuttersäure im tierischen Organismus am γ -Kohlenstoffatom und nicht am β -Kohlenstoffatom oxydiert wird. Der Nachweis von Phenylaceton gelang Vf. leicht durch Umwandlung in das *p*-Nitrophenylhydrason vom F. 145—145,5°. Anhangsweise teilt Vf. noch kurz seine Ergebnisse über die Unterss. mit Phenylvaleriansäure und Phenyl- β -oxyvaleriansäure mit, die als Zwischenprod. Cinnamoylglukokoll, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CONH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, und als Endprod. Hippursäure liefern, u. stellte weitere Mitteilungen hierüber in Aussicht. (Journ. of Biol. Chem. 5. 173—85. Okt. [12/8.] New-York. Lab. C. A. HERTER.)

BRAHM.

Emil Aberhalden und L. Wacker, *Über den Abbau von 2,5-Diketopiperazinen im Organismus des Kaninchens*. 2. Mitteilung (1. Mitteilung, Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 384; C. 1908. I. 2191). Die Verss. mit Glycinanhydrid (vgl. 1. Mitteilung) wurden wiederholt. Es zeigte sich, daß der Kaninchenorganismus bei plötzlicher Zufuhr großer Mengen von Glycinanhydrid nur einen kleinen Teil davon abbaut. Die Hauptmenge des Anhydrids wird unverändert ausgeschieden, ein kleiner Teil er-

scheint als Dipeptid und als Glykokoll im Harn. Ein Teil des Glykokolls wird vollständig verbrannt. Aus dem Magen eines 2 $\frac{1}{4}$ Std. nach der Eingabe von 10 g Glycinanhydrid getöteten Tieres konnten 1,4 g Glycinanhydrid isoliert werden; hingegen waren Glykokoll u. Glycylglycin nicht nachweisbar. Versuche mit *dl-Leucylglycinanhydrid* gaben ein analoges Resultat wie das Glycinanhydrid. Nur ein kleiner Teil scheint eine Aufspaltung zum Dipeptid zu erleiden. Dieses zerfällt asymmetrisch in *d-Leucylglycin* und *Glycyl-d-leucin*, die dann wieder in ihre Komponenten Glycin u. Leucin zerfallen. *d-Leucin* konnte als Naphthalinsulfverb. nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 325—28. 30/10. [26/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

J. Brandl, *Über Sapotoxin von Agrostemma Githago*. 3. Mitteilung (2. Mitteilung S. 1104). Fütterungsversuche an Schweinen, Kaninchen, Rindern u. Pferden (vgl. Original). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 299—310. 22/10. München. Pharmakol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

L. Neumayer, *Über die Wirkung des Sapotoxins von Agrostemma Githago auf Blut und tierische Gewebe*. Die hämolytische Wirkung des Sapotoxins beruht auf einer direkten Schädigung der roten Blutkörperchen, und zwar von deren Oberfläche, die als eine Art Membran das Blutkörperchen umschließt. Da das Sapotoxin Fette, Cholesterin und Cholesterinlecithingemenge angreift, glaubt Vf., daß ein Teil der Membranschicht der roten Blutkörperchen aus einem oder einem Gemenge dieser Stoffe besteht. Das Sapotoxin ist ein Zellgift und tötet einzellige Lebewesen (Leukocyten). Das Mark markhaltiger Nerven wird durch Sapotoxin nicht verändert, die Muskeln werden kaum, collagenes Bindegewebe deutlich affiziert. Im Verdauungstraktus wird durch Sapotoxin akute Geschwürsbildung hervorgerufen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 311—20. 22/10. München.) GUGGENHEIM.

C. A. Herter und A. I. Kendall, *Beobachtungen über das Schicksal von Bacillus Bulgaricus im Verdauungstrakt des Affen*. Vf. fütterten einen Rhesusaffen 2 Wochen lang mit Milch, die mit *Bacillus bulgaricus* vergoren war, und konnten innerhalb des ganzen Verdauungstraktus eine saure Rk. nachweisen. Über der Ileocäcalregion war die Acidität am ausgesprochensten und nahm nach und nach ab. Milchsäure konnte überall nachgewiesen werden. *Bacillus bulgaricus* war trotz ausschließlicher Fütterung der damit fermentierten Milch in der Ileocäcalpartie oder in den Därmen nicht vorherrschend, sondern nur in geringen Mengen vorhanden. Als Grund für dieses schwache Auftreten des Milchsäurebacillus sehen Vf. die Fäulnis an. (Journ. of Biol. Chem. 5. 293—301. 12/8. Okt.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. A. Herter und A. I. Kendall, *Der Gebrauch des Gärungskölbchens bei der Intestinalbakteriologie*. Vf. beschreibt eingehend die Technik zur Isolierung von *Intestinalbakterien* unter Benutzung des *Gärungskölbchens*. 1 g Faeces werden mit 10 ccm physiologischer NaCl-Lsg. verd. und je 1 ccm auf die Kölbchen verteilt. Auch finden sich Angaben über die Menge des von verschiedenen Bakterien entstandenen Gases. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 283—92. 5/7. Okt.) BRAHM.

H. Will und J. Dachs, *Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen*. (IV. Mit-

teilung.) Weitere Angaben über das chemisch physiologische Verhalten der früher untersuchten *Torulaarten* (Ztschr. f. ges. Brauwesen 30. 329; C. 1907. II. 479). Milchsucker wurde von keiner Art vergoren, von den meisten dagegen, Glucose, Lävulose, Galaktose und Saccharose, allerdings nur mit sehr geringer Energie. Verss. im Großen ergaben wiederholt ein positives Resultat, wenn die Kleingärmethode von LINDNER versagte. Alkoholzusatz hemmt in größeren Dosen (4–9%) das Wachstum überhaupt, in geringeren verzögert er zuerst und fördert später, indem er dann wohl als Nährstoff ausgenutzt wird. Organische SS. sind ebenfalls imstande, das Wachstum zu verhindern, und zwar nehmen die Grenzwerte, bei welchen noch Entwicklung stattfindet, von der Essigsäure (0,5%) über Weinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure u. Citronensäure nach der Bernsteinsäure (etwa 2%) zu. Letztere 4 SS. werden von den Organismen völlig assimiliert. Die meisten Arten bilden gelbe, gelbgrüne und orange-gelbe *Farbstoffe*. Diastase und Lipase war nicht nachzuweisen, wohl aber *Katalase*. Zum Schluß folgen einige Nachträge zur Morphologie der Torulaceen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 528–31. 30/10. München. Wissenschaftliche Station f. Brauerei u. gärungschem. Lab. d. K. techn. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Hans Much, *Über eine Vorstufe des Fibrinfermentes in Kulturen von Staphylococcus aureus*. Der Staphylococcus enthält eine Thrombokinase („Staphylokinase“), die im menschlichen (und Pferde-) Blutplasma Gerinnung hervorrufen kann. (Biochem. Ztschr. 14. 143–55. 26/10. [18/9.] Hamburg. Abt. f. exper. Therapie des Eppendorfer Krankenhauses.) RONA.

W. Fornet und W. Heubner, *Versuche über die Entstehung des Sepsins*. Nach Injektion von *Bacillus Proteus vulgaris*-Kulturen, auf Hefe gezüchtet, konnten Vff. nicht die Frage entscheiden, ob das injizierte Material sepsinhaltig ist oder nicht. Wahrscheinlich liegt eine Pepton- und keine Sepsinwrkg. vor. Aus Preßhefe, die mit W. verrührt, bei 20–25° offen stehen gelassen war, isolierten Vff. 11 verschiedene Bakterienstämme in Reinkultur. Die Eigenschaften der einzelnen Mikroorganismen finden sich in einer Tabelle zusammengestellt. Durch Weiterimpfen auf sterile Hefe konnten Vff. Lsgg. gewinnen, die bei Hunden starke tödliche Sepsinwrkg. hervorriefen. Den am stärksten wirkenden Mikroorganismus, *Bakterium sepsinogenes*, konnten Vff. auf Bouillon und Agar weiterzüchten u. ebenfalls Sepsin erzeugen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMIEDEBERG-Festschrift. 176–80. 10/10. Straßburg. Univ. Berlin. Univ. Pharmakolog. Inst. Hygienisches Inst.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Laurent, *Über ein chemisches Verfahren zur Reinigung des Trinkwassers im Felde*. Das Verf. beruht auf der reduzierenden Wrkg. des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf verd. KMnO_4 -Lsgg. Das gesamte Mn wird als unl. Sesquioxhydrat gefällt, während das $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Sulfat übergeht. Man setzt dem W. pro l 0,03 g KMnO_4 u. 0,06 g Alaun zu, rührt um, läßt 5 Min. einwirken und zers. den KMnO_4 -Überschuß durch 0,03 g krystallisiertes Hyposulfit u. 0,06 g trockne Soda. Nach spätestens 10 Min. wird durch Watte filtriert. Das W. ist völlig klar u. frei von unangenehmem Geschmack. Die Reinigung ist eine ausreichende, wenn 4–5 Min. nach Zusatz des KMnO_4 -Alaungemisches das W. noch rosa gefärbt ist, andernfalls sind die angegebenen Chemikalienmengen zu verdoppeln oder zu verdreifachen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 392–93. 1/11.) DÜSTERBEHN.

Loesener, *Wohnungsdesinfektion mit Formaldehyd ohne Apparate*. Die geprüften, apparatlos arbeitenden Verff. (Autan, Autoform, d. i. Kaliumpermanganat-Formalinverf., Festoform) stehen bei Verwendung gehöriger Mengen von Desinfektionsstoff, wenn die Durchführung durch geschulte Desinfektoren unter sorgfältiger Abdichtung und zweckmäßiger Erwärmung der Räume erfolgt, dem Breslauer (FLÜGGEschen) Verf. nicht nach; letzteres wird neben den übrigen Apparatemethoden trotzdem in der Desinfektionspraxis seine führende Rolle bewahren. Bei dem Verf. von DÖRR und RAUBITSCHKE mit KMnO_4 (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 45. 77. 179; Wien. klin. Wchschr. 20. Nr. 24; C. 1907. II. 829; 1908. I. 1199) müssen bei 100 cbm Raum statt 2 kg KMnO_4 , 2 l Formalin, 2 l W. je 3,2 oder 3,3 kg, bezw. 1 verwendet werden. Die Einwirkungsdauer braucht bei dieser Erhöhung in wenig möblierten Räumen nur 4 Stunden zu betragen. Die Mischung der Zutaten muß in sehr großen Holzgefäßen derart erfolgen, daß erst die Fl., dann das KMnO_4 unter Umrühren eingeschüttet wird. Die NH_3 -Entw. erfolgt am einfachsten mittels der Entwickler nach Art der den Autan u. Autoformpackungen (Chem. Werke Reiherstieg) beigegebenen. — Für Verwendung des Festoforms an Stelle des fl. Formalins gelten die angeführten Bedingungen ebenfalls. Vor Aufschütten des KMnO_4 muß das Festoform in w. W. völlig gel. sein. Durch Verwendung des KMnO_4 in Tablettenform wird das Verf. vereinfacht; der hohe Preis des Festoforms steht jedoch zu den Vorzügen des Präparats in keinem Verhältnis. Das Autoform ist unter den gleichen Voraussetzungen, wie beim Festoform erwähnt, brauchbar; den Packungen I–IV müssen ebenfalls Ammoniakentwickler beigegeben werden; auch hier wird der Preis der Einführung in die Praxis hinderlich sein, zumal das Verf. nicht so bequem und einfach ist, wie das Autanverf. Das letztere (Packung B) ist das einfachste apparatlose, aber auch noch zu teure Verf. (Desinfektion I. 91–119. Sept. 139–69. Okt. Königsberg. Hyg.-chem. Unters.-Stat. I. Armeekorps.)

PROSKAUER.

Rachel H. Colwell und H. C. Sherman, *Chemischer Nachweis der Peptonisierung bei roher und pasteurisierter Milch*. Auf Grund ihrer Verss. konnten Vff. feststellen, daß die Best. des NH_3 in der Milch keinen sicheren Anhalt für die Proteinzers. bietet, da bei roher Milch häufig und bei Milch, die bei 65° pasteurisiert war, nach dem 4. bis 7. Tage eine Abnahme des NH_3 -Gehaltes sich beobachten ließ. Pasteurisation bei höherer Temp. (75 und 90°) verzögert mehr das Sauerwerden und hat einen geringeren Hemmungseffekt auf die Peptonisierung. Die bei 75 und 90° pasteurisierten Proben entwickeln einen stärkeren Geruch als die nicht pasteurisierten Milchproben oder die bei 60° behandelten Proben derselben Milch. Das Auftreten eines fauligen Geruches steht mit dem NH_3 -Gehalt und der Stärke der Biuretrk. in keinem wesentlichen Zusammenhang. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 247–51. Oktober. [13/7.] Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

BRAHM.

A. Rosenstiehl, *Die Vergärung der Äpfelsäure in sterilisierten Mosten und ihr Einfluß auf den Ausbau der Weine*. (Chem.-Ztg. 32. 1018. 17/10. — C. 1908. II. 816.)

DÜSTERBEHN.

Mestrezat, *Die Frage der Gefährlichkeit der Anwendung von Arsensalzen in der Landwirtschaft*. Vf. bestreitet auf Grund eigener Beobachtungen und der von P. BRETEAU (S. 1121), sowie von ROS erhaltenen Resultate, daß durch die Behandlung der Weinstöcke mit Arsenbrühe As in gefahrbringenden Mengen in den Wein übergeht, u. daß die Arbeiter durch das Pulverisieren der arsenhaltigen Substanzen gefährdet werden. Die beobachteten Vergiftungen sind lediglich auf Unglücksfälle

durch Verwechslung, z. B. des As_2O_3 mit Gips oder des Natriumarseniats mit Soda, zurückzuführen und können durch eine Denaturierung der arsenhaltigen Stoffe mit einem Farbstoff sicher verhütet werden. (Journ. Pharm et Chim. [6] 28. 393—97. 1/11.)
DÜSTERBEHN.

G. Graff, *Über kupferhaltige Gemüsekonserven*. (Vgl. BREBECK, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 548; C. 1907. II. 90.) Bei 11 Proben Gemüsekonserven schwankte der Gehalt (bezogen auf die eigentliche Konserve, also ohne Berücksichtigung der Brühe) an metallischem Cu im kg Konserve zwischen 51 u. 351 mg und betrug im Mittel 155 mg entsprechend 610 mg kristallisiertem CuSO_4 . Die Behauptung der Fabrikanten, daß ein Zusatz von 30 u. selbst 55 mg Cu nicht zur gleichmäßigen Auffärbung genüge, wurde durch entsprechende Verss. bestätigt. Durch 6 Verss. im Großen wurde ferner festgestellt, daß bei Verwendung größerer, in der Praxis für nötig gehaltener Cu-Mengen (154—260 mg Cu auf 1 kg Gemüse) 27,4—46,6% der den Gemüsen zugesetzten Mengen Cu sich in den Konserven wiederfinden (nämlich 43, 59, 78, 96, 112 u. 118 mg auf 1 kg Konserve). Infolgedessen erscheint die Zulassung jeglichen Kupferzusatzes als bedenklich; eine einheitliche Beurteilung der Angelegenheit ist sehr erwünscht und es sollte im Interesse der heimischen Fabrikation eine strenge Kontrolle ausländischer grüner Konserven schon an der Grenze gehandhabt werden.

Das Verf. von BREBECK (l. c.) zur *Best. des Cu in Gemüsekonserven* wurde, um etwa vorhandenes Sn abzuschneiden, derart abgeändert, daß die Asche von 25 bis 50 g Substanz mit HNO_3 ausgezogen wurde. Nach dem Eindampfen dieser Lsg. wurde der Rückstand mit HCl aufgenommen und weiter nach BREBECK (l. c.) verfahren. Die Abscheidung des Cu ist nach $\frac{1}{4}$ Stde. beendet. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs. u. Genußmittel 16. 459—68. 15/10. Mannheim.)
RÜHLE.

Erhard Glaser, *Über Zwiebackverunreinigungen*. I. Unter Verwendung von Kümmel hergestellte Zwiebacke zeigten grüne Streifen und Flecken; es ergab sich, daß der Kümmel mit Malachitgrün unabsichtlich verunreinigt worden war. — II. Eine größere Menge Zwieback zeigte nach zweijähriger Lagerung an der Rindenseite rotbraune bis schwarze, kleine Flecken, sowie ranzigen Geschmack u. dumpfen Geruch. Die Flecken erwiesen sich als Rost; der Geruch und Geschmack wurden durch ranzig gewordenes Öl der verwendeten Anisfrüchte bedingt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs. u. Genußmittel 16. 469—73. 15/10. Wien. Chem. Lab. des K. K. Militärsanitätskomitees.)
RÜHLE.

Medizinische Chemie.

S. Monckton Copeman und **H. Wilson Hake**, *Studien über Änderungen in der Salzsäurereaktion im Mageninhalt von Mäusen und Ratten und beim Menschen bei Carcinom*. Auf Grund von ausgedehnten Verss. mit Mäusen und Ratten konnten Vf. nachweisen, daß der Mageninhalt der krebserkrankten Tiere an physiologisch aktiver HCl reicher war als bei normalen Tieren. Die Verss. an Menschen lassen noch keine bindenden Schlüsse zu, da noch zu wenig Beobachtungen vorliegen. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 80. 444. 23/9. [25/6.] Westminster Hospital Medical School. Chem. Lab.)
BRAHM.

C. Enoch, *Über das Prof. Deutschmannserum in medizinischer und chemischer Hinsicht*. Vf. schildert die Eigenschaften und Darst. und Wrkgg. des *Deutschmannserums*, das von mit Hefe gefütterten Pferden gewonnen wurde. Der wirksame

Bestandteil ist ein durch W. fällbares Globulin, dessen reine wss. Lsg. als *Deutschmannserum E* im Handel ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2080–84. 2/10. [21/4.]

BRAHM.

Alfred Exner und Hans Heyrovsky, Zur Pathogenese der Cholelithiasis. Die Best. der Gallensalze in steriler und geimpfter, mit gleichen Mengen glykochol- u. taurocholsaurem Na versetzter Bouillon ergab, daß verschiedene *Bakterien*, namentlich die Bakterien der Typhus coli-Gruppe imstande sind, durch ihr Wachstum eine Zers. der *Gallensalze* hervorzurufen. Diese bakterielle Zers. der Gallensalze findet auch in Rinder- und Menschengalle statt. Der Gehalt an Gallensalzen hat nach eigenen Bestat. und den Bestat. anderer Autoren einen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit des Cholesterins in der Galle. Hingegen ist der Fettsäuregehalt der Galle für die Löslichkeit des Cholesterins von untergeordneter Bedeutung, denn die Menge der Fettsäuren der Galle beträgt nur etwa $\frac{1}{10}$ der bisher für Gallenfettsäuren bestimmten Werte. Durch das Wachstum der Bakterien werden die Fettsäuren nicht zers. Diese Befunde führen die Vf. zu einer von der NAUNYNSchen Theorie abweichenden Auffassung der Genese der Gallensteine. Danach würde Bakterieninfektion der Galle einen verminderten Gehalt an Gallensalzen hervorrufen. Hierdurch wird das Ausfallen von Cholesterin bedingt und somit der Anstoß zur B. von Cholesterinsteinen gegeben. Klinische Beobachtungen an mehreren Fällen von Cholelithiasis scheinen für diese Ansicht der Vf. zu sprechen. (Arch. f. klin. Chir. 86. Heft 3. 17/10. [24/4.*] Wien. II. Chirurg. Klinik u. Inst. f. angew. med. Chemie. Sep. v. Vf.)

GUGGENHEIM.

Julius Baer und Leon Blum, Über den Abbau von Fettsäuren beim Diabetes melitus. 3. Mitteilung. (2. Mitteilung, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 92 bis 100; C. 1907. I. 185). Die in früheren Unterss. festgestellte B. von Oxybuttersäure aus verzweigten Fettsäuren (Isovaleriansäure, Leucin) findet in leichteren Diabetesfällen nicht statt. Auch scheinen dann aus höheren Fettsäuren erheblich geringere Mengen von Oxybuttersäure gebildet zu werden als aus gleichen molaren Mengen niedrigerer Fettsäuren, speziell der Buttersäure. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 321–30. 22/10. Straßburg. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

A. Thiroux und L. Teppaz, Behandlung der Trypanosomiasen bei Pferden mit Auripigment allein oder im Verein mit Atoxyl. Die gemischte Behandlung mit den beiden Arsenpräparaten erwies sich bei verschiedenen Trypanosomiasen an Pferden erfolgreich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 651–52. [12/10.*])

LÖB.

John Mellanby, Diphtherieantitoxin. Nach einer historischen Einleitung schildert Vf. die Beziehungen des *Diphtherieantitoxins* zu den normalen Eiweißkörpern des Serums und das Verhältnis zwischen der antitoxischen Energie des Serums und dessen Eiweißkörpern. Auch findet sich eine eingehende Besprechung der Antitoxinbildung. Das Diphtherieantitoxin zeigt alle Eigenschaften des Albumins des Serums und macht 85% desselben aus. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 80. 399–413. 22/8. [25/6.]

WELLCOME Physiolog. Research Lab. and Physiolog. Lab. Cambridge.)

BRAHM.

Luigi Bellazzi, Über die Wirkung einiger Gase auf die Autolyse. Untersuchungen zu den Stoffwechselvorgängen bei der Asphyxie. Die Kohlensäure hat einen entschieden günstigen Einfluß auf die *Autolyse*; diese günstige Wrkg. wird auch durch die Luft, aber in bedeutend schwächerem Grade, hervorgerufen. Der Sauerstoff wirkt indifferent oder schwach hemmend. — Es ist möglich, daß die größere N-Ausscheidung in asphyktischen Zuständen von der verminderten aktuellen

Alkalescenz des Blutes und der Säfte infolge Anhäufung von CO_2 abhängig ist, und daß, sofern zwischen Stoffwechsel und Autolyse eine Beziehung existiert, sie sich durch denselben Mechanismus der veränderten Rk. vollzieht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 389—94. 30/10. [2/9.] Pavia. Inst. für exper. Pathol. der K. Univ.)
 ROMA.

Pharmazeutische Chemie.

H. Thoms, *Arzneimittelfabrikation in alter und neuer Zeit*. Nach einer kurzen geschichtlichen Übersicht über die Arzneimittelfabrikation in alter und neuer Zeit legt Vf. an einer Reihe von Beispielen in ausführlicher Weise dar, welche Gefahren die seit neuerer Zeit auf den Markt gebrachten, absichtlich falsch deklarierten Arzneimittel, wie Jodvasogen, Aspirophen, Citrocoll, Formurol, Eston, Epileptol, Phagocytin, Neu-Sidonal, Kephaldol, Arhovin, Jodofan, Pyrenol, für den deutschen Handel, die anständige chemische Industrie, die Ärzte, Apotheker u. Patienten mit sich bringen. Vf. spricht sich am Schlusse seiner Ausführungen für die Schaffung einer amtlichen Prüfungsstelle im Anschluß an ein Reichsamt aus. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 369—89. [8/10.*] Steglitz.)
 DÜSTERBEHN.

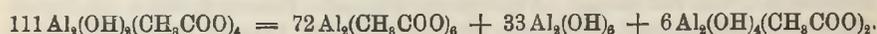
H. E. Barnard, *Verschlechterung einiger pharmazeutischer Präparate*. Nach Unterss. des Vfs. hatten von 330 Handelsproben Jodtinktur nur 34,0%, von 226 Proben Campherspiritus nur 26,1%, von 251 Proben Eisenchloridtinktur nur 29,9%, von 236 Proben Kalkwasser nur 52,5% den vorgeschriebenen Gehalt, während die anderen Proben große Abweichungen zeigten. Vf. stellte nun Verss. über die Haltbarkeit von *Jodtinktur* und *Campherspiritus* (bereitet nach der U. S. P.) an, in dem ein und dieselben Präparate monatelang auf verschiedene Weise aufbewahrt wurden, teils vor Licht geschützt, teils dem Licht mehr oder weniger ausgesetzt, teils gut, schlecht oder garnicht verschlossen. Das Ergebnis war folgendes: Weder J, noch Campher hatten sich bei irgend einem Vers. verflüchtigt oder ausgeschieden oder war sonstwie verloren gegangen, im Gegenteil waren die ungeschützten Lsgg. durch Verdunsten des A. konzentrierter geworden. Zur Analyse des Campherspiritus wurde ein Polaroskop von SCHMIDT u. HÄNSCH verwendet. (Pharmaceut. Review 26. 308—13. Okt.)
 HEIDUSCHKA.

Alessandro Cecchini, *Über ein neues Jodderivat*. Durch Einwirkenlassen von J in statu nascendi auf eine peptonisierte Albuminlsg. (10:100 W.) stellt Vf. ein neues Jodpräparat mit verschiedenem J-Gehalt von 1,75, 2,45 u. 3,48% her, das er *Jodopeptid* nennt. Es sind schwachgelbe Fll., mit grauer Fluorescenz, die in Ampullen von 5 ccm an 6—9 aufeinanderfolgenden Tagen nach TYNDALL nicht über 50° sterilisiert werden. Seinem Verhalten nach ist das Jodopeptid eine kolloidale Lsg., mit Schwermetalllsgg. gibt es reichliche Ndd., mit verd. CaSO_4 -Lsg. u. überschüssigem KOH die Biuretrk. Subcutan verabreicht, ist das Präparat besonders bei tuberkulösen Erkrankungen wirksam. Die J-Ausscheidung im Harn beginnt schon nach 1 Stde. und dauert bis zu 36 Stdn. lang, mit einem Maximum zwischen 10—24 Stdn. (Giorn. Farm. Chim. 57. 441—44. Okt. [Aug.] Mondovi. Hospital S. Croce.)
 HEIDUSCHKA.

F. Mameli und G. Ciuffo, *Über das Asiphyl*. Vorläufige Mitteilung. Vff. haben das *Hg-Salz der p-Anilinarsensäure*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{AsO}_3\text{H})_2\text{Hg}$ dargestellt und es wegen seiner Wrkg. Asiphyl genannt. Es ist ein weißes, an der Luft einen blau-grauen Ton annehmendes Pulver, wl. in W., aber leicht suspendierbar in Glycerin und Vaselineöl. In therapeutischer Beziehung besitzt es die Wirksamkeit seiner

Komponenten, ohne die unangenehmen Eigenschaften des Atoxyls zu haben. (Bollett d. Soc. Medico-Chirurgica di Pavia. Juli. 1 Seite. Pavia. Ist. di Chim. gen. e Clinica dermosifilopat. d. Univ.; Sep. v. d. Vfn.) HEIDUSCHKA.

Giovanni Candussio, *Über eine Eigentümlichkeit der Burowschen Lösung* Vf. hat BUROWSCHE Lsg. (*Liq. aluminii acetici*) verschiedener Herkunft in verschiedenen Verhältnissen verd. u. dabei beobachtet, daß bei einer Verdünnung 1:5, 1:4, 1:3 sich nach 48 Stdn. bei 1:2 nach 3—4 Tagen ein Nd. bildet, bei 1:1 gaben die nach des Vfs. Vorschrift (Pharm. Post 1898. Nr. 25) hergestellten BUROWSCHEN Lsgg. keinen Nd. Vf. hält demnach die Verdünnungen 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 nicht für ärztliche Verordnungen geeignet. Bei einer Verdünnung zu 25% bildet sich der Nd. nach seiner Ansicht nach folgender Gleichung:



(Boll. Chim. Farm. 47. 533—34. August. [Mai.] Parenzo.)

HEIDUSCHKA.

Eugen Seel, *Über Lysol- und Carboltabletten und die Verwendbarkeit des Raschigschen Verfahrens zur Bestimmung von m-Kresol in Kresoltabletten*. Die *Paralysoltabletten* vom Jahre 1906/07 (Ärztemuster) bestanden nach den Ergebnissen der vom Vf. seinerzeit in Gemeinschaft mit BEISSWENGER ausgeführten Unters., über die Vf. bereits kurz (Münc. med. Wchschr. 1907. 1518) berichtet hat, aus 85,7% der p-Kresolverb., $3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OK}$, u. 14,5% fester Seife neben unbestimmbaren Mengen einer geruchsverbessernden Substanz. Vgl. hierzu ZERNIK (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 7; C. 1908. I. 1202; II. 536). Die Prüfung dieser Tabletten nach RASCHIG ergab die Abwesenheit von m-Kresol; man hat mindestens 5 g Kresol in Arbeit zu nehmen, das Sulfurierungsgemisch vor Zugabe der HNO_3 gut zu kühlen, etwas mehr HNO_3 zu verwenden, als vorgeschrieben ist, und die HNO_3 möglichst rasch u. auf einmal einzutragen. Die Tabletten des Handels von 1908 können jedoch wegen ihres Gehalts an Talkum und Bolus neben der Seife nicht direkt der Nitrierung unterworfen werden. Diese Tabletten von 1908 waren ebenfalls frei von m-Kresol und bestanden aus rund 75% der erwähnten p-Kresol-p-Kresolkaliumverb., 15% Natronseife, 7,5% Talk und Bolus und 1,5% W. — Die *Carboltabletten* der Lysolfabrik SCHÜLKE & MAYR von 1906/07, welche aus der Verb. $3 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ bestehen, erwiesen sich als frei von Talk, Bolus etc. und enthielten 90,5% Phenol und ca. 1% W. Die von der genannten Fabrik neuerdings in den Handel gebrachten Carbolsäuretabletten, welche aus Diphenyloxalester bestehen sollen, ergaben einen Diphenyloxalestergehalt von 88,44%, wenn nach der Verseifung das Phenol bestimmt wurde, dagegen einen solchen von 94,7—95,4%, wenn die Oxalsäuremenge ermittelt wurde. Da diese Tabletten außerdem nur 2,9% W. und 0,106% Asche enthielten, so ist anzunehmen, daß in ihnen neben Diphenyloxalester einige % Monophenyloxalester enthalten sind. Angeblich sind die letztgenannten Tabletten in ihrer bakteriziden Wrkg. 4-mal stärker als Phenol. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 421—30. [17/8.] Stuttgart.) DÜSTERBEHN.

Frederick B. Power und **Harold Rogerson**, *Die Eigenschaften des officinellen Eisenarsenats* (vgl. S. 1490). Vf. geben eine Zusammenstellung der Angaben über *Eisenarsenat* in verschiedenen Pharmakopöen und weisen nach, daß die nach den verschiedenen Vorschriften aus Eisenvitriol und Dinatriumarsenat frisch dargestellten Präparate stets den beträchtlich größeren Teil des Fe als Ferrisalz enthalten, und daß deren Gehalt an Ferrosalz absolut kein Maßstab für das vorhandene Arsen ist, während sich nach der britischen Pharmakopöa von 1898 die Prüfungsvorschrift

des Präparats gerade auf die Ferrobest. beschränkt. (Mitteilungen aus den WELLCOME Chemical Research Laboratories Nr. 84. 10 Seiten.) FRANZ.

Agrikulturchemie.

Paul Ehrenberg, *Beiträge zur Ammoniakfrage I.* (Vergl. Mitt. d. Landw. Inst. d. Univ. Breslau 4. 1; C. 1907. II. 723.) Vf. berichtet über Vegetationsverss. mit verschiedenen Kulturpflanzen auf besandetem Hochmoorboden u. auf mit HCl ausgezogenem Odersand, bei denen der Einfluß der Reaktionsänderung durch die N-Düngung mit und ohne CaO-Beidüngung auf die Entw. der Pflanzen und die N-Aufnahme verfolgt wurde. Aus den Verss. geht hervor, daß die Reaktionsänderung infolge von N-Düngung unter gewissen Umständen große Bedeutung besitzt, u. daß sich sowohl durch die physiologisch saure Wrkg. des Ammoniumsulfats wie auch durch die physiologisch alkal. Wrkg. des Natronsalpeters sehr deutliche, zuweilen verheerende Schädigungen nachweisen ließen. In vielen Fällen wird die Ursache für verschiedene Wrkg. der beiden N-Düngemittel fast ausschließlich durch ihre physiologische Reaktionsfähigkeit begründet gewesen sein. Die Kulturpflanzen verhalten sich nicht gleich; so scheint der Mais eine besonders große Spannweite für Säure- und Basenempfindlichkeit zu besitzen. Einzelergebnisse s. Original. (Landw. Vers.-Stat. 69. 259—94. 15/10. Breslau.) MACH.

H. Svoboda, *Phosphorsäure mit verschiedener Citronensäurelöslichkeit als Wiesen düngung.* Vf. teilt die Resultate von ausgedehnten *Düngungsversuchen* auf Wiesen mit *Thomasmehlen* mit niedriger und hoher Citronensäurelöslichkeit mit. Berücksichtigt wurden die Beziehung zwischen Erntehöhe und Witterung, die Erntehöhe unter Hinblick auf die P_2O_5 -Düngung und die Rentabilität. Ferner finden sich Angaben über den Aschen- und P_2O_5 -Gehalt von Heu und Grummet und die P_2O_5 -Ausnutzung. Vf. folgert aus seinen Verss., daß hohe Citronensäurelöslichkeit eines P_2O_5 -Düngers die rasche Resorption und die Schnelligkeit der Wrkg. bedingt. Bei längerer Beobachtung eines P_2O_5 -Düngers (einige Jahre) muß als hauptsächlich wertbestimmender Faktor in erster Linie der Gehalt an Gesamt P_2O_5 angesehen werden. Die ausführlichen Tabellen sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 733—74. Lab. der Landes-Vers.- u. Lebensmittel-Unters.-Anstalt des Herzogtums Kärnten zu Klagenfurt. Oktober.) BRAHM.

Franz Preul, *Untersuchungen über den Einfluß verschieden hohen Wassergehaltes des Bodens in den einzelnen Vegetationsstadien bei verschiedenem Bodenreichtum auf die Entwicklung der Sommerweizenpflanze.* Die ausgedehnten Vegetationsverss. des Vfs. haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: 1. Der Wasserverbrauch der Pflanzen zur Erzeugung von 1 g Trockensubstanz an oberirdischer M. ist auf reichem Boden bedeutend geringer als auf armem. 2. Die durch Zufuhr von W. hervorgerufene Steigerung der Ernte ist um so größer, je nährstoffreicher der Boden ist. 3. Reichliche Bodenfeuchtigkeit nach anfänglicher Trockenheit, sowie konstant hohe Feuchtigkeit erhöht den Kornanteil der Gesamternte. 4. Die Entw. der Wurzeln wird durch den Reichtum des Bodens, wie durch die Feuchtigkeit erheblich beeinflusst. Sie war beim magern Boden bei konstanter Trockenheit, beim reichen Boden bei hoher Feuchtigkeit stärker. 5. Das 1000-Korngewicht wird durch Wasserzufuhr im späten Vegetationsstadium stark erhöht, besonders auf magerem Boden. 6. Der N-Gehalt von Korn und Stroh ist auf dem reichen Boden im allgemeinen höher als auf dem mageren. 7. Bei konstanter Trockenheit ist der N-Gehalt der Körner auf dem reichen wie auf dem mageren Boden bedeutend ge-

ringer, als bei konstanter Feuchtigkeit. 8. Wasserzufuhr im späten Vegetationsstadium erhöht auf dem mageren Boden den N-Gehalt der Körner bedeutend, auf dem reichen Boden nicht so stark. 9. Hohe Bodenfeuchtigkeit zu Beginn der Vegetation mit nachfolgender Trockenheit erzeugt Körner mit geringem N-Gehalt. 10. Auf reichem Boden ist auch beim Stroh der N-Gehalt bei konstanter Trockenheit geringer als bei konstanter Feuchtigkeit; auf magerem Boden ist das Umgekehrte der Fall. 11. Wasserzufuhr im letzten Vegetationsstadium rief noch eine bedeutende Anreicherung an N hervor; Wassermangel zu der gleichen Zeit, sowie am 1. Juli hat auf dem mageren Boden den N-Gehalt des Strohs noch etwas erhöht, auf dem reichen Boden stark vermindert. 12. Der Klebergehalt der Weizenkörner wird im allgemeinen wie ihr N-Gehalt durch den Bodenreichtum und durch den Feuchtigkeitsgehalt in den einzelnen Vegetationsstadien bestimmt, jedoch scheint er diesem nicht vollkommen parallel zu gehen.

Bezüglich der beobachteten Einww. auf die Halm- und Internodienlänge, die Länge, Form u. Ährchenbildung der Ähre muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. Landw. 56. 229—71. 17/10. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d Univ.)

MACH.

Konrad Friedlaender, *Über die Verdaulichkeit verschiedener Sorten Rieselheu im Vergleich zu Wiesenheu gleicher Provenienz.* Die vergleichenden Fütterungsverss., die Vf. an Hammeln mit 3 Rieselheu- und 2 Wiesenheusorten durchgeführt hat, haben erkennen lassen, daß die Verdaulichkeit des Rohproteins beim Rieselheu deutlich, die des Echtproteins immer noch merkbar besser ist, als beim Wiesenheu, was bei dem größeren N-Reichtum aller Rieselheuarten einen erheblichen Mehrwert bedingt. In bezug auf die N-freien Stoffe verhält es sich aber umgekehrt. Das Rieselheu kann bei seinem absolut genommen geringen Gehalt an N-freien Nährstoffen, zumal an Kohlenhydraten das Wiesenheu in dieser Beziehung nicht erreichen. Das geht auch aus den Stärkewerten hervor, die bei den Rieselheusorten zwischen 23,9—25,6 schwankten. Der Gehalt an verdaulichem Eiweiß betrug 6,4—9,7%. (Landw. Vers.-Stat. 69. 245—58. 15/10. Breslau. Inst. d. Univ. f. Pflanzenproduktionslehre.)

MACH.

A. Morgen, *Über die Menge Milchfett, welche von Ziegen und Milchschafern erzeugt wird.* Nach Unterss. über die Wrkg. des Nahrungsfettes auf die Milchproduktion, die von 10 Versuchsstationen (Ber. d. D. Landw.-Rates 1907 Berlin, PAUL PAREY) ausgeführt wurden, hat eine Erhöhung der Fettgabe auf mehr als 0,4 Tle. auf 1000 Tle. Lebendgewicht die B. des Milchfettes bei Kühen nicht zu begünstigen vermocht. Vf. hat demgegenüber gefunden (vgl. Landw. Vers.-Stat. 66. 63; C. 1907. I. 1452 u. dort angegebene Hinweise), daß bei Schafen u. Ziegen das Nahrungsfett in einer Menge von 0,5—1 Tl. auf 1000 Tle. Lebendgewicht sehr günstig auf die B. des Milchfettes wirkt. Die an der Hand eines umfangreichen Materials angestellten Berechnungen über die Fettmenge, welche von Kühen bezw. von Schafen u. Ziegen in einer Lactationsperiode u. täglich auf 1000 kg Lebendgewicht erzeugt werden, lassen nun keinen Zweifel zu, daß Schafe u. Ziegen relativ erheblich mehr Milchfett erzeugen als Kühe. Es ist daher auch verständlich, daß Schafe und Ziegen größere Ansprüche an das Nahrungsfett stellen, und daß die optimale Fettwrkg. bei ihnen höher liegt. (Landw. Vers.-Stat. 69. 295—316. 15/10. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)

MACH.

Analytische Chemie.

O. Foerster, *Die maßanalytisch-alkalimetrische Methode der Bestimmung der alkalischen Erden in Düngemitteln und Boden.* Bei der Titration der alkal. Erden

bietet die Anwendung von HCl gegenüber der von H_2SO_4 erhebliche Vorteile. Die B. des swl. $CaSO_4$, welches die völlige Auflösung der basisch wirkenden Verbb. beeinträchtigt, wird vermieden; auch ist das lästige und fehlerbedingende Pulvern der Untersuchungssubstanz unnötig. Vf. empfiehlt folgendes Verf.: Man bereitet die Probe nach der für Düngemittel geltenden Vorschrift vor, bringt von Ätzkalken 4 oder 5 g, von kohlen sauren Kalken 8 oder 10 g in einen 400 oder 500 ccm-Kolben, gibt 200, bezw. 250 ccm n. HCl zu, läßt unter öfterem Umschwenken mehrere Stunden kalt oder $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade stehen, füllt auf und filtriert. Vom Filtrat bringt man 100 ccm in ein 200 ccm-Kölbchen, titriert nach Zusatz des Indicators mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH bis zum Farbumschlag, gibt 1—2 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl zu und erhitzt einige Minuten zum Kochen. Bei nur geringen, den Umschlag nicht störenden Ausscheidungen von Sesquioxiden kann man mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH zurücktitrieren, meistens füllt man besser mit CO_2 -freiem W. auf und titriert 100 ccm des Filtrats; die hierbei verbrauchte Menge $\frac{1}{2}$ -n. NaOH ist bei der Berechnung zu verdoppeln. Auch die normalen Calciumsilicate, die ebenfalls zu den basisch wirkenden Verbb. gehören, werden bei dem angegebenen Verf. vollständig gel. und ihrem Kalkgehalt entsprechend mit bestimmt. (Landw. Vers.-Stat. 69. 235—43. 15/10. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

B. Reich, Über Farbenreaktionen einiger ätherischer Öle, mit Berücksichtigung der Untersuchung der Fette gewürzter Schokoladen. Die Angaben von GERBER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 65; C. 1907. I. 846) wurden durch Versuche mit den, den zum Würzen von Schokolade benutzten Gewürzstoffen (Nelken, Zimmt, Vanille, Benzoecharz u. Perubalsam) eigentümlichen Geruch- u. Geschmacksstoffen (Nelkenöl, Zimtaldehyd, Vanillin, Benzaldehyd), sowie mit einigen anderen äth. Ölen und in solchen enthaltenen Körpern bestätigt u. erweitert. Danach enthält *Nelkenöl* Furfurol und gibt daher mit Sesamöl u. Salzsäure die Sesamölrk. *Eugenol* und solches enthaltende Öle (Nelkenöl, Pimentöl, Bayöl) geben mit konz. HCl beim Erwärmen, sowie mit $SnCl_2$ -Lsg. und mit Vanillin-HCl rote, weinrote u. gelb- bis braunrote Färbungen. *Zimtaldehyd* gibt mit *Sesamöl* u. konz. HCl eine rotviolette Färbung, Vanillin gibt hierbei eine blauviolette und Benzaldehyd eine gelbrote (safranrote) Färbung. Bei der Unters. von Fetten gewürzter Schokoladen ist auf diese Farbenrkk. Rücksicht zu nehmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 452—59. 15/10. Leipzig. Kgl. Untersuchungsanstalt beim Hygien. Inst.)

RÜHLE.

Karl Mieko, Über die Untersuchung des Jamaika- und Kunstrums und zur Kenntnis des typischen Riechstoffes des Jamaikarums. I. Die Untersuchung des Jamaika- und Kunstrums erstreckte sich auf die Best. des Gehaltes an A., der freien Säure im Destillat, der Ester durch kalte Verseifung. Außerdem wurden 200 ccm Rum nach Zusatz von 30 ccm W. gebrochen destilliert; hierbei wurden 7 Fraktionen von je 25 ccm und eine 8., die den Rest des Destillats enthielt, gewonnen. Diese Fraktionen dienten zur Vornahme von Riechproben, die zurzeit vorwiegend die Erkennung von echtem Rum oder Kunstrum oder eines Gemisches beider ermöglichen. Die Werte der chemischen Analyse bieten eine Stütze für die Beurteilung auf Grund der Geruchanalyse; insbesondere läßt die *Esterzahl* erkennen, ob ein konz. oder gestreckter Rum vorliegt.

II. Der typische Riechstoff des Jamaikarums tritt gewöhnlich erst in der 5. oder 6. Fraktion (s. o.) auf; es ist ein fl., farbloser, sich an der Luft verflüchtigender Körper, dessen Kp. höher ist als der des A.; er besitzt den Charakter eines äth. Öles und scheint zu den Terpenen in Beziehung zu stehen. Ein Ester, Aldehyd oder Keton ist er nicht. Neben dem typischen Riechstoff kommt im Jamaikarum, wie in den andern Edelbranntweinen, noch ein terpenartig riechender

Körper vor, der sich ebensowenig wie ersterer im Kunstrum findet, aber wegen seines schwächeren Geruchs für die Echtheit des Jamaikarums weniger bedeutsam ist als der allein in diesem vorkommende typische Riechstoff. (Vergl. WILLIAMS Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 498; C. 1907. II. 719.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 16. 433—51. 15/10. Graz. Staatl. Unters.-Anstalt für Lebensmittel.)

RÜHLE.

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Gleichzeitige Bestimmung der Sulfate, der Gesamtacidität und der Gerbstoffsubstanzen im Wein.* (Forts. von S. 1743) Vf. erörtern das Prinzip der Methode, die Arbeitsweise und die Resultate des Verf. in eingehender Weise. Über den gleichen Gegenstand ist bereits kurz aus den C. r. d. l'Acad. des sciences (S. 913) berichtet worden. Nachzutragen ist folgendes. Zur Ermittlung der Sulfatmenge, der Gesamtacidität und des Gerbstoffgehalts hat man die Abszissen Ob, Oc und ch mit 0,435, 0,375, bezw. 0,64 zu multiplizieren, unter Verwendung von $\frac{1}{4}$ -n. Barytwasser. (Schweiz. Wechr. f. Chem. u. Pharm. 46. 690—94. 24/10. Lausanne. Lab. f. physik. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Alfred Wločka, *Automatische Probeentnahme für Malz, Gerste und andere Getreidearten.* Ein stumpfwinklig gebogenes Blechrohr von 30—35 mm lichter Weite steht einerseits durch die Mitte der schiefen Rumpffläche mit dem Entleerungsrumpf der automatischen Wage in Verbindung und mündet andererseits in eine Blechkanne von 5—6 kg Inhalt mit durchlochem Deckel. Bei jeder Kippung der automatischen Wage werden etwa 30 g entnommen; die Probenahme erfolgt vollkommen mechanisch. (Wechr. f. Brauerei 25. 696—97. 31/10. Erfurt. Betriebslab. der Malzfabrik FRITZ WOLFF.) MEISENHEIMER.

O. F. Black, *Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der β -Oxybuttersäure im Harn.* Durch Oxydation der β -Oxybuttersäure mit H_2O_2 entsteht Acetessigsäure, die Vf. durch die Färbung mit Eisenchlorid nachweist. 2—3 Tropfen H_2O_2 werden zu einer verd. Lsg. von β -Oxybuttersäure zugegeben und dann mit einigen Tropfen einer 5%ig. Eisenchloridlsg. versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine dunkelrote Färbung ein, die bei längerem Stehen verblaßt. Vorbedingungen für das Gelingen der Rk. sind beinahe neutrale Rk. und Ausführung in der Kälte. Ein großer Überschuß von Eisenchlorid und H_2O_2 ist zu vermeiden. Die Rk. ist bei einer Verdünnung von 1 : 10000 noch empfindlich. Zum qualitativen Nachweis im Harn empfiehlt Vf. nachstehendes Verf.: 5—10 ccm Harn werden vorsichtig in einer Porzellanschale auf $\frac{1}{3}$ des Volumens verdampft, mit einigen Tropfen konz. HCl angesäuert und mit Gips zu einem dünnen Brei verrührt. Die erhärtete, trockene, gepulverte M. wird 2 mal mit Ä. extrahiert, letzterer verdampft, der Rückstand in W. gel., mit $BaCO_3$ neutralisiert und dann obige Rk. ausgeführt. Unter Benutzung des Soxhletapparats mit innen angebrachtem Heber läßt sich die Methode auch quantitativ gestalten. (Journ. of Biol. Chem. 5. 207—10. Oktober. [29/7.] HARVARD Medical School. Biolog. Chem. Lab.) BRAHM.

Philip A. Shaffer, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der β -Oxybuttersäure im Harn.* Vf. benutzt zur Best. der β -Oxybuttersäure die Rk., die sich bei der Oxydation dieser S. mit Kaliumdichromat zu Aceton u. CO_2 abspielt u. empfiehlt nachstehendes Verf. 25—250 ccm Harn werden in einer 500 ccm Meßflasche mit überschüssigem Bleiessig und 10 ccm konz. NH_3 versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt u. filtriert. 200 ccm des Filtrats werden auf 500—600 ccm verdünnt, und unter Zusatz von 15 ccm konz. H_2SO_4 und etwas Talkum destilliert. (250 ccm Destillat A.) Bei der Destillation ersetzt man zweckmäßig aus einem Tropftrichter das verdampfte W. Das Destillat A enthält das präformierte u. das

aus der Acetessigsäure gebildete Aceton nebst flüchtigen Fettsäuren. Durch nochmalige Dest. des Destillats A unter Zusatz von 5 ccm NaOH-Lauge (10% ig.) gewinnt man Destillat A₂, welches mit 1-n. Jodlsg. und Thiosulfat titriert wird. Der Rückstand, aus Urin + H₂SO₄ bestehend, von Destillat A wird mit 400 bis 600 ccm einer 0,1–0,5% igen Kaliumdichromatlg. destilliert. Letztere läßt man ebenfalls aus einem Tropftrichter vorsichtig nachfließen. Es werden ungefähr 500 ccm Destillat B aufgefangan. Letzteres wird unter Zusatz von 20 ccm einer 3% igen H₂O₂-Lsg. nochmals abdestilliert (Destillat B₂) und letzteres, ca. 300 ccm mit J und Thiosulfat titriert. (Journ. of Biol. Chem. 5. 211–223. Okt. [8/8.] New-York. CORNELL Univ. Medical College. Departm. of Experm. Pathology.) BRAHM.

Heinrich Wichern, *Zur quantitativen Bestimmung der Reduktionskraft von Bakterien und tierischen Organen*. Vf. beschreibt eine Methode zur quantitativen Messung der Reduktionswrkg. von Bakterien, die auf der von KNECHT u. HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3318; C. 1905. II. 1512) angegebenen Methode der maßanalytischen Best. mehrerer Farbstoffe mit Leukoverbb. unter Anwendung des Titanchlorids beruht. Vf. benützt zu seinen Verss. das Methylenblau, dessen Titration auch in der Kälte ausführbar ist, wenn man zu der Farbstofflg. einige ccm einer 10–20% igen H₂SO₄ hinzufügt. Zur Einstellung der Titantrichloridlg. wurde eine Ferrichloridlg., die in 10 ccm genau 0,1 g reines Eisen enthält, benützt. Bei den Verss., über deren nähere Anordnung auf das Original verwiesen werden muß, werden die von den Bakterien, bezw. tierischen Organen nicht reduzierten Farbstoffmengen titriert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 365–77. 30/10. [26/8.] Leipzig. Medizin. Klinik.) RONA.

Amedeo Monferrino, *Beitrag zum Studium der Chemie des Atoxyls*. Vf. bespricht zuerst die Konstitution des Atoxyls, dann führt er folgende Rkk. an, wodurch es sich von Natriumorthoarseniat unterscheidet: Wss. Atoxylsg. gibt mit Lsgg. der Schwermetalle Ndd.; AgNO₃ einen weißen, in NH₃ l. Nd.; CuSO₄ einen flockigen, hellgrünen, in NH₃ l., in NaOH unl. Nd.; FeCl₃ einen weißlichen, im Überschuß des Reagenses l. Nd.; HgCl₂ einen weißen, in verd. HCl, H₂SO₄, HNO₃ l. Nd. Bei Zusatz von konz. HCl und etwas festem Natriumhypophosphit zu Atoxylsg. entsteht ein orangegelber, in konz. HNO₃ l. Nd. Magnesiainischung erzeugt keinen Nd. — Des weiteren erwähnt Vf. eine Reihe von Rkk., wodurch sich das Atoxyl von *Anilinchlorhydrat* unterscheidet: Gießt man in einem Reagensglas zu etwas trockenem KClO₃ nacheinander S., W. und wss. Atoxylsg. in der Weise, daß 3 Schichten entstehen, so bilden sich bei Anwendung von HCl weiße Krystalle (Anilinchlorhydrat rotviolette); bei HNO₃ bildet sich an der Berührungsstelle eine rosenrote Färbung und ein hellbrauner Ring (Anilinsalz eine violette Färbung); bei H₂SO₄ ein roter, dann braun werdender Ring (Anilinsalz blutrot bis bläulich). Mit Cl-W. überschichtet, entsteht bei Atoxylsg. eine gelblichrote, bei Anilinchlorhydrat eine violette Färbung. Mit konz. H₂SO₄ und K₂Cr₂O₇ färbt sich Atoxyl grasgrün, Anilinsalz schmutzigggrün. Atoxylsg., mit NaNO₂-Lsg. erwärmt, nimmt eine strohgelbe Farbe an, die durch NaOH grünlich wird, durch H₂SO₄ verschwindet sie, Anilinchlorhydrat gibt bei dieser Rk. eine gelbe Trübung, die beim Erwärmen schmutzigtrot wird, durch NaOH verschwindet die Trübung. — Zum Schluß empfiehlt Vf., die Atoxylsg. vor Licht geschützt aufzubewahren u. die Sterilisation derselben nach dem TYNDALLSchen Verf. bei höchstens 60–65° vorzunehmen, damit keine Zers. eintritt, ferner erwähnt er noch, daß das Ist. di Chim. e Medic. Modern. in Neapel ein Prod. mit 37,69% As herstellt, das *Protoxyl* genannt wird u. sich von dem Anilid der Metaarsensäure, C₆H₅NHAsO₂, ableitet, es soll die unangenehmen

Nebenwrkkg. nicht besitzen, sein Hg-Derivat heißt *Atoxifil*. (Boll. Chim. Farm. 47. 565—69. August. [1/6.] Carpignano Sesia.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Leo Michael Cohn, *Härten von Magnetstahl*. Vf. diskutiert die Bemerkungen von HANNACK (S. 1137), daß sich beim Härten von Magneten im elektrischen Ofen Schwierigkeiten einstellen, und teilt einige eigene Beobachtungen aus der Praxis mit. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen 28. 1626—28. 4/11. [31/8.] Sheffield.) GROSCHUFF.

Fr. Herles, *Über optisch aktive Nichtzuckerstoffe der Rübe, welche der Einwirkung des Kalkes bei der Saftreinigung unterliegen, und über ihre polarimetrische Bestimmung*. Die häufig beobachtete Nichtübereinstimmung der Ausbeute mit dem Zuckergehalt der verarbeiteten Rübe führt Vf. auf die Anwesenheit verschiedener optisch aktiver Substanzen zurück, von denen einige durch die Behandlung mit Kalk abgeschieden oder derart zersetzt werden, daß ihr Polarisationsvermögen sich vermindert. Dieselben finden in den nachweisbaren Verlusten ihren Ausdruck. Vf. empfiehlt neben der üblichen Polarisationsbest. des Rübensaftes dieselbe auch nach der Einw. von Kalk u. einer erhöhten Temp. auszuführen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 94—98. Nov.) BRAHM.

Albert Hase, *Steigerung der Gesamtausbeute mittels rationeller Sirupaufarbeitung*. Vf. teilt ein in der Praxis bewährtes Verf. der Sirupaufarbeitung mit, das eine Mehrausbeute von 0,75—1,1% an Erstprod. und dementsprechender Verminderung der II. Füllmasse um 1—1,5% bedingt. Gleichzeitig findet eine Steigerung der Gesamtausbeute und Herabdrückung des Melasserestes statt. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 33. 98—100. Wodolka. Nov.) BRAHM.

Gottfr. Jakob, *Beiträge zur Paraffinierungsfrage*. Vf. weist in Erwiderung der Veröffentlichung von NATHAN u. MÜLLER (S. 1548) darauf hin, daß er früher (S. 548) ausdrücklich betont habe, daß nach Sättigung der äußeren Holzfasereihen ein sekundäres Auftragen einer dünnen Paraffinschicht unbedingt erforderlich sei. — Vorzüglich geeignetes, undurchlässiges Paraffin wird als *Paraffinal* von der Firma JEAN HEBEL u. KARL JUNGK in Mannheim in den Handel gebracht. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 512—14. 23/10. Frankfurt a. M. Betriebslab. der Brauerei BINDING A.-G.) MEISENHEIMER.

C. J. Lintner, *Über das Würzkekochen*. Um eine vollständige Sterilisation der Würse zu erzielen, genügt es, $\frac{1}{4}$ Stde. zu kochen. Nach 1stdg. Kochen ist die Hauptmenge der koagulierbaren Eiweißstoffe ausgeschieden, bei Ggw. von Hopfen sogar schon nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochdauer. Die Kälteempfindlichkeit letzterer Würzen ist indessen größer als die der ohne Hopfen gekochten. Als bestes Kriterium der Beendigung des Kochprozesses kann die Bruchbildung gelten; kocht man noch länger, so läuft man Gefahr, bereits koagulierte unerwünschte Eiweißstoffe wieder in Lsg. zu bringen. Längere Zeit erfordert das Hopfen der Würze; wahrscheinlich entstehen beim Kochen von Hopfenharz mit W. neue aromatische Stoffe, welche für Geschmack und Aroma des Bieres von Bedeutung sind. Durch vorangehende gründliche Zerkleinerung des Hopfens würde man die zum Hopfen erforderliche Zeit vielleicht abkürzen können. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 525—28. 30/10. Vortrag von der Mitgliederversammlung der wissensch. Stat. f. Brauerei in München.) MEISENHEIMER.

W. Georg junior, *Bericht über englische Mälzerei*. Angaben über englische Arbeiterverhältnisse, über die Anlage der Tennen und Darren und über die Malzbereitung. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 497—500. 16/10. 509—12. 23/10. Schweinfurt. Vortrag vor der Mitgliederversammlung der wissensch. Station f. Brauerei in München.)

MEISENHEIMER.

Gottfried Jakob und **E. Rausch**, *Die vorteilhafteste Verarbeitung des Farbmalzes in der Praxis*. (Vgl. S. 1388.) Kocht man *Farbmalz* 1 Stde. mit W., so erhält man um etwa 6% höhere Extraktausbeuten, als wenn man bei 20° extrahiert; das Färbevermögen der bei niederen Temp. gewonnenen Auszüge ist um etwa 25% geringer. Die Verluste, die bei kalter Behandlung der Farbmalmzmaische entstehen, sind demnach ziemlich beträchtliche, doch werden sie nach Ansicht des Vf. wieder wett gemacht durch hervorragende Geschmacksverbesserung des damit erzielten dunklen Bieres. Für kalte Auslaugung des Farbmalzes eignet sich eine von der Apparatebauanstalt GEISSEL in Frankfurt a. M. angefertigte einfache Vorrichtung. — Zum Schluß beschreibt Vf. die Verf. zur Herst. von *Färbebieren*, von welchen er das von SCHRAMM, D.R.P. 127925 für das beste erklärt; doch dürfte der Verwendung von Farbmalz der Vorzug zu geben sein. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 500—4. 16/10. 515—19. 23/10. Frankfurt a. M. Betriebslab. der Brauerei BINDING A.-G.)

MEISENHEIMER.

L. Pelet-Jollivet und **A. Wild**, *Zustand von Farbstoffen in Lösung*. Um festzustellen, ob Farbstofflsgg. kolloidale Lsgg. oder Elektrolyte sind, wurden verschiedene Farbstofflsgg. auf ihre Leitfähigkeit und ihr Verhalten unter dem Ultramikroskop untersucht. Die Lsgg. basischer Farbstoffe, wie Fuchsin, Methylenblau, Krystallviolett, Safranin, sind Elektrolyte; sie sind bei hinreichender Verdünnung vollständig in zwei Ionen gespalten, ohne daß sich eine auch nur schwache Hydrolyse nachweisen ließ. Saure Farbstoffe sind, wie Leitfähigkeitsbest. mit Krystallponceau u. Naphtholgelb S ergaben, ebenfalls Elektrolyte. Von substantiven Farbstoffen wurde das Na-Salz des Kongorots untersucht. Auch dies erwies sich als Elektrolyt, wogegen die freie S. des Kongorots, welche, in der Kälte wenigstens, keine Färbeeigenschaften besitzt, eine kolloidale Lsg. von blauer Farbe bildet. — Das Studium zahlreicher Farbstofflsgg. unter dem *Ultramikroskop* führt zu folgenden Schlußfolgerungen: Fuchsin, Roccellin und die substantiven Baumwollfarbstoffe, wie Kongorot, Benzopurpurin etc., können bei der Konzentration 4:1000 als im Zustand einer falschen Lsg. existierend betrachtet werden. Im Alkaliblau haben sich Micellen nicht nachweisen lassen. Die bei Zusatz von Salzlsgg. zu Farbstoffen zu beobachtenden Erscheinungen entsprechen im allgemeinen den Regeln der Koagulation von Kolloiden; indessen kann der Zusatz eines Elektrolyten zu einer Farbstofflsg. auch eine durch doppelte Umsetzung bedingte chemische Rk. veranlassen, was die Deutung der Beobachtungen erschwert. — Im allgemeinen kann man sagen, daß die Farbstoffe in dissoziiertem Zustande existieren; einige weisen aber zu gleicher Zeit Erscheinungen des kolloidalen Zustandes auf. Der Zusatz eines Elektrolyten begünstigt den Übergang der Farblsg. in den Zustand einer falschen Lösung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 683—85. 19/10.*; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1087—94. 20/11.)

HENLE.

H. W. Woodall, *Kontinuierliche Entgasung in Vertikalretorten*. Kurze Geschichte des Systems der Entgasung in Vertikalretorten. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 1025—30. 31/10.)

HENLE.

E. Paternò und **F. Traetta-Mosca**, *Über die mikrographische Struktur der Ballistite*. In dieser durch 42 Mikrophotographien erläuterten Arbeit beschäftigten

sich Vf. mit der Struktur von Explosivkörpern, wie *Ballistit* und *Solenit*, u. Mk. Irgend welche praktische Ergebnisse, die zur Unterscheidung und Charakterisierung der Sprengstoffe dienen könnten, haben die Unterss. bisher nicht geliefert. Jedenfalls hat es sich gezeigt, daß nach der Nitrierung nichts mehr von der Struktur der Baumwollfaser erhalten ist, und daß die Elemente dieser Faser völlig deutlich erkennbar sind, auch wenn man das Nitroglycerin ihr einverleibt hat. Diese Tatsache spricht auch dafür, daß der Vorgang der Gelatinierung der nitrierten Baumwolle als ein physikalischer Prozeß anzusehen ist. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 512–14. 1/11. [7/8.])
ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 204058 vom 27/3. 1907. [12/11. 1908].

Société anonyme „Origo“, Brüssel, *Verfahren zur Aufschließung von Torf zwecks Alkoholgewinnung*. Torf wurde bisher zwecks Alkoholgewinnung in der Weise aufgeschlossen, daß man ihn im Autoklaven mit angesäuertem W. erhitzt, so daß die *gummiartigen Körper* verzuckert werden, worauf man die M. nach ihrer Neutralisation mit Hefe vergären läßt und schließlich die vergorene Fl. destilliert. Nach dem neuen Verf. wird nun bei der Aufschließung des Torfes im Autoklaven nicht angesäuertes W., sondern die vergorene alkoholhaltige Fl., die beim Aufschließen des Torfes mittels S. und nach der darauffolgenden Vergärung der Torfmaische erhalten wird, verwendet. Auf diese Weise wird die Dest. der vergorenen Fl. zu gleicher Zeit mit der Verzuckerung der gummiartigen Substanzen ausgeführt, wobei man nur wenig frische S. zuzuführen braucht. Vor allem wird Brennstoff erspart, weil die zur Verzuckerung der gummiartigen Substanzen erforderliche Wärme gleichzeitig zur Dest. der bereits vergorenen Fl. ausgenutzt wird. Dies geschieht dadurch, daß man den zum Ablassen der großen im Torf enthaltenen Luftmenge an dem Autoklaven, in welchem die Verzuckerung des Torfes durch Einleiten von Dampf in die M. bewirkt wird, angebrachten Hahn offen läßt. Aus diesem Hahn strömt alsdann ein Gemisch von Luft und Dampf aus, das den A. und die aromatischen Körper des Torfes mitreißt, die in beliebiger Weise kondensiert oder auch direkt in eine Rektifikationskolonne geleitet werden können.

Kl. 8i. Nr. 204398 vom 28/12. 1906. [21/11. 1908].

Abraham Kronstein, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Darstellung eines alkali-beständigen Linoleums*. Das zur Herst. von Linoleum gewöhnlich benutzte *Linoxin* (festes Leinöl nach TAYLOR oder WALTON) ist in verd. Alkalien l., so daß daraus hergestelltes Linoleum alkaliunbeständig ist; zur Herst. eines *alkali-beständigen Linoleums* benutzt man nach Pat. 180621 bereits Holzöl; es wurde nun aber gefunden, daß man auch die anderen *trocknenden Öle*, z. B. *Leinöl*, hierzu verwenden kann, wenn man dieselben durch fraktionierte Dest. von ihren festen Fetten (ca. 8%) befreit, das so gewonnene *Dicköl* durch Erhitzen zum Erstarren bringt und in der üblichen Weise auf Linoleum weiter verarbeitet.

Kl. 12e. Nr. 204061 vom 26/7. 1907. [6/11. 1908].

Wilhelm Gotthilf Schröder, Lübeck, *Verfahren und Vorrichtung zur stetigen Herstellung von Emulsionen*. Die *ununterbrochene Herst. einer Emulsion* wird nach diesem Verf. dadurch bewirkt, daß man eine größere Anzahl, beispielsweise drei, Schlagbutterfässer od. dgl. Mischgefäße hintereinanderschaltet u. die Fässer durch gegebenenfalls mit Absperrvorrichtungen ausgestattete Rohre oder enge Durchlässe

verbindet. Setzt man die Fässer übereinander, so fließt die Emulsion selbsttätig von einem zum anderen, während durch die dazwischenliegenden Absperrvorrichtungen die Durchlaßgeschwindigkeit geregelt werden kann. Andererseits kann man auch, da jeder Emulgierapp. lediglich aus einem Gefäß besteht, die Geschwindigkeit der Rührwerke und somit die eigentümliche Art der Mischung auf das genaueste übersehen und entweder ein für allemal oder je nach Bedarf einstellen und überwachen; es ist wesentlich, daß die zu verarbeitende M. während der Emulgierung durch stufenweise immer langsamer arbeitende Mischwerke behandelt wird.

Kl. 12c. Nr. 204062 vom 26/7. 1907. [9/11. 1908].

Wilhelm Gotthilf Schröder, Lübeck, *Vorrichtung zum Zerreiben von Emulsionen*. Bei dieser zum Zerkleinern der Bestandteile von Emulsionen z. B. zur *Homogenisierung von Milch, Herst. von Margarine, von Salben* etc. dienenden Vorrichtung wird die zu emulgierende Fl. in an sich bekannter Weise zwischen zwei teilweise aufeinander schleifenden Flächen hindurchgepreßt. Das Einleiten in den Raum zwischen diesen Flächen geschieht aber unter Vermittlung einer zu den Reibflächen gleichachsrig angeordneten turbinenartigen Vorrichtung, welche die zentral zugeleitete Fl. zunächst gründlich mischt und mit großer Geschwindigkeit radial in die ringförmige Reibspalte einführt. Hierdurch wird zunächst erreicht, daß der Druck der zugeführten Fl. bedeutend verringert werden kann, weil die Geschwindigkeit, mit der die zu emulgierende Fl. in die eigentliche Reibspalte eintritt, durch die turbinenartige Vorrichtung erzeugt, bezw. vergrößert wird. Ferner wird durch diese turbinenartige Vorrichtung ein gutes Vormischen der Emulsion hervorgebracht, so daß in die Spalten eine bereits sehr gut vorgemischte Emulsion eintreten muß.

Kl. 12a. Nr. 204030 vom 2/5. 1907. [7/11. 1908].

Paul Borgnet, Lüttich, *Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzlösungen*. Bei dieser Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzlösungen sind die bekannten, um ihre Längsachse drehbaren walzenförmigen, wagerecht im Elektrolyten liegenden *Kathoden* auf diesen freischwimmend angeordnet, wobei der Elektrolyt in ununterbrochene, in der Achsenrichtung der Kathode verlaufende Strömung versetzt wird. Dadurch, daß die Kathoden an ihrem einen Ende mit einem Schraubensfügel oder einem sie teilweise umziehenden Schraubengang versehen sind, kann die Strömungsenergie des Elektrolyten zum Antrieb der Kathode nutzbar gemacht werden.

Kl. 12i. Nr. 204063 vom 12/12. 1907. [7/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 119676 vom 24/5. 1899; vgl. C. 1901. I. 921.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun, um noch konzentriertere Lsgg. von Alkalihydrosulfiten zu erhalten, in der Weise abgeändert, daß man Zinkstaub mit einer wss. Alkalilsg. (Natronlauge, Ammoniak u. dgl.) mischt u. erst in diese Mischung schweflige S. einleitet, und zwar in solcher Menge, daß auf 2 Mol. Alkalihydroxyd 3 Mol. schweflige S. entfallen. Dabei bildet sich zunächst das Doppelsalz *Zinkalkalihydrosulfid*, aus dem in bekannter Weise durch Umsetzung mit Ätzkalk etc. eine konz. Alkalihydrosulfitlsg. gewonnen wird. Anstatt der freien Alkalien kann man natürlich auch Alkalisalze solcher SS. verwenden, die keine stärkere Acidität besitzen als die schweflige Säure selbst, z. B. Natriumcarbonat, Pottasche oder auch neutrale Salze der schwefligen S. selbst, wie z. B. Natriumsulfid. In letzterwähntem Falle braucht man natürlich nur noch 2 Mol. schweflige S. zur Einw. zu bringen.

Kl. 12i Nr. 204279 vom 20/7. 1907. [16/11. 1908].

C. v. Girsewald, Halensee b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Natriumperborat aus Natriummetaborat und Wasserstoffsperoxyd*. Das neue Verf. besteht im wesentlichen in einer Verbesserung des bekannten TANATARSCHEN Verf. zur Darst. von Natriumperborat aus Natriummetaborat und Wasserstoffsperoxyd, und zwar bezweckt es die Darst. des Perborats in der allein für technische Zwecke in Frage kommenden *grobkristallinischen* Form. Dies wird nun dadurch erreicht, daß man das *Wasserstoffsperoxyd* auf das *Natriummetaborat* in Ggw. von *Natriumhydroxyd* u. *aussalzender Mittel*, wie Natriumchlorid, bei niedriger Temp. einwirken läßt. Das so erhaltene Salz ist rein weiß, grobkristallinisch und nahezu chemisch rein, sein Sauerstoffgehalt ist 10,37% (Theorie 10,38%). Die Verunreinigung durch Spuren von Natriumchlorid ist praktisch gleich Null, da das Chlorid durch analytische Methoden nur eben noch nachweisbar ist. Das Perborat soll als *Oxydationsmittel*, *Bleichmittel*, *Desinfektionsmittel* etc. Verwendung finden.

Kl. 12k Nr. 204204 vom 14/5. 1907. [12/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202563 vom 10/3. 1907; vgl. S. 1656.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß an Stelle des Cyanstickstoffitans die *Titannitride* verwendet werden, wobei die Anwendung von konz. Schwefelsäure ausgenommen ist.

Kl. 12i Nr. 204353 vom 27/11. 1906. [17/11. 1908].

Frédéric Benker, Clichy (Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von freier Schwefelsäure und neutralem Natriumsulfat aus Natriumbisulfat*. Die Austreibung der freien Schwefelsäure aus dem Bisulfat durch bloßes Erhitzen läßt sich im Großen nicht ausführen, da es hierbei schmilzt, und keine Apparatur auf die Dauer der Einw. von geschmolzenem Bisulfat widersteht. Um dies zu vermeiden und gleichzeitig das *neutrale Sulfat* in einem Zustande zu gewinnen, in dem es als marktfähige Ware in den Handel gebracht werden kann, wird nun ein Gemisch von *Natriumbisulfat* und *Kieselsäure* (feinem Sand), *Silicaten* oder anderen durch das Bisulfat nicht angreifbaren Stoffen, z. B. *wasserfreiem schwefelsauren Natrium*, *Kalium*, *Calcium* etc., unter Vermeidung der Schmelzung erhitzt. Man hat bereits Bisulfat zwecks Darst. von *Schwefelsäureanhydrid* unter Beigabe wasserfreier Sulfate auf Temp. unterhalb der Rotglut erhitzt, doch bildet sich hierbei eine Doppelverbindung der aufeinander wirkenden Stoffe.

Kl. 12p Nr. 204290 vom 16/10. 1907. [16/11. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aus Tannin und chlorierten, sowie gleichzeitig oxydierten Derivaten des Caseins*. Es wurde gefunden, daß die gemäß Pat. 202791 gechlorten und gleichzeitig oxydierten Derivate des Caseins mit *Gerbsäure* Verb. eingehen, und daß diese gegen den Magensaft in hohem Maße widerstandsfähig, in alkal. gemachtem W. aber ll. sind, so daß die antiseptischen Eigenschaften der Komponenten im Darm zur vollen Wrkg. gelangen können. Die so darstellbaren Verb. sind gelblichgraue Pulver. Sie sind fast unl. in W. u. verd. SS., in Alkalien ll. Die wss. Auskochung wird durch Eisenchloridlsg. blau gefärbt und gibt mit Eiweißlg. Fällung, in A. und indifferenten Lösungsmitteln sind sie in der Kälte unl.

Kl. 17g Nr. 203814 vom 16/3. 1906. [5/11. 1908].

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A.-G., Filiale München, München, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von reinem Sauerstoff und reinem Stick-*

stoff durch *Rektifikation atmosphärischer Luft*. Bei diesem Verf. findet die Zerlegung atmosphärischer Luft in reinen Sauerstoff und reinen Stickstoff in zwei nacheinander folgenden Stufen in der Weise statt, daß in der ersten Stufe Luft unter einem Druck, der ihre Verflüssigung bei der Siedetemp. des Sauerstoffs ermöglicht, in reinen Stickstoff und eine sauerstoffreiche Fl. zerlegt wird, und in der zweiten Stufe unter atmosphärischem Druck die vollständige Trennung der in der ersten Stufe gewonnenen sauerstoffreichen Fl. mit Hilfe des ebenfalls in der ersten Stufe gewonnenen Stickstoffs bewirkt wird. Dabei erfolgt die Zerlegung in der ersten Stufe in einer Rektifikationskolonne, an deren oberen Ende der eine Teil des reinen Stickstoffs abgefangen, in einer darüber gelagerten Spirale, die sich in einem Bad der am Boden der Kolonne entnommenen sauerstoffreichen Fl. befindet, verflüssigt und in die Rektifikationskolonne oben wieder eingeführt wird, während der andere Teil des reinen Stickstoffs in einer auf dem Boden einer neben der ersten stehenden zweiten Rektifikationskolonne in dem daselbst gesammelten reinen Sauerstoff gelagerten Spirale verflüssigt und am oberen Ende dieser zweiten Rektifikationskolonne eingeführt wird. Dadurch, daß die beiden Rektifikationskolonnen nebeneinander gestellt sind, wird es möglich, beide Kolonnen durch eine gemeinsame Isolierung von außen zu schützen, infolgedessen die Oberfläche, durch die die Wärme eindringen kann, viel kleiner ausfällt, als wenn die Kolonnen übereinander aufgebaut sind.

Kl. 18 b. Nr. 204407 vom 17/7. 1907. [17/11. 1908].

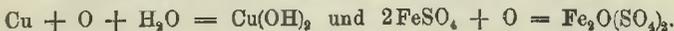
Gesellschaft für Lindes Eismaschinen Akt.-Ges., Filiale München, Abt. B: *Gasverflüssigung*, München, *Verfahren zur Regelung der Temperaturen und der Reaktionen im Konverter*. Dieses Verf. bezweckt die bekannte Regelung der Temp. und der Rkk. im Konverter während des Blasens mittels Vermehrung oder Verminderung des *Sauerstoffgehaltes der Gebläseluft* dadurch, daß Stickstoff neben Sauerstoff in Verbindung mit der Konverteranlage vorrätig gehalten wird, so daß je nach Bedarf sowohl Sauerstoff als Stickstoff rein oder mit atmosphärischer Luft gemischt in den Konverter eingeblasen werden kann.

Kl. 21 b. Nr. 204597 vom 10/3. 1906. [14/11. 1908].

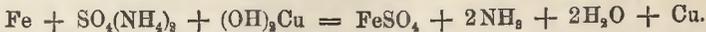
Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Eisenelektrode für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten*. Die Herst. und Anwendung dieser *Eisenelektrode* beruht auf der Beobachtung, daß *Rost*, wie er durch direkte Oxydation von Eisen unter Einw. der atmosphärischen Luft entsteht, in alkal. Lsg. in hohem Grade elektroaktiv ist, weil er die Fähigkeit besitzt, in der Elektrolyse mit größter Leichtigkeit Hydroxylgruppen aufzunehmen und wieder abzugeben. Diese hohe *Elektroaktivität* hat ihren Grund darin, daß die einzelnen Rostpartikelchen eine sehr starke Adhäsion untereinander und zur Metalloberfläche besitzen. Die natürliche Erzeugung solcher als Elektroden zu verwendenden Rostlager durch Einw. der Luft allein erfordert aber zu lange Zeit (bis zu einem Jahr u. mehr); sie wird aber in kurzer Zeit bewirkt, wenn die Eisenfläche mit einem Elektrolyten, z. B. eine Lsg. eines Ammoniumsalzes, befeuchtet wird, mittels dessen eine kontinuierliche Oxydation des Eisens erzielt werden kann. Um die Rostbildung noch mehr zu beschleunigen, kann man die Lsg. eines solchen Salzes zweckmäßig mit einem Salz eines elektronegativen, schwer oxydierbaren Metalls versetzen, welches von dem Eisen aus einer Verb. mit dem Säureradikal verdrängt wird, z. B. einem Salz von Kupfer oder Quecksilber. Hierbei finden folgende Rkk. statt:



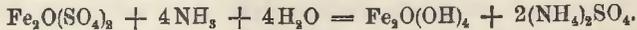
infolge der weiter stattfindenden Oxydation:



Gleichzeitig bildet das Eisen mit dem Kupferoxyd und dem Ammoniumsulfat eine galvanische Kette, in welcher folgende Rk. vor sich geht:



Das Ferrosulfat u. das feinzerteilte Kupfer werden also unmittelbar durch den Luftsauerstoff oxydiert. Da Ammoniak indessen eine stärkere Base ist als das Ferrihydrat, so findet sofort folgende Rk. statt:



Es wird also Rost erzeugt, wobei die Stoffe, welche die Rkk. vermitteln, unverändert bleiben. — Um in solcher Weise Eisenelektroden herzustellen, werden die Oberflächen dünner Eisenbleche mit Lsgg. eines *Ammoniumsalzes*, welche mit einem *Kupfersalz* versetzt sind, bestrichen, worauf die Bleche der Einw. der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden. Nach dem Trocknen wird die Oberfläche von neuem mit der gleichen Lsg. befeuchtet, und diese Operation so lange fortgesetzt, bis das Rostlager die genügende Stärke erreicht hat. Mit auf solche Art hergestellten Elektroden, die mit in zweckmäßiger Weise oxydierten dünnen Blechen aus Nickel in einem alkal. Elektrolyten zusammengestellt werden, erhält man einen sehr dauerhaften Sammler, welcher in einer gewissen Zeit große Mengen elektrischer Energie aufzunehmen u. abzugeben vermag, und welcher insbesondere zum Treiben von Automobilen, Straßenbahnwagen und Lokomotiven, von Booten auf kurzen Strecken, d. h. für solche Zwecke geeignet ist, für welche bisher die sog. Pufferbatterien verwendet werden.

Kl. 21r. Nr. 204613 vom 7/9. 1907. [13/11. 1908].

Karl Rittersberg, Berlin und **Hermann Rubert**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühlampenfäden aus Lampenruß*. Um Glühfäden aus Lampenruß, die einen sehr hohen spez. Widerstand besitzen und sehr haltbar sind, herzustellen, wird nun aus einer Paste aus Ruß, der aus vegetabilischen Ölen gewonnen ist und so viel Harz enthält, daß die M. (in Fäden ausgezogen für die Betriebsspannung) nicht leitend ist, ein Faden gepreßt, welcher in einem Ofen mit h. Luft getrocknet wird.

Kl. 21r. Nr. 204616 vom 12/12. 1907. [16/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197382 vom 17/3. 1906; vgl. C. 1908. I. 1591.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrisches Licht aus pulverförmigem Wolframmetall*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin verbessert, daß das Wolframpulver insbesondere in Verb. mit einem sehr duktilen Metall von relativ niedrigem Verdampfungspunkt, wie z. B. Silber, Kupfer, Nickel, Gold, Platin und andere verarbeitet wird. Dabei werden diese Metalle entweder in Form eines feinen Pulvers dem Wolframmetall beigemischt oder, was wesentlich wirksamer ist, sie werden auf chemischem oder galvanischem Wege den einzelnen Teilchen des Wolframpulvers derart angelagert, daß ein versilbertes, vergoldetes, vernickeltes etc. Wolframpulver entsteht. Die hierdurch erhaltenen Fäden können sehr viel leichter gebogen u. in beliebige Form gebracht werden, besonders so lange sie sich noch in der Rohrhülle befinden. Nach Entfernung der Rohrhülle kann das duktile Metall leicht durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes im Vakuum vollständig herausgetrieben werden, so daß ein reiner Wolframfaden entsteht. Es gelingt auf diese Art, Wolframfäden von außerordentlicher Feinheit zu erhalten.

Kl. 21r. Nr. 204617 vom 14/2. 1908. [16/11. 1908].

Arnold Rahtjen, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer metallischen Ver-*

bindung zwischen den Fäden einer Glühlampe und den Zuleitungs-, bezw. Verteilungsdrähten durch Entzünden eines Reaktionsgemisches. Bei diesem bekannten Verf. werden, wenn es sich um Metallglühfäden handelt, die bei höherer Temperatur vom Luftsauerstoff oxydiert werden, die Fäden nahe der Schweißstelle mürbe. Dieser Übelstand läßt sich nun dadurch beseitigen, daß der Metallfaden bei der Kittstelle auf die Länge von einigen Millimetern mit einer Schutzmasse überzogen wird. Zweckmäßig wird auch die ganze Kittstelle vor dem Entzünden des Reaktionsgemisches mit der Schutzschicht umkleidet, wodurch die Wärmeausnutzung viel besser und damit das Verf. absolut zuverlässig geworden ist. Die Schutzmasse kann aus beliebigem, möglichst unverbrennlichem Material, wie *Magnesiumoxyd* oder *Kalk*, oder auch aus schwer schmelzbaren Metallpulvern, wie *Wolframpulver*, bestehen, welche mit W, dem auch ein organisches Bindemittel zugesetzt sein kann, angeteigt werden.

Kl. 21h. Nr. 204410 vom 23/5. 1907. [12/11. 1908].

Adalbert Deckert, München, *Mittels kleinstückiger Widerstandsmasse elektrisch beheizter Ofen zum Schmelzen und Sieden, insbesondere für Schmelz- und Siedepunktbestimmungen.* Dieser mittels kleinstückiger Widerstandsmasse elektrisch beheizter Ofen zum Schmelzen und Sieden, insbesondere für Schmelz- und Siedepunktbest. ist dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe ineinander zu schachtelnder oder auswechselbarer, das Schmelz-, bezw. Siedegefaß umgebender Rohre von verschiedener Weite der Querschnitt der Heizmasse zwecks leichter Regelung der Heizung verändert und durch eine in der Heizmasse verschiebbare Elektrode die direkte Heizwrkg. auf den unteren Teil des Gefäßes beschränkt werden kann.

Kl. 22a. Nr. 204102 vom 26/4. 1906. [11/11. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelbroten bis blauroten Disazofarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man durch Weiterdiazotierung der Monoazofarbstoffe, die durch Kombination einer Diazoverb. mit *p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure* erhalten werden, und darauffolgende Kupplung dieses diazotierten Monoazofarbstoffs mit *2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure*, deren in der Aminogruppe acidylierten Derivaten, sowie weiter deren im Pat. 132025 (vgl. C. 1902. II. 80) geschilderten *Thioharnstoffderivaten* zu wertvollen wasserlöslichen roten Farbstoffen gelangt, die sich zum Färben der ungebeizten Baumwolle als sehr geeignet erwiesen haben. Sie erzeugen auf derselben orangerote bis blaurote Nuancen und unterscheiden sich deshalb ganz wesentlich von den entsprechenden Prodd. des Pat. 129494 (vgl. C. 1902. I. 791), welche violette bis blaue Töne liefern. So ist z. B. die Kombination: Anilin + *p-Aminobenzoyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure* + Acetyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure ein gelbstichiges Rot, während der entsprechende Farbstoff: Anilin + *2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure* + Acetyl-2,5,7-aminonaphtholsulfosäure die Baumwolle violett anfärbt. Im allgemeinen werden die Farbstoffe mit diazotierten Basen (Anilin, Toluidin, *p-Aminoacetanilid* etc.) in Anfangsstellung vorteilhaft in alkal. Bade gefärbt, während diejenigen mit diazotierten Aminocarbon- u. Aminosulfosäuren in Anfangsstellung am besten in neutralem Salzbad zur Verwendung kommen.

Kl. 22a. Nr. 204212 vom 23/8. 1907. [12/11. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung direktfärbender Baumwollfarbstoffe.* Zu wertvollen Farbstoffen, die sich durch ihre außerordentliche Affinität zur Baumwollfaser, sowie durch ihre hervorragenden Echtheitseigenschaften auszeichnen, gelangt man nun, wenn man *Dinitro-*

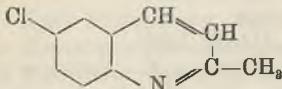
stündendisulfosäure oder Dinitroäbenzylädisulfosäure in alkal. Leg. auf die Sulfosäuren von Aminomonoazofarbstoffen, z. B. Sulfanil- oder Metanilsäureazonaphthylamin, 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure- α -naphthylamin, Benzolazo- α -naphthylaminsulfosäure-Cleve, Metanilsäureazo-*m*-amino-*p*-kresoläther etc., einwirken läßt. Je nach der Wahl der angewandten Ausgangsmaterialien erhält man Farbstoffe von oranger, orangeroter bis brauner Nuance. Auch sind Reaktionszeit und Temp. von Einfluß auf die Tiefe der Nuancen.

Kl. 22b. Nr. 204034 vom 7/12. 1907. [7/11. 1908].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken, vormals Joh. Bud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung blaugrüner bis grüner alkaliechter Säurefarbstoffe der Malachitgrünreihe. Blaugrüne bis grüne alkaliechte Säurefarbstoffe der Malachitgrünreihe werden nun erhalten, wenn man 2,6-Dichlorbenzaldehyd oder 3-Nitro-2,6-dichlorbenzaldehyd mit Äthyl-(Methyl)-benzylanilinsulfosäure kondensiert u. die Leukosulfosäuren zu Farbstoffen oxydiert. Diorthosubstituierte Malachitgrünfarbstoffe sind überhaupt noch nicht dargestellt worden; der durch dieselben erzielte technische Effekt besteht darin, daß das zweite Chloratom die Farbstoffe gegen Alkali vollkommen echt macht, die Nuance aber nur wenig nach Blau hin verschiebt.

Kl. 22e. Nr. 204255 vom 18/4. 1907. [12/11. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung eines gelben Chinolinfarbstoffs. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man durch Einw. von *p*-Chlorchinaldin auf Phthalsäureanhydrid und Sulfierung des so erhältlichen Chinophthalons zu einem wertvollen gelben Farbstoff gelangt, der sich vor dem bekannten Chinolingelb aus Chinaldin u. Phthalsäureanhydrid



dadurch auszeichnet, daß er farbkräftiger ist und in besserer Ausbeute entsteht. Außerdem besitzen seine Lacke eine höhere Lichtechtheit wie diejenigen des Chinolingelbs. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in grünstichig gelben Tönen an.

Kl. 22i. Nr. 204361 vom 5/2. 1907. [21/11. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 199753 vom 8/7. 1906; vgl. S. 551.)

Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen, Verfahren zum Löslichmachen unlöslicher Gummiarten, Algen, Flechten u. dgl. Es wurde gefunden, daß man das Verf. des Hauptpat. auch zur Gewinnung l. Prodd. aus unl. Gummiarten, wie Baßoringummi, ostindischem Gummi und aus Algen, Flechten u. dgl., benutzen kann, indem man diese Substanzen in verd. Perboratlösungen quellen läßt und dann kocht. Die erhaltenen Prodd. finden in der Druckerei und Appretur Verwendung.

Kl. 23a. Nr. 204391 vom 30/6. 1906. [17/11. 1908].

Ludwig Ahlers, Hamburg, Verfahren zur Reinigung von Kienöl, Kienteeröl oder Holzteeröl. Kienöle, Kienteeröle und Holzteeröle sind infolge der bei der trockenen Dest. des Holzes erforderlichen hohen Temperatur verändert durch Oxydationen, Kondensationen, Polymerisationen etc. u. durch die bei der Holzverkohlungs sich bildenden Pyroverb., Brandharze, Furanverb. verunreinigt, die auch den Geruch und die Farbe der vorgenannten Öle ungünstig beeinflussen. Das neue Verf. bezweckt nun einmal, die durch die hohe Temperatur bei der trockenen Dest. des Holzes oxydierten Öle durch Erhitzen mit Zinkstaub zu reduzieren, andererseits, die Pyroverb., sowie etwa noch vorhandene Brandharze u. Teerbestandteile als Zink-

verbb. auszuscheiden. Die nicht vollständige Beseitigung dieser Verunreinigungen macht sich bei der Verharzung der terpenhaltigen Öle durch die gelbe bis gelbbraune Färbung bemerkbar, welche nun durch das neue Reinigungsverf. verhindert wird. Die Rohöle müssen jedoch, um die SS., sowie den größten Teil der *Brandharze* und Teerbestandteile zu beseitigen, vor der Behandlung mit Zinkstaub bereits mit *Laugen* gewaschen sein.

Kl. 23b. Nr. 204256 vom 21/9. 1906. [13/11. 1908.]

Hippolyt Köhler, Berlin, *Verfahren zur Extraktion von bituminösen Körpern, wie Montanwachs und Asphalt, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig sind.* Die Extraktion von bituminösen Stoffen, wie Montanwachs und Asphalt, geschieht bisher mit solchen Lösungsmitteln, die einen niedrigen Kp. besitzen und deshalb die Anwendung u. den Verlust großer Mengen von Lösungsmitteln bedingen; auch können ihr niedriger Flammpunkt, sowie andere der Gesundheit nicht zuträgliche Eigenschaften unter Umständen gefährlich werden. Es hat sich nun, was bisher trotz der üblichen Verwendung des Naphthalins zum Lösen von Kautschuk, von bestimmten Kopsorten und mit Chlorschwefel behandelten Harzen nicht bekannt war, gezeigt, daß auch *geschmolzenes Naphthalin* ein ebenso gutes Lösungsmittel für Bitumen in asphalthaltigen Gesteinen und für Montanwachs in Braunkohlen ist als die seither üblichen Lösungsmittel von niedrigem Kp. Die an sich bekannte Eigenschaft des Naphthalins, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig zu sein, bietet bei seiner Verwendung als Extraktionsmittel neben dem Vorteil, Temperaturen vom F. (80°) bis nahe zum Kp. (218°) des Naphthalins anzuwenden, also innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen arbeiten zu können, noch den besonderen Vorzug, daß das Lösungsmittel trotzdem bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen aus den gewonnenen Lsgg. durch Abtreiben mit gesättigtem oder übersättigtem Wasserdampf entfernt werden kann, was bei anderen Lösungsmitteln mit ähnlichem Kp. nicht der Fall ist. Das Verf. soll daher auch nur zur Extraktion solcher bituminösen Stoffe dienen, die mit Wasserdampf flüchtig sind.

Kl. 24c. Nr. 204075 vom 28/7. 1907. [13/11. 1908].

Karl Kutzbach, Nürnberg, *Verfahren zur Ausbeute des Ammoniaks aus bituminösen Brennstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von Koks in einem Mischgaserzeuger, bei dem der Brennstoff nicht vollständig vergast, sondern nur verkokt, teilweise vergast und der Rest des Kokes unten abgezogen wird.* Bei diesem Verf. läßt man die Einw. des Wasserdampfes auf den Koks zwecks Austreibens der in demselben zurückgebliebenen Stickstoffverbb. nur so lange dauern, daß der letztere infolge der Vergasung nur eines Teiles des Kohlenstoffs nicht zu aschenhaltig wird, so daß die Summe der Werte von Koks und Ammoniak einen Höchstwert bildet; dabei muß dann der Wärmeausfall, welcher dadurch entsteht, daß nur ein Teil des Kokes vergast und der Koks dauernd aus dem Gaserzeuger abgezogen wird, durch Wärmezufuhr von außen wieder ausgeglichen werden. Auch können dem zum Betriebe des *Mischgaserzeugers* in üblicher Weise benutzten Dampflichtgemisch die Abgase dieser äußeren Beheizung, welche ja immer noch etwas Sauerstoff enthalten, beigemischt werden.

Kl. 29b. Nr. 204412 vom 11/7. 1907. [25/11. 1908].

Fritz Fuchs, Bad Landeck, *Verfahren zur Gewinnung von Spinnfasern, sowie Zellstoff aus Pflanzen aller Art.* Schwefelstrontium ist bereits zum Aufschließen des Zellstoffs vorgeschlagen (Pat. 24669, vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2779), doch hat dessen geringe Löslichkeit und hoher Preis die Einführung dieses Verf. in die Praxis verhindert; nach dem neuen Verf. sollen nun die das Ausgangsmaterial für

Spinnfasern, wie Papierstoff, bildenden Pflanzen behufs Lsg. der inkrustierenden Substanzen mit einer wss. Lsg. der *Schwefelverb. des Bariums* behandelt werden. Da die Schwefelbariumverb. oder die bei der Lsg. des Schwefelbariums in W. entstehenden Zersetzungsprodd., wie *Bariumsulfhydrat* und *Bariumhydroxyd*, eine ungleich größere Wasserlöslichkeit besitzen, als die entsprechenden Strontiumverb., so ist mit dem Verf. ein wesentlich technischer Fortschritt insofern verbunden, als die Wrkg. gesättigter Schwefelbariumlsgg. eine sehr viel schnellere und vollkommenerere als diejenige gesättigter Schwefelstrontiumlsgg. ist. So lassen sich mittels Schwefelbarium z. B. *Binsen* so leicht u. vollständig aufschließen u. darauf in Fasern zerlegen, wie dies mittels Schwefelstrontiums nicht möglich ist, auch sind die Gesteigungskosten des neuen Aufschlußmittels viel geringer, so daß eine Regenerierung desselben entbehrlich erscheint; soll diese dennoch geschehen, so braucht der einzudampfenden Lauge nur unmittelbar gepulverter Schwerspat zugesetzt zu werden, der dann beim Glühen das Sulfid ergibt. Dabei ist die Wrkg. des neuen Aufschlußmittels auf die Faser selbst eine sehr milde, so daß es sich besonders zur Gewinnung von Textilfasern eignet.

Kl. 89c. Nr. 204197 vom 5/1. 1902. [13/11. 1908].

Carl Steffen, Wien, *Vorbereitungsverfahren für die Diffusion oder das Auslaugen von zuckerhaltigen Pflanzenschnitten*. Dieses Vorbereitungsverf. besteht in einer plötzlichen Erhitzung der Pflanzenschnitte auf eine Temperatur zwischen 60 und 100° (zweckmäßig 80—85°). Durch die Plötzlichkeit der Temperatursteigerung werden alle Zellen der Pflanzenschnitte gesprengt, wodurch die Entsaftung auch bei groben Pflanzenschnitten bedeutend erleichtert, mit weniger Auslaugeflüssigkeit und in bedeutend kürzerer Zeit ausführbar als bei den heute bekannten Diffusionsverf. ist. Eine eigentliche Diffusion findet überhaupt nicht mehr statt, sondern nur ein Auslaugen, u. da die Fl. des Pflanzenkörpers eine augenblickliche Erwärmung bis über 80° erfährt, so gerinnt alles gerinnbare *Eiweiß*. Infolge der plötzlichen Erhitzung und sehr kurzen Auslaugezeit finden jedoch die Quellsubstanzen des Pflanzenkörpers nicht die notwendige Zeit, gänzlich aufzuquellen. Dadurch werden reinere Säfte und an Nichtzucker reichere Rückstände von besserer Preßfähigkeit gewonnen. Das Verf. wird nun in der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Menge der Pflanzenschnitte, bevor sie der Entsaftung durch Diffusion oder Auslaugen unterworfen werden, zwecks plötzlicher Anwärmung auf eine Temperatur zwischen 60 und 100° (zweckmäßig 80—85°) mit so großen Gewichtsmengen von auf eine Temperatur zwischen 60° und zwischen dem Kp., bezw. bis zum Kp. (zweckmäßig 97° bis zum Kp.) gebrachten Rübenrohsäften (Diffusionsäften) gemengt wird, daß die im Rohsaft-Rübenmenge vorhandene Gesamtwärme ausreicht, den für die Rübenschnitte angestrebten Erhitzungsgrad (80—85°) im gesamten Mischgut als Gleichtemperatur zu erzeugen, worauf die so erhitzten Schnitte nach Abtrennung des zugemischten Rohsaffes dem bekannten Diffusions- oder Auslaugeverf. unterworfen werden. Dabei kann der gewonnene Auslaugesaft, bevor er der Zuckererzeugung zugeführt wird, wiederholt zur Ausführung des Vorbereitungsverf. dienen. Eine besondere Ausführungsform dieses Verf. besteht in dem Anfüllen der Diffusionsgefäße mit h. Schnitten vor deren Auslaugung durch Einschweben des h., leichtflüssigen Mischgutes aus Wärmesaft und Rübenschnitten in das Diffusionsgefäß und in der Ableitung des Wärmesaffes aus dem Diffuseur bis zur erforderlichen Anfüllung desselben mit Rübenschnitten, worauf deren Auslaugung in bekannter Weise vorgenommen wird.