

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 17.

26. Oktober.

Apparate.

J. G. Roberts, *Ein Gestell zum Halten von Scheidetrichtern*. An einer vertikalen Säule, die zentral auf einer Platte befestigt ist, befinden sich 3 horizontale, zweiarmige Halter. Der oberste u. der mittelste Halter tragen je 2 Scheidetrichter, der unterste 2 gewöhnliche Trichter. Es kann so die Fl. von den oberen Scheidetrichtern in die unteren eingelassen werden und von da auf die Filter fließen. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 373—74. August. Analyt. Abt. der Firma SMITH, KLINE u. FRENCH Co.) HEIDUSCHKA.

Friedrich C. G. Müller, *Schulapparat zur elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff oder Sauerstoff*. Der App. kann bei 4 Volt pro Minute 250 ccm Wasserstoff liefern. Ein ca. 22 cm langer, 4 cm weiter Schlauch aus Pergamentpapier, der unten zugebunden, oben an ein Glasrohr gebunden ist, umschließt die eine Elektrode aus Eisenblech, in Form eines aufgeschnittenen Zylinders. Gasentbindungsröhr und Stromzuleitung gehen durch einen Gummistopfen, der das Glasrohr oben schließt. Eine größere Eisenblechelektrode umschließt den Schlauch konzentrisch und steht in einem Standzylinder. Der Elektrolyt ist frisch bereitete, ca. 4%ige Kalilauge. Einige Rechnungen über Stromausbeute etc. werden an der Hand des App. durchgeführt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 284—85. Sept. Brandenburg a/H.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. H. Borgesius, *Dampfbarometer*. Um zu zeigen, daß die Spannung eines Dampfes beim Kp. gleich dem Atmosphärendruck ist, benutzt der Vf. ein U-Röhr, dessen eines Ende geschlossen ist. Über Quecksilber wird etwas ausgekochte Fl. abgesperrt. Den geschlossenen Schenkel umgibt ein Dampfmantel in der Art, wie er bei der VICTOR MEYERschen Dampfdichtebest. benutzt wird. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 291. Sept. Haag.) W. A. ROTH-Greifswald.

Georg Grasser, *Apparat für Gerbstoffextraktion*. Der App. besteht im wesentlichen aus zwei ineinander passenden Hülzen aus Kupferblech, von denen die äußere eine lichte Weite von etwa 50 mm, die innere von 38 mm besitzt. Beide Hülzen verjüngen sich unten; die äußere trägt unten das Dampfentwicklungsgefäß (Erlenmeyerkolben) u. ist oben mit dem Rückflußkühler verbunden. Die untere Öffnung der inneren Hülse wird mit einem Wattebausch verschlossen und mit dem zu extrahierenden Material beschickt. Sie ist beständig mit Wasserdampf umgeben, so daß die Extraktion bei 95—100° vor sich geht. Da bei gerbstoffreichen Materialien bei länger andauernder Extraktion leichter lösliche Gerbstoffe, die bereits ausgelaugt sind und sich bereits im Dampfentwickler befinden, weniger löslich werden können, kann die Substanz vor der eigentlichen Extraktion erst im App. mit W. von 25—60° ausgelaugt und dann mit neuem W. (nicht mit der bereits erhaltenen Gerbstofflg.) die Extraktion zu Ende geführt werden. Ebenso kann, wenn sich der Gerbstoff im Dampfentwickler zu sehr anreichern sollte, leicht ohne Gefahr,

den App. zu zerbrechen, neues W. zum Extrahieren genommen werden. Der App. ermöglicht, stets mit den zur Analyse erforderlichen 1000 cem W. auszukommen, so daß Eindampfen der Lsg. nach der Extraktion nicht nötig wird. (Collegium 1910. 345—47. 3/9. [25/8.] Graz. Chem. Lab. d. Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.)
RÜHE.

A. Becker, *Ein neuer Emanationsmeßapparat für direkte Ablesung (Emanometer)*. Der App. umgeht jegliche Zeitmessung und Berechnung und ermöglicht eine direkte Ablesung des gesuchten Emanationsgehaltes — bis auf weiteres in dem bis jetzt üblichen Maß der „MACHE-Einheit“. Es wird dies erreicht durch einmalige Durchführung eines bestimmten, durch Schütteln mit der zu untersuchenden Fl. aktiv gewordenen Luftvolumens mittels einen auf ein Fadenelektrometer aufgebauten Zylinderkondensators in Verb. mit einer automatisch wirkenden elektrischen Schaltvorrichtung und durch bestimmte Festlegung der elektrischen Konstanten des Instrumentes, die den Einfluß induzierter Aktivität nahe völlig ausschaltet. Als Meßinstrument, welches das Vorhandensein einer elektrischen Gleichstromquelle von über 100 Volt Spannung voraussetzt, dient ein Fadenelektrometer nach WULF, das gegenüber dem Blattelektroskop die großen Vorteile eines völlig regelmäßigen Ganges, scharfer Einstellungsmöglichkeit und großer, für alle in Betracht kommenden Aufladungen gleichmäßiger Empfindlichkeit besitzt. Die Ablesung geschieht mit Hilfe eines stark vergrößernden Mikroskops, das eine gleichmäßig von 0—100 geteilte Skala enthält. Auf das Elektrometer ist unter Vermittlung eines Zwischenstückes ein Zylinderkondensator aufgebaut, bestehend aus einem Metallzylinder mit oben angebrachten Öffnungen und einer stabförmigen Innenelektrode, die im allgemeinen mit den Fäden des Elektrometers in leitender Verb. steht und mit diesen aufgeladen wird, in besonderen Fällen aber von ihnen durch Wrkg. einer im Zwischenstück eingebauten elektromagnetischen Kontaktunterbrechung isoliert werden kann. Die Schüttelkanne ist aus Blech gefertigt, besitzt ca. 4 l Inhalt und im Inneren eine zweckentsprechende Einrichtung.

Der App. ist außer zur Messung des Emanationsgehaltes von Wässern zu allen sonst in Frage kommenden Aktivitätsmessungen geeignet. Zur Unters. der Aktivität fester Körper, die sich bei verschlossenem Zerstreungsraum und Ausschaltung der Schüttelkanne ausführen läßt, wird dem App. eine in das Zerstreungsgefäß passende Metallschale beigegeben. Ausführbar wäre auch die Überführung der in einem festen Körper okkludierten Emanation — etwa durch Ausglühen oder Auskochen — in die Schüttelkanne und Messung derselben mittels des App. Der letztere wird von der Firma GÜNTHER & TEGETMEYER in Braunschweig gebaut. (Ztschr. f. Balneolog., Klimatolog. u. Kurorthy. 3. 331—34. 15/9. Heidelberg. Radiolog. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Lobeck, *Glasrohrschneider*. Der App., der im Original abgebildet ist, dient zum sicheren Schneiden dicker Glasrohre. Er wird von der Firma F. HUGERSHOFF, Leipzig, mit Schneidemediant oder mit Stahrad geliefert. (Chem.-Ztg. 34. 1025. 27/9.)
ALEFELD.

V. E. Henderson, *Ein abgeänderter Soxhletapparat*. Vf. beschreibt einen billigen Kühler für Soxhletapparate, dessen Mantel (etwa 36 Zoll lang) aus galvanisiertem Eisenrohr hergestellt ist; oben und unten ist das Rohr durch Holzstopfen geschlossen, durch die Wasserzu- und -abfluß, sowie das zinnerne Kühlrohr hindurchgeführt sind. Die unteren Holzstopfen werden mittels Teer wasserdicht gemacht. Der Kühler wird gegen den Soxhletapp. ebenso wie dieser gegen den Extraktionskolben durch Hg-Verschluß abgedichtet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 219—20. Mai. University of Toronto. Pharm. Lab.)
HELLE.

H. W. Clark und **George O. Adams**, *Ein verbesserter Ofen für hohe Temperaturen*. Vff. beschreiben einen (im Original abgebildeten) Ofen, den sie längere Zeit konstant auf 250° zu heizen vermochten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 220. Mai.) HELLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. E. Hupka, *Allgemeine Physik (Mechanik und Akustik)*. Bericht über Fortschritte vom 1. Februar bis 1. August 1910 (physikalisches Weltbild, Relativitätsprinzip, Punktmechanik u. Hydrodynamik, Aerodynamik u. Akustik). (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 1—8. 1/10.) BLOCH.

Robert Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik*. Bericht über Fortschritte von Januar bis Juli 1910 (Allgemeines, homogenes Gleichgewicht in fl. und gasförmigen Systemen, heterogenes Gleichgewicht, Affinität, Valenz usw.). (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 35—52. 1/10.) BLOCH.

R. Magini, *Messung der Oberflächenspannung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen*. Die üblichen Methoden zur Best. der Oberflächenspannung sind eingehend kritisiert. Zu der vom Vf. benutzten Methode vgl. FEUSTEL, Ann. der Physik [4] 16. 61; C. 1905. I. 648, der aber mit ihr für Bzl. reichlich hohe Werte gefunden hat. Der Vf. benutzt ganz schwache Ströme von reiner Luft; die Gasometerflüssigkeit ist konzentrierte Schwefelsäure; das Wassermanometer wird mit einem Kathetometer ganz genau abgelesen. Die Röhren bestehen teils aus Platin (Dicke 1,9 und 3,5 μ), teils aus Glas (Dicke 1,3—2,8 μ). Die Glasröhren sind wegen ihrer gleichmäßigeren Bohrung vorzuziehen. Der Vf. schätzt die Unsicherheit seiner Werte auf ca. $\frac{1}{7}\%$. Mit Benzol und Nitrobenzol sind die Abweichungen der einzelnen Werte viel größer, die Fl. sind für die Methode wenig geeignet. *Flüssige Luft* gibt — mit Wasserstoffblasen — gute Resultate: die *Oberflächenspannung* ist für fl. Luft mit ca. 65% Sauerstoff (—190,5°, D. 1,029) 1,214 mg/mm (mit etwas größerem Sauerstoffgehalt 1,229), für *Wasser* von 18° ist der Wert 7,497—7,512, in guter Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden gefundenen Zahlen. Die vom Vf. benutzte Methode eignet sich also gut zur Unters. von Fl. mit großer und kleiner Oberflächenspannung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 184—89. 21/8.* Pisa. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

C.-E. Guye und **H. Schapper**, *Über die innere Reibung einiger Metalle bei niederen Temperaturen*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 30. 133—51. — C. 1910. I. 2052.) BUGGE.

Jacques Duclaux, *Die Kolloide, betrachtet als Elektrolyte*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 5. 29; 6. 592; 7. 405; C. 1907. I. 1300; 1908. II. 1562; 1909. II. 1518; C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 802; 147. 131; 148. 295. 714; C. 1908. I. 2; II. 660; 1909. I. 1302. 1635; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 126; C. 1908. II. 1556; ferner Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 289.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst., in welcher er eine Reihe von Eigenschaften der Kolloide zu erklären sucht, indem er diese als Elektrolyte auffaßt. Die Micelle ist dabei als Analogon des Moleküls zu betrachten. Dementsprechend läßt sich auch das Mol.-Gew. u. der Ionisationsgrad des Kolloids feststellen. Eine scharfe Grenze zwischen Kolloiden und Krystalloiden, sowie Kolloiden und Suspensionen besteht

nicht. Die Koagulation ähnelt nach Vf. sehr der Krystallisation. (Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 7. 73—81. August. [8/6.]) GROSCHUFF.

Emil Hatschek, *Die Filtration von Emulsionen und die Deformation von Emulsionsteilchen unter Druck*. Vf. hat früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 125; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 254; C. 1910. I. 1181. 2136) gezeigt, daß sich Emulsionen mittels Filtration durch mit W. getränkte poröse Schichten trennen lassen. Diese Erscheinung läßt sich auf rein mechanischem Wege erklären, d. h. dadurch, daß die im W. suspendierten Ölkugeln unterhalb gewisser Druckgrenzen sich nicht genügend deformieren, um die Filterporen zu passieren. Vf. berechnet dementsprechend eine Formel für die vom Flüssigkeitsdruck zu leistende Deformationsarbeit und zeigt an makroskopischen Öltropfen und Glascapillaren die Gültigkeit der Formel. Umgekehrt läßt sich die Formel zur Ermittlung der Porengröße poröser Schichten verwenden. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 81—86. August. [21/5.] London.) GROSCHUFF.

P. Rohland, *Einige neue Phänomene des kolloidalen Zustandes*. Vf. weist auf eine Anzahl Eigenschaften der Adsorptionsverb. hin, die ihre Ursache in der zellartigen Struktur der Stoffe im Kolloidzustande haben. (Biochem. Ztschr. 28. 53—55. 10/9. [12/7.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) RONA.

Wilhelm Biltz und **Hans Steiner**, *Über anomale Adsorption*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 23. 27; C. 1910. I. 455; BILTZ u. v. VEGESACK, S. 432.) Vff. beobachteten, daß die Adsorption von Nachtblau durch Baumwolle oder Kohle nicht nur nicht der Adsorptionsformel folgt, sondern bei steigender Farbstoffkonzentration nach Erreichen eines Maximums abnimmt. Vff. untersuchten deshalb eingehend die Adsorption von Nachtblau, Viktoriablau, Kongorot, Benzopurpurin, Chicagoblau 6 B, Alizarincyningrün G extra, Säurealizarinblau durch Baumwolle, Kohle, Eisenhydroxydhydrogel. Eine anomale *Adsorption* ließ sich mit Sicherheit nur bei beiden *basischen Farbstoffen* (Nachtblau u. Viktoriablau) konstatieren. *Salzfarben* u. *Beifarbstoffe* verhielten sich ziemlich n. Der Exponent der Adsorptionsformel wird bisweilen (z. B. Kongorot) sehr klein (ca. 0,1 statt 0,5—0,8); dem entspricht eine stark gekrümmte, im oberen Verlauf nahezu horizontale Kurve; mit steigender Temp. wird der Exponent größer. Auch bei dem ganz anomalen Verlauf der Adsorption von Nachtblau wirkt steigende Temp. normalisierend. Weiter stellten Vff. noch verschiedene andere Beispiele anomaler Adsorption aus der Literatur zusammen. — Bei den basischen Farbstoffen, sowie bei *Kupfersulfat* (*Adsorption durch Ton*; BILTZ u. MARCUS, Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 242; C. 1909. II. 2192) läßt sich die anomale Adsorption durch Superposition von Hydrolyse und n. Adsorption deuten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 113—22. Sept. [22/7.] Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

B. Pohl und **P. Pringsheim**, *Der selektive lichtelektrische Effekt an K-Hg-Legierungen*. (Vgl. S. 1115.) Der selektive Photoeffekt, den manche Alkalimetall-Legierungen aufweisen, scheint keine Eigenschaft des Alkaliatoms zu sein, sondern von der Bindung des Atoms im Molekül abzuhängen. Bei festen krystallinischen Legierungen können verschiedene Gebiete eine ganz verschiedene lichtelektrische Empfindlichkeit haben. Amalgame mit 2,5—17,3 Atom-% Kalium zeigen den Effekt des Kaliums bei 435 $\mu\mu$ nicht, bei anderen Konzentrationen (17—70 Atom-% K) tritt ein neuer selektiver Effekt mit einem Maximum bei ca. 386 $\mu\mu$ auf, bei noch

kleinerem K-Gehalt wahrscheinlich noch ein dritter. 21 Atom-% Hg reichen schon aus, um den selektiven Photoeffekt des K sowohl im festen, wie im fl. Zustand ganz zu unterdrücken. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. 12. 697—710. 15/9. [Juli.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Franz Streintz, *Gasentwicklung und Kapazität des Bleiakкумуляtors*. Die Verss. von RUMPF haben gezeigt, daß die negative Platte eines völlig geladenen Bleiakкумуляtors etwa 2% des entwickelten Wasserstoffs aufzunehmen vermag (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 163; C. 1910. I. 1206.) Diese Erscheinung wird weiter verfolgt. Die Versuchsanordnung ist der von RUMPF angegebenen nachgebildet, EMK. des Akkumulators, sowie die Einzelpotentiale beider Elektroden werden durch Vergleich mit einer Normalelektrode (PbO_2) gemessen. Die Ergebnisse entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. Hervorzuheben ist, daß die von der Bleiplatte nach der Ladung absorbierte Gasmenge proportional der Stromstärke ist. Im stromlosen Zustand wird das Gas allmählich wieder abgegeben, während der Entladung dagegen ist die Gasabgabe geringfügig. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 747—54. 15/9. [6/8.] Graz. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

L. Houlléviqve, *Studien über die kathodischen Projektionen*. Über die Dimensionen der von den Kathoden abgeschleuderten materiellen Teilchen, sowie über ihre Analogie mit den kolloidalen Metallteilchen, vgl. S. 184. — Der Vf. untersuchte ferner die Änderungen des elektrischen Widerstandes dünner, auf ionoplastischem Wege abgeschiedener Silberhäutchen. Die ionoplastische Abscheidung wurde bei einem bestimmten Werte des Widerstandes unterbrochen und die spontane Änderung des Widerstandes als Funktion der Zeit ermittelt. Wenn der Nd. sehr dünn ist, nimmt der Widerstand mit der Zeit anfangs langsam, dann schneller zu. Ist dagegen der Nd. dicker, so nimmt der Widerstand mit der Zeit anfangs schnell, dann langsam ab. Ein anfänglicher Widerstand von 700—800 Ohm kann in 3 Wochen auf ca. 40 Ohm fallen; von diesem Punkte ab scheint er sich nicht mehr zu verändern. Er ist immerhin noch 5—10-mal größer als der Wert, der sich theoretisch aus der Leitfähigkeit des Ag und den Dimensionen des Häutchens ableiten läßt. Diese spontane Veränderung des Ag-Blättchens, auf die offenbar die beobachteten Erscheinungen hindeuten, ist von einer progressiven Abnahme des Reflexionsvermögens begleitet. Da es sich herausgestellt hat, daß äußere Ursachen (Erschütterungen, Atmosphäre, Licht, Kathodenstrahlen) nicht zur Erklärung der beschriebenen Phänomene herangezogen werden können, so muß man annehmen, daß innere Kräfte die Transformation bewirken. Sie ist irreversibel und kann dadurch beschleunigt werden, daß man erwärmt oder einen elektrischen Strom durch das Metallblättchen schiekt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 197—209. Oktober.) BUGGE.

Franz Streintz, *Die Wanderung der Ionen im Wasservoltmeter*. Elektrolysiert man verdünnte Schwefelsäure im HOFMANNschen U-Rohr bei geöffneten Hähnen, so beobachtet man bei einer Stromstärke von 1 Amp. schon nach einer Stunde, daß die Fl. im Kathodenschenkel höher steht als im Anodenraum. In dem dritten, vom Strom nicht durchflossenen kommunizierenden Rohr steht die Fl. in der Mitte. Diese Erscheinung ist durch eine Konzentrationsänderung der Schwefelsäure bedingt, infolge der Abscheidung des H-Ions tritt an der Kathode eine Verdünnung, an der Anode eine Konzentrationszunahme ein. Die Diffusion im Verbindungsrohr bewirkt allerdings, daß die beobachteten Unterschiede kleiner sind, als man sie aus den Überführungszahlen berechnen kann. Es wird ein geeignet dimensionierter App. beschrieben, der die Demonstration dieser Erscheinung

begünstigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 744—47. 15/9. [19/7.] Graz. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

P. Debye, *Zur Theorie der Elektronen in Metallen*. Der Vf. wendet die statistischen Betrachtungen von GIBBS und BOLTZMANN auf die Theorie der freien Elektronen in Metallen an und gelangt zu Formeln, die mit unseren Erfahrungen in bestem Einklang stehen. Besonders bemerkenswert ist ein Zusammenhang, der zwischen dem RICHARDSONSchen Effekt (Elektronenabgabe bei hohen Temp.) und dem VOLTASchen Effekt im Vakuum besteht. Auch die Verss. von KOENIGSBERGER über das Minimum des elektrischen Widerstandes (S. 57), sowie über die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens lassen sich theoretisch deuten. Für die Ableitung des Gesetzes von WIEDEMANN u. FRANZ verdient die LORENTZsche Formel vor der DRUDESchen den Vorzug. (Ann. der Physik [4] 33. 441—89. 22/9. [28/5.] München. Inst. f. theoret. Physik.) SACKUR.

F. Krüger, *Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelktrizität*. Die kinetische u. die thermodynamische Behandlungsweise der Thermoelktrizität wird geschildert. Eine kleine Menge positiver Ladungen muß ebenfalls in den Metallen beweglich sein (positive Elektronen); doch kann man ihre Wrkg. bei der Elektrizitätsleitung in den Metallen praktisch vernachlässigen. Man muß den Elektronen im Metall einen bestimmten, bei tiefen Temp. außerordentlich kleinem Dampfdruck zuschreiben, deren Temperaturabhängigkeit von der CLAUSIUS-CLAPEYRONSchen Gleichung reguliert wird; bei tiefen Temp. gehorcht der Dampf den Gasgesetzen. Für den Kreis: Metall I — Elektronenraum — Metall II gilt das VOLTASche Spannungsgesetz. Die Entstehung einer Potentialdifferenz an den Berührungsstellen von Metall und Elektronenraum gestaltet sich nach der bekannten NERNSTSchen Formel, entsprechend der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle beider Metalle. Der „Übergangsdruck“ der Elektronen aus einem Metall in das andere ist dem Elektronendampfdruck u. der Lösungstension analog.

Durch Differentiation folgt die der W. THOMSONSchen analoge Formel $\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi}{T}$ wo E' die Potentialdifferenz in der Berührungsstelle der Metalle und π die Peltierwärme ist. Hat man einen geschlossenen Stromkreis aus den Metallen A und B und verschieden temperierte Lötstellen, so kommt zu dE' noch die Summe der Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle beider Metalle und die Gesamtpotentialdifferenz hinzu, und dE ist $= dE' + dE''$. Nach W. THOMSON ist $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$ also müßte dE'' gleich Null sein, was sehr unwahrscheinlich ist. Ob die THOMSONSche Ableitung Bedenken unterliegt, wird untersucht. Die experimentellen Prüfungen zeigen, daß die THOMSONSche Gleichung angenähert gilt; ganz scheint sie den Tatsachen nicht gerecht zu werden.

Die Frage nach der Größe der Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle der Metalle ist ein spezieller Fall des LUDWIG-SORETSchen Problems (Konzentrationsverschiebungen des gelösten Stoffes infolge von Temperaturverschiedenheiten). Dies Phänomen ist thermodynamisch noch nicht genügend durchgearbeitet. (Physikal. Ztschr. 11. 800—8. 15/9. 1910. [Jan. 1909] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Baedeker, *Zur Elektronentheorie der Thermoelktrizität*. Der Vf. legt seiner Theorie die Emission negativer Elektrizität durch glühende Leiter zugrunde. Auf die Analogie mit den Ionen (osmotischer Druck — Dampfdruck; NERNSTSche Formel) wird hingewiesen. Ein Kreisprozeß führt zu dem Wert für die thermoelktrische

Kraft pro Grad Temperaturkoeffizient $c = \frac{R}{F} \ln \frac{\pi_A}{\pi_B}$, wo π die Dampfdrucke der Elektrizität über den Metallen A und B sind. Der PELTIERSche Effekt ist dann $= \frac{RT}{F} \ln \frac{\pi_A}{\pi_B}$, die THOMSONSchen Wärmen sind $T \frac{de}{dT}$.

Der Dampfdruck wird durch gel. Substanzen beeinflusst; entsprechend müßte e verändert sein, wenn man Legierungen benutzt, die als Lsgg. anzusehen sind. Das ist nach RUDOLFI (S. 142) in der Tat der Fall. Da die thermoelektrische Kraft dem Leitvermögen parallel geht, ist es nach der Theorie des Vfs. nicht verwunderlich, daß für verd. Lsgg. eine Erniedrigung des Leitvermögens proportional der molekularen Konzentration des gelösten Stoffes erfolgt. (Physikal. Ztschr. 11. 809—11. 15/9. [8/8.])
W. A. ROTH-Greifswald.

Camille Matignon, *Chemische Statistik der Reaktionen zwischen Gasen und festen Stoffen*. (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 5; C. 1908. II. 1079.) Aus der Wärmetönung Q einer Rk. zwischen festen Stoffen u. Gasen kann man einen Schluß über den Verlauf der Rk. ziehen, und zwar sind je nach dem Betrage von Q drei Fälle zu unterscheiden: 1. Q ist größer als eine bestimmte Größe Q_c , die man leicht aus den kritischen Konstanten der an der Rk. teilnehmenden Gase berechnen kann. Dann ist die Rk. bei allen Temp. reversibel. Für diejenige Temp., bei welcher der Dissoziationsdruck 1 Atm. ist, gilt die Gleichung $Q/T = 0,032 \text{ cal.}$, nur wenn T sehr hoch ist, tritt eine kleine Korrektur ein. — 2. Q ist kleiner als Q_c , aber größer als Q_0 , die ebenfalls aus den physikalischen Konstanten der Gase berechnet werden kann. Dann ist die Rk. nur unterhalb einer bestimmten Temp., die ebenfalls vorher berechnet werden kann, reversibel. — 3. Q ist kleiner als Q_0 ; dann ist die Rk. bei allen Temp. irreversibel und findet immer in dem Sinne einer Gasentw. statt.

Der Vortragende teilt eine Tabelle der von ihm für verschiedene Gase berechneten Werte von Q_c u. Q_0 mit u. zeigt die Richtigkeit der oben entwickelten Gesetze an einigen Beispielen. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 741—44. 15/9. [7/5.*] Vortrag, Hauptversammlung Deutsche Bunsengesellsch. Gießen—Bourg la Reine.)
SACKUR.

J. Koenigsberger, *Versuchsanordnung zu direkten photographischen Beobachtungen an Kanalstrahlen in reinen Gasen mit Ausschluß von Wasserstoff*. (Vgl. S. 625.) Das Chlorbromsilberpapier Velox der Kodak-Gesellschaft ist speziell für Kanalstrahlen ziemlich empfindlich. Beide Elektroden müssen vor der Exposition ca. 1 Stde. auf schwache Rotglut erhitzt sein, um sie wasserstofffrei zu machen. Die Wasserhaut des Glases muß in der üblichen Weise gut entfernt werden. Ferner gibt der Vf. folgende praktische Ratschläge. Pumpt man mit einer Wasserluftpumpe vor, so muß ein U-Stück des Verbindungsrohrs mit Kohlensäure oder fl. Luft gekühlt werden; ferner schaltet man ein Rohr mit P_2O_5 ein. Auf die *Herst. des Ramsaykittes* ist sehr zu achten. Reine Guttapercha wird mit gelber amerikanischer Vaseline, die als Lösungsmittel dient, so lange erhitzt, bis die Vaseline abgedampft ist. Dieser restierende Kitt gibt weniger KW-stoffe ab, als der mit Paraffinzusatz hergestellte. Die Schliffe müssen an elektrostatisch gut geschützten Stellen liegen und gekühlt werden. Damit das Vakuum nicht zu hoch wird, läßt man bei fortwährendem Abpumpen einen ganz schwachen Sauerstoffstrom durch das Rohr gehen. Weißer Siegellack gibt im Vakuum nicht merklich Dämpfe ab und ist zum Einkitten von Drähten und Glasröhren geeignet; ebenso gibt weicher dunkler Kautschuk, wenn er einmal gut ausgepumpt ist, keine merklichen Dämpfe mehr ab. Will man in einem Rohr eine Druckdifferenz herstellen, so sind Pravaznadeln von

ca. 0,3 mm Durchmesser praktisch. Ein von außen zu öffnender und luftdicht abzuschließender Verschluss im Rohr für die photographische Vorrichtung wird beschrieben. (Physikal. Ztschr. **11**. 848—50. 1/10. [28/8.] Freiburg i. Br. Mathem.-phys. Inst. a. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

V. F. Hess, *Radioaktivität und Elektronik*. Bericht über Fortschritte im ersten Halbjahr 1910 (Elektronentheoretisches, Allgemeines über Radioaktivität, Kathodenstrahlen usw., radioaktive Substanzen; spezielle Chemie u. Physik der radioaktiven Elemente; Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre). (Fortachr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie **3**. 9—24. 1/10.)
BLOCH.

Norman Campbell, *Über Schweidlersche Schwankungen*. Der Vf. faßt seine mathematischen Erörterungen etwa folgendermaßen zusammen. Es wird eine Methode untersucht, nach der man die Größe der „SCHWEIDLERSchen Schwankungen“ aus der Kenntnis der Eigenschaften eines Meßinstrumentes und dem beobachteten Werte der Schwankungen seiner Angaben herleiten kann. Der Zusammenhang zwischen den SCHWEIDLERSchen Schwankungen in der Anzahl der seitens einer radioaktiven Substanz emittierten Strahlen und den Schwankungen in der Anzahl der seitens dieser Strahlen erzeugten Ionen wird für eine besondere Klasse von Theorien über die Vorgänge, durch welche die Ionisation seitens der Strahlen erzeugt wird, untersucht. An der Hand dieser Ableitungen wird die Arbeit von EDG. MEYER (S. 541) diskutiert. Die Ergebnisse stimmen mit keiner anderen Theorie, als der, daß die Ionisation bei seinen Verss. meist von Sekundärstrahlen herrührt, die von den Primärstrahlen erregt sind. Dann vermag aber keine ähnliche Unters. zwischen der „Korpuskular“- u. der „Impulstheorie“ zu entscheiden. Falls seine Verss. richtig sind, ist die Theorie unhaltbar, daß die Strahlen „impulsiv“ sind, daß aber die Ionisationsenergie nicht von ihnen stammt. In der Deutung der Verss. von MEYER scheint ein Fehler zu stecken. (Physikal. Ztschr. **11**. 826—33. 1/10. [Juli] Leeds-Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

L. Bruninghaus, *Untersuchungen über die Phosphoreszenz*. Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung früherer; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1375; C. **1910**. I. 987; C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1040; C. **1907**. II. 285; C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 839; C. **1907**. I. 1722; ferner: URBAIN, Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 222; C. **1909**. I. 10. (Ann. Chim. et Phys. [8] **20**. 519—46. August; **21**. 210—83. Oktober.)
BUGGE.

Mario Tenani, *Über die Natur der ultramikroskopischen Teilchen, welche bei dem Majoranaphänomen in Frage kommen, und eine neue Methode, das magnetische Feld zu untersuchen*. Antwort an Prof. O. M. Corbino. Vgl. S. 362, woselbst weitere Literatur. Der Vf. beschreibt seine Methode und ihr Prinzip nochmals eingehend. LORD RAYLEIGHS u. J. J. THOMSONS Ansichten über die elektrische Natur der suspendierten Teilchen in kolloidalen Lsgg. führen zu ganz verschiedenen Folgerungen über die Eigenschaften des von den Teilchen diffus reflektierten Lichtes. THOMSONS Theorie paßt auf frische Lsgg. von Metallen; werden die Lsgg. älter, so nähern sich ihre Eigenschaften den von RAYLEIGHS Theorie geforderten. Denselben Effekt kann aber auch eine Vergrößerung der Teilchen haben. Der Vf. benutzt zu seinen Messungen das CORNUSche Photopolarimeter. Zur Aufnahme der Lsg. dient ein prismatischer Ebonitklotz mit zwei aufeinander senkrecht stehenden Bohrungen, die durch Glas abgeschlossen sind; in der einen Richtung tritt das Sonnenlicht ein, in der anderen das diffus reflektierte aus. Eine ca. 10 Jahre alte BRAVAISSche Eisenlsg. wird 4 Stdn. auf 100° erwärmt und zweckmäßig verd. Da

der Polarisationszustand des Lichtes senkrecht gegen den einfallenden Strahl ein deutliches Maximum aufweist, müssen die in der Lsg. suspendierten Körper (wenn ihre Größe ultramikroskopisch ist) sich wie kleine Kugeln aus isolierendem Material verhalten.

Der Vf. hält alle früheren Ergebnisse aufrecht und stellt einige Mißverständnisse richtig. Die Messungen waren, wie der Vf. auch bemerkt hat, mehr qualitativer als quantitativer Natur.

Die BRAVAISSchen Lsgg. können nun kaum zur genauen Auswertung von magnetischen Feldern dienen, weil sich die Eisenteilchen in der Nähe der Pole anhäufen. Die Verss., welche das zeigen, entziehen sich indessen einer kurzen Beschreibung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 178—84. 21/4.* Pisa. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Josef Maria Eder und Eduard Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. (Vgl. S. 1191.) Die von den Vff. ausgeführten Spektralaufnahmen sind mit einem großen ROWLANDSchen Konkavgitter hergestellt u. im Spektrum 1. Ordnung gemessen worden. — Im *Aluminiumbogen* wurden 2 Linienpaare, 5557,57, 5558,37 und 6696,32, 6699,02, beobachtet. Metallisches *Antimon* gibt im Grün bis Rot nur undeutliche Linien: 5490,51, 5556,37, 5600,05, 5602,39, 5632,07, 5707,52, 5730,56. Das Bogenspektrum des Sb ist von dem Funkenspektrum des langwelligen Bezirkes sehr verschieden. — Die Resultate der Wellenlängenmessungen im *Bariumspektrum* siehe im Original! Das Bogenspektrum der Bariumverb. an der Luft zeigt fast nur das Linienspektrum des Metalles. *Bariumoxyd* und *Bariumchlorid* halten, bis auf geringe Reste der Verbindungsspektren, der Hitze des elektrischen Flammenbogens nicht oder wenig stand (Gegensatz zu Ca-Verb.). *Bariumfluorid* zeigt aber sehr beständige Banden des Verbindungsspektrums im elektrischen Flammenbogen. — *Berylliumchlorid* gab im Bezirk von $\lambda = 5460-7000$ im elektrischen Flammenbogen keine Linien. — Einige im Funkenspektrum des *Bleis* gefundene Linien fehlen im Bogen; dagegen sind im Rot dem Bogen und Funken gemeinsam 5609, 6002, und wahrscheinlich 6791,34. Es gelang, eine Anzahl neuer Bleilinen im Bogenspektrum bis hinein in das äußerste Rot zu finden. Die Linie 5896 fällt mit der langwelligen Komponente der Na-Doppellinie zusammen. — Die *Caesiumsalze* geben ein wohlentwickeltes Bogenspektrum im langwelligen Teil, dessen Linien meist sehr verbreitert sind. Ziemlich scharfe Cs-Linien (vgl. Original!) erhält man bei geringer Dampfdichte und langer Belichtung, während bei größerer D. die Cs-Linien sich enorm verbreitern. Die gemessenen Linien finden sich im Cs-Flammenspektrum des Sauerstoff-Leuchtgasgebläses wieder. — Vom *Calciumlinienspektrum* wurde der dunkelrote Teil aufgenommen. Bei Verwendung von metallischem Ca im elektrischen Flammenbogen an der Luft erhält man ein scharfes Linienspektrum mit wenig Oxydbanden. Stärker sind die Oxydbanden im Rot bei Calciumnitrat etc. Calciumchlorid, -bromid und -jodid geben durch Dissoziation und Oxydation im elektrischen Lichtbogen an der Luft reichlich Oxydbanden, untermischt mit den Verbindungsspektren der betreffenden Haloidsalze. Das Verbindungsspektrum des *Chlorcalciums* erscheint als eine sehr charakteristische, helle, diskontinuierliche breite Bande (5810—6362), die bei guter Dispersion als ein kompliziert gebautes Bandensystem sich darbietet. Bezüglich der genaueren Beschreibung dieses Verbindungsspektrums, sowie der Verbindungsspektren von CaBr_2 u. CaJ_2 muß auf das Original verwiesen werden. — Die Oxydsalze des *Cassiopeiums* geben ein deutliches Bandenspektrum. Das Chlorid gibt diese Banden nicht oder schwach. Das Bandenspektrum des *Cassiopeiumoxyds* tritt auch in seinem Funkenspektrum auf. Die Angaben AUERS bezüglich der Banden des Cp-Spektrums wurden entgegen den Angaben URBAINS als richtig be-

stätigt. Besonders charakteristisch für das Cassiopeiumpyd ist eine blaue Hauptbande.

Der sichtbare Bezirk des Cerbogenspektrums wurde zwischen $\lambda = 4861$ und 7253 durchgemessen. Die Linien des Chromspektrums wurden bis ins dunkle Rot verfolgt. Außer dem Linienspektrum des Cr treten in seinem Bogenspektrum noch breite Banden auf, deren Kanten nach Violett scharf, gegen Rot aber abgeschattigt sind. Im kleinen Bogen zwischen Cu-Elektroden treten die Hauptbanden mit den Bandenköpfen $\lambda = 5564,7, 5794,9, 6052,1, 6394,7, 6772,5$ auf, die wieder jede zusammengesetzt aus Nebenbanden mit schwächeren Bandenköpfen erscheinen. Wahrscheinlich liegt hier ein Bandenspektrum des Chromoxyds vor. Man beobachtet dasselbe Spektrum beim Verdampfen von Cr_2O_3 im elektrischen Flammenbogen; ferner bei der niedrigen Temp. des mit Chromylchlorid gesättigten Wasserstoffgases, welches beim Verbrennen an der Luft unter Ausstoßen von HCl-Dämpfen und Cr_2O_3 -Rauch dieses Bandenspektrum nebst wenig Cr-Linien aussendet; endlich beim Verbrennen eines Zündsatzes von Mg-Pulver mit Ammoniumbichromat. — Im grünen bis roten Spektralbezirk des Gallumbogenspektrums fanden die Vff. nur die beiden Linien $6396,99$ und $6413,92$. — Folgende rote Kaliumlinien wurden gemessen: $5782,98, 5802,29, 5812,62$. Diese Linien des elektrischen Bogenspektrums finden sich auch im Flammenspektrum des Sauerstoff-Leuchtgasgebläses mit K-Salzen. — Im Bandenspektrum des Kohlenstoffs wurden genaue Messungen der hellblauen Cyanbande und einiger anderer, bisher nicht einwandfrei gemessener Banden ausgeführt. — Die Helligkeit des roten Bezirkes des Kupferspektrums ist sehr gering; der langwellige Teil ($\lambda = 5700-5728$) ist deshalb für den spektralanalytischen Nachweis des Cu ohne Bedeutung. Doch läßt sich im kleinen Cu-Bogen zwischen gekühlten Elektroden an der Luft bei mehrstündiger Belichtung ein kompliziertes Linien- und ein regelmäßig aufgebautes Bandenspektrum nachweisen. Die Cu-Banden kommen auch sehr deutlich im Flammenspektrum der Cu-Oxydsalze, des Kupferchlorids und -bromids, des Chlorürs, Bromürs und Jodürs vor, ferner in der Bunsenflamme und im Sauerstoff-Leuchtgasgebläse. Wahrscheinlich liegt ein Oxydspektrum vor.

Beim Verdampfen von Lanthan ammoniumnitrat im elektrischen Flammenbogen fanden die Vff. außer bereits beschriebenen La-Linien noch eine Serie charakteristischer, regelmäßig angeordneter Lanthanoxydbanden. — Von den Linien im roten und gelben Teil des Manganbogenspektrums sind 3 Linien besonders charakteristisch: $6013, 6016$ u. 6022 (Nachweis kleinster Spuren Mn!). Bei langer Belichtung treten im Bogenspektrum des metallischen Mn zahlreiche feine, unscharfe, bandenartige Linien auf, welche die Vff. für Andeutungen eines Oxydspektrums halten. — Das mit reinem Molybdat erhaltene Bogenspektrum des Molybdäns (zahlreiche, zumeist scharfe Linien) wurde von $\lambda = 5456$ aufwärts spektrometrisch untersucht. Die Molybdänsäure gibt im elektrischen Flammenbogen bei großer Dampfdichte ein Bandenspektrum, dessen Linienkomponenten gegen Rot abgeschattigt und schwächer als jene des Mo-Linienspektrums sind (bandenartiges Verbindungsspektrum?). — Die Natriumverb. geben außer der dominierenden D-Doppellinie stets zwei starke grüne und rote Doppellinien, die auch gute Standards darstellen. — Das Neodymspektrum wurde im Orange u. Rot (von 5456 bis ins Rot) spektrographisch durchgemessen; zwischen Gelbgrün u. Rot werden ca. 500 Linien mitgeteilt. — Die Niobsäure gibt im langwelligen Spektralbezirk ein linienreiches Spektrum, dem ein Bandenspektrum (Verbindungsspektrum?) beigemischt ist. Im Bogenspektrum des Niob wurden ca. 130 Linien festgestellt. Das Funkenspektrum des Nb ist sehr lichtarm; im roten bis grünen Teil wurde, mit Niobsäure auf Kohleelektroden und im kräftigen Flaschenfunken eines RUHM-KORFFSchen App., nur die Linie $5900,77$ gefunden. — Metallisches Osmium gibt

im elektrischen Flammenbogen zwischen Kohle nur schwierig ein Linienspektrum im Gelb und Rot; besser gelingt die Ergänzung dieses Spektrums im langwelligen Teil mit Kaliumosmiumchlorid. Zum spektralanalytischen Nachweis von Osmium eignen sich die Linien nicht. — Im Bogenspektrum des *Palladiums* wurden einige neue Linien entdeckt; der rote Teil zeigt ein klares Spektrum mit scharfen Linien. — Das Bogenspektrum des *Platins* zeigte, von λ 5469 an, alle von KAYSER angegebenen Linien; von 5879 wurden einige neue Linien gefunden. — Das Bogenspektrum des *Praseodyms* ist sehr linienreich; es wurden ca. 165 Linien gemessen.

Die *Quecksilberdampfampe* (HANAU) von ca. 1000 Kerzenhelligkeit zeigt im Bezirk von λ 5400 bis ins Rot die Hauptlinien 5460,94, 5769,81, 5790,87. Die anderen Nebenlinien besitzen weniger als $\frac{1}{1000}$ der Helligkeit der Hauptlinien. — Im Bogenspektrum des *Rhodiums* wurden 16 rote Linien beobachtet. — Das *Rubidium*spektrum zeigte folgende Linien: 5648,60, 5654,20, 5724,84, 6071,30, 6160,20, 6206,74, 6298,85. Diese Linien entstehen relativ leichter im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse mit Rubidiumchlorid. — Die von den Vff. gemessenen *Scandium*linien stimmen gut mit den FOWLERsehen Linien überein. Außer dem Linienspektrum zeigt das Sc im galvanischen Lichtbogen noch ein ausgedehntes, wahrscheinlich dem Oxyd zukommendes Bandenspektrum, dessen Bandenkanten bis tief im Rot verfolgt wurden. — Im gesamten sichtbaren Bogenspektrum des *Strontiums* sind die Linien $\lambda = 4607,51$ und $4077,88$ die wichtigsten Hauptlinien. Das orange und rote Bandenspektrum der Strontiumoxydsalze ist sehr hell u. zeigt eine Anzahl von Banden und verbreiterten Linien, welche wahrscheinlich dem Oxyd zukommen. Strontiumchlorid läßt im elektrischen Flammenbogen infolge von Dissoziation neben dem Oxydspektrum auch Komponenten des Verbindungsspektrums des SrCl_2 erkennen. — Das Bogenspektrum des *Tantals* ist lichtstärker als das Funkspektrum; es wurde zwischen Kohleelektroden mittels reinem Tantalsäureanhydrid erhalten. — Folgende *Thallium*linien wurden gemessen: 5528,98, 5584,72, 6420,80, 6550,36, 6714,37. — Das zwischen Kohleelektroden aus Thoriumoxyd erzeugte Bogenspektrum des *Thoriums* (im langwelligen Teil bisher unbekannt) ist enorm linienreich; die meist sehr feinen und schwachen Linien sind von einem kontinuierlichen Spektrum begleitet. Bei größerer Dampfdichte treten Fragmente eines Banden-(Oxyd?)spektrums auf, die auch bei Verwendung des Chlorids sichtbar sind. Im Rot ist vor allem charakteristisch eine kräftige kleine Bande mit der scharfen Kante (gegen Violett) $\lambda = 6406,29$. Die verschiedenen Photographien des Th-Spektrums variieren sehr, da Linien- und Bandenspektren des elementaren Th mit Oxydbanden gemischt auftreten. — Metallisches *Titan*, sowie Titansäure geben im elektrischen Flammenbogen ein Bandenspektrum von wechselnder Deutlichkeit und großem Linienreichtum.

Der bisher unbekanntete rote bis grüne Teil des *Uran*bogenspektrums zeigt bei Verwendung von metallischem U, sowie von Uranylalzen ein verwachsenes, aus zahlreichen (über 200) Linien und einem kontinuierlichen Spektrum bestehendes Band, dessen Auflösung nur mit großem Gitter gelingt. — Das *Vanadium*bogenspektrum ist ungemein hell und durch viele, meist scharfe Linien charakterisiert. Bei $\lambda = 5470, 5738, 6087,1, 6478$ u. 7160 liegen ziemlich schwache Banden, Oxydbanden finden sich bei $\lambda = 5469,6, 5470,2, 5737,7, 6086,9, 6087,7, 6477,6, 6478,6$ und $7155,7, 7160,3$. — Im Bogenspektrum des *Wismuts* treten bei reichlicher Belichtung im Gelb und Rot einige verbreiterte Linien auf, deren Wellenlängen bestimmt wurden: 5486,8, 5509,1, 5552,43, 5599,62, 5742,77, 6135,08, 6185,06, 6476,24. — Im Spektrum des *Wolframs* wurde der rote und orangefarbige Teil, sowie ein Stück bis Grün neu aufgenommen. — Das Linienspektrum des *Yttriums* (mittels Yttriumsulfat zwischen Kohle im elektrischen Flammenbogen) wurde weiter ins Rot

verfolgt; die Wellenlängen konnten hier nur annähernd ermittelt werden. — Die Unters. des Bogenspektrums des metallischen *Zinks* ergab bei langer Belichtung folgende Linien: 6362,58, 6929,0, 6939,2, 6943,9. — Das Bogenspektrum des *Zinns* ist im Rot ziemlich lichtarm. Es wurden folgende Sn-Linien gemessen: 5631,89 u. 6149,81. Zwischen Funken- und Bogenspektrum herrscht auch im langwelligen Teil eine große Verschiedenheit. In manchen Zinnarten des Handels fanden sich auffallend große Mengen Natrium. — Im Bogenspektrum des *Zirkons* wurde der grüne Teil bis $\lambda = 4691$ ausgemessen. Die Zr-Verbb. geben am leichtesten das Linienspektrum des elementaren Zr bei Verwendung der Halogenide, während das Oxyd und die Oxydsalze dasselbe Linienspektrum, vermischt mit einem kontinuierlichen Spektrum des festen glühenden Zirkonoxyds, geben, wozu noch Fragmente eines Bandenspektrums des Oxyds kommen. Im Knallgasgebläse sendet Zirkonoxyd ein enorm helles, weißes Licht aus, das ein kontinuierliches Spektrum gibt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **119**. April. [12/5.*] 95 Seiten. Sep. von den Vff.)

BUGGE.

R. W. Wood, *Optische Täuschungen und doppelte Umkehrung von Spektrallinien*. Wenn in der Literatur bei der Umkehrung der Na-Linien ($D_1 + D_2$) zwischen zwei dunklen Linien eine helle angegeben steht, kann das leicht auf einer optischen Täuschung beruhen, die auch auf Photographien erscheint. Besondere Verss. zeigen dem Vf., daß bei ähnlichen Anordnungen von hellen und dunklen Linien leicht eine feine, nicht reelle helle Linie zwischen jenen erscheint. (Physikal. Ztschr. **11**. 822—23. 1/10. [29/8.]

W. A. ROTH-Greifswald.

R. W. Wood, *Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens*. Geht ein Funke zwischen Elektroden (z. B. aus Al) in Luft über, ist aber ganz abgeblendet, so sieht man in reiner Luft kein Licht, aber mit einer Quarzoptik erscheint auf der photographischen Platte eine den Funken umgebende ultraviolette Strahlung. Die Emission wird von der Luft rasch absorbiert; ihr Wellengebiet ist 300—310 $\mu\mu$; das Spektrum besteht hauptsächlich aus zwei breiten Banden, die mit den sogenannten „Wasserbanden“ der Knallgasflamme identisch sind, und einigen ultravioletten Stickstofflinien. Die Emission ist in trockener und feuchter Luft gleich stark, in Sauerstoff kaum vorhanden, in Stickstoff stark. Es handelt sich nicht um eine von den kurzen Wellen erregte Fluorescenz. Der Stoff, aus dem die Emission besteht, wird mit so großer Geschwindigkeit aus der abblendenden Öffnung, hinter der sich der Funke befindet, hervorgeschleudert, daß er mit einem starken Luftstrom nicht fortgeblasen werden kann. Sauerstoff zerstört das Leuchten der Emission. Eine Erklärung der Emission läßt sich noch nicht geben. (Physikal. Ztschr. **11**. 823—26. 1/10. [29/8.]; Philos. Magazine [6] **20**. 707—12.) W. A. ROTH-Greifsw.

Aug. Hagenbach und **H. Veillon**, *Über die Charakteristiken des elektrischen Lichtbogens und des Glimmlichtes zwischen Kupferelektroden im partiellen Vakuum*. (Vgl. Physikal. Ztschr. **10**. 649; C. **1909**. II. 1522.) Aus den Beobachtungen früherer Autoren geht hervor, daß es zwischen Lichtbogen und Glimmstrom Zwischenformen gibt („Glimmbogen“). Die Vff. nehmen eine große Zahl von Volt-Ampèrekurven (Charakteristiken) auf, die sie abbilden; sie resumieren: Zwischen Cu-Elektroden existieren in Luft und Kohlensäure sechs charakteristische Kurven für die Bogenentladung. Drei davon (1, 2, 3) sind durch die drei möglichen Anodengefälle charakterisiert: 1 = Glimmstrom, 3 = gewöhnlicher Bogen; der Anodenfall von 2 liegt dazwischen. Bei 1 gibt die Ansatzstelle an der Anode das Bandenspektrum des Stickstoffs, bei 3 das Linienspektrum des Kupfers. Bei 2 berührt ein kugelförmiges Büschel die Anode in einem Punkt und gibt die Stickstoffbanden. 1, 2 und 3 kommen auch in einer Stickstoffatmosphäre zustande. Zu allen dreien

existiert eine Zischform, welche durch Oxydation der Kathode entsteht. Da Kupferoxyd einen geringeren Kathodenfall hat, liegen die Kurven des Zischbogens unter denen des gewöhnlichen. Die Zischformen treten in der Stickstoffatmosphäre nicht auf. Wahrscheinlich existiert noch eine Bogenform zwischen oxydierter Anode und Kathode.

Unter gewissen Bedingungen sind alle diese Formen möglich (Druck der Luft 100 mm, 440 Volt, 5 Amp.); die Änderung geschieht stets sprungweise. Bei sehr hoher Netzspannung wird man auch in Luft von Atmosphärendruck allen Formen begegnen können. Wenn die Energie der in den gegen Anode und Kathode beweglichen Ionen groß genug ist, damit die beim Aufprallen produzierte Wärme die Elektroden zum Verdampfen bringt, entsteht der gewöhnliche Bogen (3). Genügt an der Anode die Energie nicht mehr, so entsteht der Glimmstrom (1). 1 tritt also bei geringerer Stromstärke leichter auf als 3. Daß der Glimmstrom bei Druckverminderung leichter erscheint, ist schwer zu erklären. Die Form 2 (Kathode wie beim gewöhnlichen Bogen, an der Anode ein rotviolettes Büschel) läßt sich durch die Bogentheorie nicht erklären. (Physikal. Ztschr. 11. 833—47. 1/10. [26/8.])

W. A. ROTH-Greifswald.

Eva von Bahr, *Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase*. Die früher beschriebenen Verss. (Ann. der Physik [4] 29. 780; C. 1909. II. 580) wurden auf die Gase und Dämpfe Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Stickstoffperoxyd, Ozon, Benzol und Methylalkohol ausgedehnt. Bei den beiden letztgenannten Dämpfen ließ sich keine Änderung der Absorption mit wachsendem Druck bis 760 mm feststellen, während bei den anderen Stoffen ein Ansteigen der Absorption beobachtet wurde. Der Druck, bei welchem das Maximum der Absorption erreicht wird, variiert mit der Natur des Gases, er ist im allgemeinen um so eher erreicht, je größer das Molekulargewicht des Gases ist. Ordnet man die Gase nach diesem Druck in eine Reihe, so erhält man die gleiche Reihe wie bei Anordnung nach dem Molekulardurchmesser, den man bekanntlich aus der inneren Reibung berechnen kann. Nur Schwefelkohlenstoff fällt aus dieser Reihe heraus, wahrscheinlich, weil auf dessen gesättigten Dampf die Gasgesetze nicht anwendbar sind. Die Unempfindlichkeit einiger Dämpfe gegen Druckveränderung beruht vielleicht darauf, daß bei ihnen der Druck, der die maximale Absorption hervorruft, bereits unter dem kleinsten von der Verfasserin angewendeten Druck von 1 mm liegt.

Eine qualitative Änderung der Absorption wurde bei *Stickstoffoxydul* gefunden und näher untersucht. Sie ist nur bei geringem Druck bedeutend und besteht in einer Verbreiterung der feinen Absorptionslinien zu einer Bande. (Ann. d. Physik [4] 33. 585—97. 22/9. [1/7.] Upsala. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Eva von Bahr, *Über die Zersetzung des Ozons durch ultraviolettes Licht*. Nach HALLWACHS ist die Ausbeute an Ozon nach dem GOLDSTEINschen Verf. bei geringen Drucken nicht günstig (Ann. der Physik [4] 30. 602; C. 1909. II. 2120). Die benutzte Bestimmungsmethode für Ozon — Absorption von ultraviolettem Licht — ist jedoch vielleicht anfechtbar, da möglicherweise die Absorption des Ozons für Ultraviolett bei geringerem Druck eine andere ist wie bei höherem Druck, ähnlich wie es die Verfasserin für ultrarote Strahlen gefunden hat (vgl. vorst. Ref.). Zur Entscheidung dieser Frage hat die Verfasserin Absorptionsmessungen von Ozon bei vermindertem Druck ausgeführt. Das Licht einer Quarzquecksilberlampe fiel durch das Ozonrohr u. durch einen Spalt auf einen aufgeladenen Platinstreifen, dessen lichtelektrischer Strom zur Intensitätsbest. des hindurchgegangenen Lichtes diente. Hierbei ergab sich, daß während der Messung eine Desozonisierung eintritt, die bei abnehmendem Druck besonders stark ist. Die

Geschwindigkeit der Desozonisierung ist bei konstantem Druck der vorhandenen Ozonmenge proportional, die Zers. des Ozons durch ultraviolettes Licht ist also eine monomolekulare Rk. Zur Erklärung des auffallenden Druckeinflusses wird angenommen, daß das ultraviolette Licht die der Resonanz fähigen Teilchen in Schwingungen versetzt, die zur Sprengung der Molekel führen. Durch den Zusammenstoß mit anderen Molekeln werden diese Schwingungen gedämpft, und der Zerfall unterbleibt. Bei größerem Druck wird die Zahl der den Zerfall verhindernden Zusammenstöße vergrößert.

Der beobachtete Druckeinfluß läßt es als sehr unwahrscheinlich erscheinen, daß sich in dem oberen Teil der Atmosphäre merkliche Mengen von Ozon durch das Sonnenlicht bilden können. (Ann. der Physik [4] **33**. 598—606. 22/5. [1/7.] Upsala. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

M. Centnerszwer, *Über eine rationelle Temperatureinheit*. Der Wärmelehre fehlt bis jetzt die absolute Einheit und ein formaler Zusammenhang mit den anderen Gebieten der Physik. Die Best. der Temp. enthält unter allen Größen der Physik die meisten willkürlichen Voraussetzungen. Auf das Gasgesetz läßt sich ein *System absoluter Wärmeeinheiten* gründen. Wenn $p v = k T$ ist, so ist $p(v_2 - v_1) = k(T_2 - T_1)$ eine Arbeitsgröße, und man kann die Temperaturerhöhung direkt durch die bei der Ausdehnung zu gewinnende Arbeit messen. Diese Temperatureinheit bezeichnet der Vf. mit „Temp“ (τ). Ein Temp ist $= k$ Celsiusgraden, da $\frac{\tau_2 - \tau_1}{T_2 - T_1} = k$ oder $= R$ ($= 83,05 \times 10^6$ Grad Celsius), wenn wir $H_2 = \text{ca. } 2 \text{ g}$ als Thermometer-substanz nehmen. Die Normalmasse eines idealen Gases ist dann diejenige Masse, welche bei der Temp. Eins unter dem Druck Eins das Volumen Eins einnimmt. Die Gasgleichung wird einfach $p v = \tau$. Das mechanische Wärmeäquivalent, $C_p - C_v$ und andere Größen erhalten eine einfache und eindeutige Definition. Für den praktischen Gebrauch wäre 1 Temp viel zu groß, man müßte mit „Mikrotremen“ rechnen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 281—83. September. Riga. Polytechn. Inst.) W. A. ROTÉ-Greifswald.

E. S. Johansen, *Über die Vakuumthermosäule als Strahlungsmesser*. Ebenso wie das Bolometer durch Einbauen in ein Vakuum bedeutend an Empfindlichkeit gewinnt, gilt dasselbe für ein Thermoelement. Das Verhältnis der Empfindlichkeiten ein und derselben Thermosäule als Strahlungsmesser im Vakuum u. in Luft hängt von den Dimensionen der Lötstelle und der Drähte ab. Die theoretische Diskussion zeigt in Übereinstimmung mit anschließenden Verss., daß der Wärmeverlust wegen der Ableitung durch die Drähte ebenso groß sein muß, wie der Strahlungsverlust durch die Lötstelle. Das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit und elektrischem Leitvermögen muß in beiden Drähten gleich groß sein. Unter Innehaltung dieser Bedingungen gelingt es, Thermoelemente aus Eisen/Wismut zu bauen, die im Vakuum nahezu ebenso empfindlich sind wie das Vakuumbolometer. (Ann. der Physik [4] **33**. 517—36. 22/9. [31/5.] Kopenhagen. FINSSENSches Inst.) SACKUR.

J. August Fries, *Methoden und Eichsubstanzen (Standards) beim Arbeiten mit der calorimetrischen Bombe*. Die mit der Bombe erhaltenen Zahlen eines Autors können meist nicht mit denen eines anderen Autors verglichen werden. Jeder sollte seine Bombe selbst eichen, aber mit einer einzigen Eichsubstanz und einer allgemein angenommenen Verbrennungswärme; die bisher nebeneinander benutzten Werte differieren stark. Der Vf. hält nach seinen Erfahrungen *Benzoesäure* für die beste *Eichsubstanz* und bestimmt ihre *Verbrennungswärme* neu mit einer früher be-

schriebenen Bombe nach ATWATER-HEMPEL (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 272; C. 1909. I. 1193).

Die additive *Berechnung des Wasserwertes* wird einen Wert geben, der bis auf einige Hundertstel Prozent richtig ist. Der Vf. berechnet den Wert für seine Bombe genau, wobei er für die spezifische Wärme des W. von 22° 0,9975 einsetzt. Die Bombe taucht vollständig in das Calorimeterwasser ein. Die elektrische Eichung geschieht mit einem Widerstand von nur 1,38 Ohm. Wenn der Strom u. der Temperaturanstieg anfangs inkonstant sind, wird öfters nur ein Teil der eingeführten Stromwärme nach eingetretener Konstanz benutzt; das mechanische Wärmeäquivalent wird = 4,1834 gesetzt. Die Korrektur für den Wärmeaustausch erfolgt nach der Formel von REGNAULT-PFAUNDLER. Sonstige Korrekturen werden nicht angegeben. Die elektrische Methode gibt zu hohe Werte. Eine oft vernachlässigte Fehlerquelle ist die Verdampfung von W. aus dem Calorimeter, die nach eigenen Verss. unter den üblichen Versuchsbedingungen 0,0085 g pro Minute ausmachen kann; aber die dafür in Calorien angebrachte Korrektur reicht nicht aus, um die Differenz gegen den additiv berechneten Wert zu erklären. Wasserdampfkondensation auf der Außenwand des Calorimeters kommt nicht in Frage. In einer anderen Versuchsreihe wird unter sonst ganz gleichen Verhältnissen der Wasserwert meßbar geändert (Ersatz von ca. 500 g W. durch ein gleiches Volumen Metall von bekannter Wärmekapazität). Durch Kombination mehrerer Werte ergibt sich eine mit der additiven Berechnung stimmende Zahl für den Wasserwert. Die größten Abweichungen vom Mittel betragen bei den Verbrennungen 1,5, bezw. 2,8 Promille.

Der Einfluß der brennbaren Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffs (wahrscheinlich Wasserstoff) darf nicht unterschätzt werden. Der Vf. bestimmt ihn, indem er die zu verbrennende Substanzmenge u. den Sauerstoffdruck variiert; bei zu geringem Druck muß des öfteren für unvollständige Verbrennung (aus der zu kleinen Menge CO_2 geschlossen) korrigiert werden. Die berechnete Korrektur für Wasserstoff beträgt bei 20 Atm. 0,0060. Mit dem gefundenen Wasserwert ergibt sich nach Anbringung aller Korrekturen eine spezifische *Verbrennungswärme der Benzoesäure* (bei konstantem Volumen) von 6318,1 +1,5 g-cal. bei $20,7^{\circ}$. (Maximum 6340, Minimum 6305.) Über die Reinigung des Präparates wird nichts mitgeteilt. Bei konstantem Druck ist die Verbrennungswärme 6320,8, während STOHMANN 6322 g-cal. angibt.

Der Vf. gibt praktische Anweisungen für die Eichung, z. B. eventuelle Vernachlässigung mancher Korrekturen bei stets genau gleicher Arbeitsweise, Anlegung von Korrekturtabellen.

Der Vf. bittet, im Interesse der Einheitlichkeit und Vergleichbarkeit, nur mit Benzoesäure zu eichen u. 6322 g-cal. als die spezifische Verbrennungswärme einzusetzen. (Sep. 32 Seiten. U. S. Departm. of Agricult. Bur. of animal industry. Bulletin 124. 24/8. Washington.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ernst Stern, *Katalyse*. Bericht über Fortschritte. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 25—34. 1/10.)

BLOCH.

W. Stephan, *Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents von Metallen ohne Wägung*. Nachtrag. Vgl. S. 437. Der Vf. gibt eine etwas veränderte Schaltung an, bei der nur ein einziges Meßinstrument gebraucht wird. Der App. ist, je nach den Dimensionen der Capillare, für große oder kleine Spannungen brauchbar. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 23. 288—89. September. Burgsteinfurt.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

H. Nagaoka, *Longitudinaler und transversaler Zeemaneffekt der Natriumlinien*. (Vgl. NAGAOKA, AMANO, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 275; C. 1909. I. 1077.) Der Vf. konnte die Resultate anderer Autoren (FABRY u. PEBROT, JANICKY) bestätigen, nach denen die *D-Linien des Natriums* beide einfache Linien sind. Dies gilt aber nur, solange in der Versuchsröhre ein genügendes Vakuum herrscht; bei weniger gutem Vakuum werden die Linien breiter, nehmen an Intensität ab u. erscheinen beide als Doppellinien. Die Breite der Linien ist bei gutem Vakuum ca. 0,03 A.-E.; nur unter diesen Bedingungen kann der Zeemaneffekt einwandfrei gemessen werden. Der Vf. untersuchte den Zusammenhang zwischen Zeemaneffekt u. magnetischem Feld mit Hilfe eines Stufengitterspektroskops, dessen Auflösungsvermögen für $\lambda = 0,5 \mu$ 430 000 betrug. Die Feldstärke wurde direkt, unabhängig vom Magnetisierungsstrom, gemessen. Bei transversaler Beobachtung teilt sich D_1 in 4 und D_2 in 6 Linien; bei longitudinaler Beobachtung wird D_1 ein Duplet, D_2 ein Quadruplet. In der Verteilung der Strahlen in bezug auf ihre ursprüngliche Lage konnte eine Dissymmetrie nicht beobachtet werden.

Die Berechnung von $\frac{e}{m}$ nach dem RUNGESchen Gesetz ergab, daß das Verhältnis von Ladung u. Masse der schwingenden Elektronen für beide Linien dasselbe ist. Die Frage, ob die Änderung der Wellenlänge direkt dem Felde proportional ist, läßt sich mit Hilfe der Na-Linien nicht direkt definitiv entscheiden. Verss. des Vfs. mit Takamina haben gezeigt, daß das Proportionalitätsgesetz für den Longitudinaleffekt streng gilt, während in transversaler Richtung die Verdopplung der Linien für Felder von einigen Tausend Gauß keinem einfachen Gesetz folgt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 30. 121—32. 15/8. [April.] Tokio. Physik. Inst. d. Univ.)
BUGGE.

Louis E. Levi und **Earle V. Mannel**, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Reaktion zwischen technischem Schwefelarsen und Kalk*. Arsensulfid oder rotes Arsen werden zur Herst. von Enthaarungsmitteln verwendet. Der Wert der Arsenikkalklaugen hängt von dem Gehalt an l. Alkalisulfid ab. Es bildet sich Calciumsulfhydrat, und dieses ist der wirksame Bestandteil. Mit bezug hierauf haben die Vff. den Einfluß der Temp. auf die Rk. zwischen Kalk u. Arsensulfiden studiert u. gefunden, daß die größte Ausbeute an *Calciumsulfhydrat* erreicht wird, wenn das Verhältnis Arsensulfid : Kalk 1 : 10 nicht übersteigt, ferner bei mäßiger Temp. (ca. 50°), so daß keine Zers. (metallisches Arsen) eintritt. Hohe Temp. sind bei der Darst. der Arsenikkalklauge zu vermeiden. (Collegium 1910. 309—11. 13/8. [17/3.] Lab. of PFISTER & VOGEL Lea. Co. Milwaukee, Wis.)
BLOCH.

H. W. Fischer und **Erich Kuznitsky**, *Das negative Eisenhydroxyd*. 3. Mitteilung. *Eisen und Arsen*. (Vgl. FISCHER, S. 1027.) Verss. der Vff., einer Arsenvergiftung im Organismus durch Injektion von kolloidalem (negativem oder positivem) Eisenhydroxyd vorzubeugen, führten zu keinem positiven Resultat. (Biochem. Ztschr. 27. 311—25. 19/8. [14/6.] Breslau. Physikal. Inst. u. dermatol. Klinik d. Univ.)
RONA.

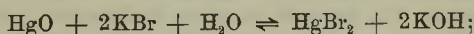
Sir William Ramsay und **Robert Whytlaw Gray**, *Die Dichte der Radiumemanation*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 145—54. — C. 1910. II. 788.)
BUGGE.

Karl Beck und **Ph. Stegmüller**, *Über die Löslichkeit von Bleisulfat und Bleichromat für sich, in Gemischen und in Form von Ölfarben in verdünnter Salzsäure*,

sowie über das Gleichgewicht von Chromat und Bichromat in Lösung. Die Anregung zu diesen Unterss. gab die Frage der Gefährdung der menschlichen Gesundheit für den Fall, daß Teilchen von trockenen Öl- oder Firnisfarben, die mittels Bleichromat und Bleisulfat oder mittels deren Gemisch hergestellt werden, in den Magen des Menschen gelangen. Die Bestst. des § 4 des Gesetzes betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herst. von Nahrungs-, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5/7. 1887 über die Zulässigkeit des Bleichromats als Öl- oder Lackfarbe oder mit Lack- oder Firnisüberzug bei der Herst. von Spielwaren gründen sich auf die Annahme von der Schwerlöslichkeit und der hieraus folgenden Ungiftigkeit der genannten Pb-Verbb. und der aus ihnen hergestellten Ölfarben. Die Frage der Schwerlöslichkeit von Bleisulfat und Bleichromat ist in der vorliegenden Abhandlung insofern einer Nachprüfung unterzogen worden, als die Löslichkeit dieser Salze in verd. HCl und HNO₃, besonders in der hinsichtlich ihrer Konzentration dem Magensaft vergleichbaren 0,1-n. HCl festgestellt wurde. Diese Verss. führten zu dem Ergebnisse, daß die Voraussetzungen über die Schwerlöslichkeit der in Rede stehenden Pb-Verbb. in den genannten säurehaltigen Lösungsmitteln zutreffen. Es wurde die Löslichkeit des Bleisulfats und Bleichromats in 0,1—0,6-n. HCl, diejenige des Gemisches beider in 0,1 bis 0,4-n. HCl, von getrockneten Ölfarben, Farbdrucken und Farbanstrichen aus den beiden Farbstoffen, sowie aus deren Gemisch in 0,1- und 0,5-n. HCl bestimmt. Es wurden ferner die für die Löslichkeit des PbSO₄ und Pb₂Cr₂O₇ in verd. HCl und HNO₃ maßgebenden Gesetzmäßigkeiten theoretisch begründet und durch Verss. bestätigt, sowie die für das jeweilige Gleichgewicht in Betracht kommenden Konstanten berechnet. Insbesondere konnte die Frage über das Gleichgewicht zwischen Chromat und Bichromat in Lsg. aufgeklärt werden.

Verss. über die Abgabe von Pb seitens *bleihaltiger Abziehbilder* an 0,1-n. HCl führten zu dem Ergebnis, daß aus Bleiweiß bei Ggw. einer Deckschicht nur sehr geringe Mengen Blei aus den Abziehbildern gel. werden. Diese Bleimengen, welche infolge Verschluckens von Bildteilchen durch Kinder von dem Magensaft gel. werden, sind etwa mit denjenigen zu vergleichen, welche unter Umständen in 1 l n. Trinkwassers beim Durchfließen durch Bleiröhren enthalten sein können, so daß eine Gefährdung der Gesundheit durch bleiweißfreie, aber bleisulfat- oder bleichromathaltige Abziehbilder nicht zu befürchten sein dürfte. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 34. 446—83. September. [Februar.] Berlin.) PROSKAUER.

W. Herz, *Über die Gleichgewichte bei der Einwirkung von Kalilauge auf Quecksilberbromid und -chlorid.* (Vgl. BERSCH, Ztschr. f. physik. Ch. 8. 383; C. 91. II. 834; BUGARSZKY, Ztschr. f. physik. Ch. 12. 223; C. 93. II. 930.) Die Umsetzung zwischen Quecksilberoxyd und KBr führt zu dem Gleichgewicht:



der Vorgang wird durch B. von K₂HgBr₄ und basischen Salzen kompliziert, doch lassen sich die Gleichgewichte durch eine einfache Formel des Massenwirkungsgesetzes darstellen. — Vf. hat die umgekehrte Einstellung des Gleichgewichts studiert. Quecksilberbromidlg. gibt bei langsamem Zusatz von KOH erst nach einem gewissen Laugenzusatz einen braunschwarzen Nd. von basischem Salz, bei Alkaliüberschuß gelbes HgO. Bei 1-stdg. Schütteln bestimmter Mengen 0,0172-n. HgBr₂-Lsg. mit wechselnden Mengen 0,0477-n. KOH (25°) ergaben sich für die Gleichgewichtskonstante die Werte 9,8·10⁻⁴, 12·10⁻⁴ und 8,4·10⁻⁴, die mit den früher (l. c.) gefundenen Werten genügend übereinstimmen. — 10 ccm 0,23-n. Quecksilberchloridlg. werden durch 6 ccm KOH vom Titer 0,487 trotz des Laugenüberschusses nicht vollständig gefällt; praktisch vollständige Fällung wird erst

durch 10 ccm derselben KOH erreicht. (Ztschr. f. anorg. Ch. **68**. 165—69. 9/9. [28/7.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Otto Greger, *Ergebnisse der Untersuchungen von Kupfer und Kupferlegierungen*. Es handelt sich um Prüfungen hinsichtlich Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung; die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **20**. 94—114.) RÜHLE.

W. Manchot, *Über die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupferoxydsalzen*. (Vgl. C. **1910**. I. 189. 1685 u. 1686.) Die Eigenschaft der Cuprisalze, Stickoxyd zu binden, ist schon von verschiedenen Seiten angegeben worden. Da nun zwischen dieser Eigenschaft der Cuprisalze und dem Gasbindungsvermögen kupferhaltiger Blutarten wahrscheinlich ein ähnlicher Parallelismus besteht, wie er für Ferrisalze und Hämoglobin sich ergeben hat, untersuchte Vf. die Stickoxydverb. der Cuprisalze u. namentlich das quantitative Verhältnis zwischen Cu-Gehalt u. Gasbindung näher. Zuerst wurden Lsgg. von CuSO_4 in starker H_2SO_4 geprüft. Bei einer H_2SO_4 von 70,8% und darunter tritt weder Färbung, noch Stickoxydabsorption ein. Auch mit 90,6%ig. H_2SO_4 werden erst ca. 17 l pro Mol. CuSO_4 aufgenommen, die Verb. ist also gegen W. ziemlich empfindlich. In 97,6%ig. H_2SO_4 wird dagegen glatt 1 Mol. NO gebunden. Es wurde weiter festgestellt, daß die gelöste Verb. in der Tat 1 Mol. NO auf 1 Mol. CuSO_4 enthält. Die Verb. ist bei 11° noch nicht dissoziiert. Die Farbe dieser Lsgg. ist intensiv blauviolett. Eine Isolierung der Verb. gelang nicht. Auch eine sehr konz. Lsg. von CuCl_2 in W. wird blauschwarz und absorbiert eine kleine Menge NO. Die Lsg. von CuCl_2 in A. ist sehr empfindlich gegen W. In absol. A. wird viel mehr NO aufgenommen als in 90%ig. Auch hier ist der Betrag von 1 Mol. NO offenbar der Grenzwert, der wegen der Wasserempfindlichkeit aber erst bei sehr hohem Druck erreicht wird. Auch in Essigester und in Aceton wurde der Grenzwert von 1 Mol. NO nicht ganz erreicht. Die alkoh. CuCl_2 , NO-Lsg. gibt mit Toluol schwarzblaue, ölige Tropfen und allmählich krystallinische Massen, die sich aber beim Herausnehmen außerordentlich schnell zers.

Bei Salzsäure genügt im Gegensatz zu den Ferrosalzen selbst rauchende S. nicht, um die Wrkg. des W. zu kompensieren. Wahrscheinlich stellt das Sauerstoffbindungsvermögen der kupferhaltigen Blutarten einen analogen Vorgang dar, wie die Bindung des Stickoxyds durch Cuprisalze. Auch die Eigenschaft der Cuprisalze, als Sauerstoffüberträger zu wirken, beruht vermutlich auf einer Sauerstoffanlagerung.

Anhang: Über eine Verbindung von Stickoxyd mit Salzsäure. Leitet man in (mit fl. Luft) verdichtetes Stickoxyd HCl oder umgekehrt NO in HCl, so entsteht eine dunkelrote Fl., die bald zu einer dunkelroten, schön krystallisierten M. erstarrt. Beim Erwärmen erhält man zunächst wieder eine dunkelrote Fl., die aber bei der Temp. einer Mischung von fester CO_2 mit Aceton schon wieder fast verflüchtigt ist. Beim Zusammenbringen von H_2SO_4 mit NO konnte nichts beobachtet werden, was auf die B. einer Verb. schließen läßt. (LIEBIGS Ann. **375**. 308—15. 27/9. [3/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hans Kuessner, *Über das anodische Verhalten von Molybdän, Mangan, Chrom und Tantal*. Das anodische Verhalten eines Metalles, das verschiedenwertige Ionen zu bilden vermag, müßte der Theorie gemäß dem Verhalten einer Legierung analog sein. Werden a- und b-wertige Ionen gebildet, so müßte in der Lsg. stets die b-Potens der a-wertigen Ionen der a-Potenz der b-wertigen proportional sein. Diese Beziehung versagt bekanntlich bei den passiven Metallen, da bei diesen nach der

Theorie von LE BLANC die Ionisierungsgeschwindigkeit unter Umständen zu gering ist, als daß sich immer Gleichgewicht einstellen könnte. Zur näheren Unters. dieser Verhältnisse wird das anodische Verhalten der Metalle Molybdän, Mangan, Chrom und Tantal unter verschiedenen Bedingungen (Stromstärke, Konzentration und Natur des Elektrolyten, Temp.) untersucht. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Molybdän geht anodisch in 1-n. KOH stets 6-wertig in Lsg., bei tieferen Temp. wurde aber bei einem Stück Metall neben der Auflösung auch elektrolytische Sauerstoffentw. beobachtet. Bei einer Mangananode tritt in neutraler Lsg. neben der Metallauflösung auch Wasserstoff- und Sauerstoffentw. auf, die auf die spontane Zers. von primär gebildeten ein- und dreiwertigen Mn-Ionen zurückgeführt wird. In stark alkal. Lsg. wird der Übergang des Mangans in eine höhere Wertigkeitsstufe begünstigt. Chrom geht stets in mehreren Wertigkeitsstufen in Lsg., auf deren Mengenverhältnis die Stromstärke ohne Einfluß ist; Erhöhung der Temp. begünstigt die niedere Oxydationsstufe. Tantal überzieht sich meist mit einer unlöslichen, nicht leitenden Oxydationsschicht. In ganz konz. KOH ist dauernder Stromdurchgang möglich, wahrscheinlich infolge mechanischer Ablösung dieser Schicht. Nur in Flußsäure geht Tantal unter gleichzeitiger Wasserstoffentw. glatt in Lösung. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 754—72. 15/9. Leipzig. Physik.-Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

N. Costăchescu, *Fluorsalze des Vanadins*. (Vgl. EPHRAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1177; 42. 4456; C. 1903. I. 1403; 1910. I. 148.) *Vanadintrifluorid* liefert mit 3 Mol. fluorwasserstoffsäurem Anilin in konz. wss. Lsg. das Komplexsalz $VF_5 \cdot (H_3N \cdot C_6H_5)_3$; amiantähnliche, schwach grünliche Krystalle, leicht zersetzlich, nur in einer trockenen HF-Atmosphäre haltbar; l. in W., unl. in A. — Mit 2 Mol. Anilinfluorhydrat entsteht die Verb. $[VF_5 \cdot H_2O](H_3N \cdot C_6H_5)_2$; Krystalle, intensiver grün und etwas beständiger als obiges Salz, l. in W., unl. in A., zers. sich beim Erwärmen. — Bei Verss. zur Darst. des Salzes $[VF_4 \cdot 2H_2O](H_3N \cdot C_6H_5)$ wurde stets das Salz mit 2 Mol. Anilin erhalten.

Die Verb. VF_6K_3 konnte nicht erhalten werden. — $[VF_4 \cdot 2H_2O]K$, aus 1 Mol. VF_5 und KF in wss. Lsg. beim Eindampfen, grüne Krystalle, dem entsprechenden NH_4 -Salz ähnlich; aus wss. HF umkrystallisierbar. Die wss. Lsg. enthält keine Fluorionen; mit $BaCl_2$ fällt ein grünliches, unl. Fluorvanadat aus. Mit w. NH_3 entsteht ein Nd. von Vanadinsesquioxydhydrat, doch ist die Abscheidung nicht quantitativ, so daß sich das K nicht auf diese Weise bestimmen läßt. — $[VF_4 \cdot 2H_2O]Rb$, grüne Krystalle, in W. etwas löslicher als die K-Verb. — $[VF_4 \cdot 2H_2O]Cs$, grüne Krystalle, gut l. in w. W., unl. in A. — Alle Komplexsalze des Vanadintrifluorids entsprechen der Koordinationsregel; die Summe der F-Atome und Wassermoleküle = 6. (Jassy 6. 117—23. Mai. Jassy. Lab. f. Mineralchemie d. Univ.) HÖHN.

W. Guertler, *Metallographie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1909 u. 1910. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 3. 53—68. 1/10. Berlin.) BLOCH.

N. Parravano und E. Viviani, *Ternäre Legierungen von Kupfer, Antimon und Wismut*. Vgl. S. 549 und 966. Die Vf. geben ihr gesamtes Zahlenmaterial für das ternäre System $Cu_3Sb-Sb-Bi$ an. Die Kurve, welche der gleichzeitigen Abscheidung von Mischkrystallen von Sb und Cu_3Sb und von Sb und Bi entspricht, fällt praktisch fort. Zwischen 93 und 100% Bi sind die thermischen Wrkgg. des Krystallisationsbeginnes äußerst gering, so daß der Gang der Kurven in jenem Gebiet sehr unsicher ist. Das vollständige Diagramm ist daher noch nicht klar darzustellen; die Vf. geben nur einige Proben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 197—201. 21/8.) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

Adolfo Montuori, *Über den Mechanismus organischer Oxydationen*. Die umfangreiche Arbeit zerfällt in: I. Reduktionsprozesse. Einleitung. 1. Vorläufige Unterss. über das Reduktionsvermögen der organischen Fl. und Gewebe. 2. Bedingungen, die das Reduktionsvermögen beeinflussen. 3. B. reduzierender Substanzen. 4. Eigenschaften und Kennzeichen der reduzierenden Verb. 5. Material, dem die reduzierenden Substanzen entstammen. 6. Mechanismus der B. der reduzierenden Substanzen. 7. Allgemeine Betrachtungen über die B. der reduzierenden Substanzen. II. Oxydationsprozesse. 1. Reduzierende Substanzen und atmosphärischer Sauerstoff. 2. Autoxydation in Ggw. reduzierender Körper. 3. Rkk. der Oxydasen in Ggw. reduzierender Körper. 4. Aus reduzierenden Substanzen bereitete künstliche Oxydasen. 5. Aktivierung des Respirationsprozesses in Organextrakten. Vf. zieht aus seinen Unterss. folgende allgemeine Schlüsse: a) In den Geweben ist ein besonderes Enzym anzunehmen, das aus den Proteinsubstanzen reduzierende Körper bildet. b) Diese Körper sind einheitliche, chemisch noch aufzuklärende Gebilde, die beständig bei hoher Temp., diffundierbar u. l. in A. sind. c) Das Reduktionsvermögen der Gewebe ist diesen Körpern zuzuschreiben. d) Die Wrkg. des Enzyms ist eine hydrolytische, da sich mit den vom Enzym hervorgebrachten identische, reduzierende Körper erhalten lassen, wenn man die Proteine der sauren oder besser alkal. Hydrolyse unterwirft. e) Die reduzierenden Körper bewirken in Ggw. von O und Alkali die Oxydation vieler leicht oxydierbarer Substanzen (Autoxydatoren). f) Eine ähnliche Wrkg. üben die reduzierenden Körper aus, wenn sie von kolloiden Substanzen absorbiert, bezw. mit diesen verbunden werden. Durch geeignete Fällung eines Gemisches reduzierender und kolloider Körper erhält man Substanzen, die völlig den sog. Oxydasen oder oxydierenden Enzymen ähneln. g) Die reduzierenden Körper erlangen in Ggw. von Kolloiden eine spezifische respiratorische Funktion; so konnte man in Extrakten toter Gewebe einen bemerkenswerten Respirationsprozeß hervorrufen, wenn man in ihnen die B. dieser reduzierenden Körper bewirkte. Die Grundlage der Oxydationsprozesse im Organismus würde also nach Vf. die B. besonderer Körper aus den Proteinsubstanzen der Gewebe sein, von Körpern, die in Ggw. oder in Verb. mit den Kolloiden eben der Gewebe die Oxydationen bewirken würden, d. h. enzymatisch bilden sich in den Geweben Körper, die die Oxydationen zu bewirken vermögen. (Estr. aus *Memorie della Soc. ital. delle Scienze* [detta dei XL] [3] 16. 237—315. Neapel. Zoolog. Station.)

ROTH-Cöthen.

D. E. Tsakalotos und **Ph. A. Guye**, *Anwendung der thermischen Analyse auf einige binäre, organische Systeme*. (Vgl. WROCZYNSKI u. GUYE, S. 857; TSAKALOTOS, Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 234; C. 1908. I. 1384.) Bei Stoffen, welche *Substitutionsreaktionen* eingehen, sind drei Temperaturgebiete zu unterscheiden; bei sehr niedriger Temp. findet überhaupt keine Rk. statt; oberhalb einer bestimmten Temp. (Übergangspunkt) bilden sich Additionsverb.; diese zersetzen sich bei noch höherer Temp. u. bilden Substitutionsprodd. (z. B. $\text{CH}_2\text{J} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; vgl. WROCZYNSKI und GUYE). Liegen die beiden Übergangstemp. sehr dicht zusammen, so kann die B. des Additionsprod. der Beobachtung entgehen. Bei den Systemen (Phenol + Benzoylchlorid) und (Benzol + Brom) (letztere Rk. findet auch ohne Katalysator statt) erfolgt die Substitutionsrk. schon bei niedrigerer Temp., so daß Vf. bei diesen die thermische Analyse nicht ausführen konnten. Das System (*Trichloressigsäure* + *Äthyläther*) wird beim Abkühlen viscos, ohne zu krystallisieren. Bei dem System

(Aceton + Chloroform) sind die Gemische so viscos, daß die Gefrierpunkte nicht mehr sicher bestimmt werden konnten, doch findet sich ein Maximum angedeutet; beim Mischen findet eine Wärmeentw. statt (Viscositätskurve vgl. TSAKALOTOS, l. c.). Vff. meinen, daß jedesmal, wenn die Komponenten eines binären Systems allein krystallisieren, in Mischung aber viscos Massen geben, sich darin die Existenz einer oder mehrerer Verbb. ankündigt. Die übrigen vier untersuchten Systeme gaben weder Substitutions-, noch Additionsprodd.

Phenol + Benzol. Phenol, F. 39,5°; Bzl., F. 5,4°; Eutektikum (nach dem Diagramm des Originals) bei -9° und 64 Mol.-% Bzl. — *Nitrobenzol + Äthyläther.* Nitrobenzol, F. 8,8°; Ä., F. -112,1°; Eutektikum -111,3° und 99,2 Mol.-% Ä. — *Benzol + Thiophen* geben isomorphe Mischungen. Thiophen, F. -37,1°. — *Anilin + Chloroform.* Anilin, F. -6,8°; Chlf., F. -63,0°; Eutektikum (nach dem Diagramm) -72° und 71 Mol.-% Chlf.

Anhang: Vff. geben nach den Angaben der Literatur eine tabellarische Zusammenstellung der organischen Fl., welche unterhalb 0° gefrieren. (Journ. de Chim. physique 8. 340-57. 25/8. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Photochemische Zersetzung der Alkohole, Aldehyde, Säuren und Ketone.* (Vgl. S. 558.) Benutzt wurde eine Quarzlampe von 110 Volt; die Temp. ließ man in den meisten Fällen auf 80-90° steigen. Im allgemeinen hatte die Gasentw. nach 10 Stdn. ihr Maximum erreicht. Die Menge an gebildetem Methan schwankte ziemlich beträchtlich; freier O und ungesättigte KW-stoffe wurden unter den Zersetzungsprodd. nicht aufgefunden. Die Ketone zers. sich unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen ganz besonders rasch; die *Zers. des Acetons* ist ein *Vorlesungsversuch*. Es entwickelten, bezogen auf 100 Vol. Gasmisch:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀
<i>Methylalkohol</i> . . .	5	8	87	—	—	—
<i>Athylalkohol</i> . . .	—	22	63	—	15	—
<i>Propylalkohol</i> . . .	—	16	69	—	—	15
<i>Formaldehyd</i> . . .	9	39	46	6	—	—
<i>Acetaldehyd</i> . . .	5	39	33	—	23	—
<i>Propylaldehyd</i> . . .	6	37	37	—	—	20
<i>Ameisensäure</i> . . .	59	21	19	1	—	—
<i>Essigsäure</i> . . .	41	14	13	13	19	—
<i>Propionsäure</i> . . .	41	15	15	15	—	14

Das Auftreten von CO₂ bei der Zers. des Methylalkohols dürfte auf eine sekundäre B. von etwas Ameisensäure zurückzuführen sein. — *Aceton* zers. sich in wenigen Minuten in 49 Vol. CO, 46 Vol. Äthan und 6 Vol. Methan; die wss. Acetonlsg. lieferte 1 Vol. CO₂, 44 Vol. CO, 46 Vol. Äthan u. 9 Vol. Methan. — *Diäthylketon* lieferte ein Gasmisch, welches etwa zur Hälfte aus CO u. zur Hälfte aus Butan u. Methan bestand. In keinem Falle entstand bei der Zers. der Ketone H. — *Formamid* entwickelte 63 Vol. CO und 37 Vol. H₂; anscheinend hat zunächst eine Zers. in CO und NH₃ stattgefunden, wobei der größte Teil des NH₃ vom Formamid gel. wurde, während ein anderer Teil sich in H und NH₂ zers. Letzteres wird für komplexe Verbb. in Anspruch genommen. — *Calciumlactat* lieferte 32 Vol. CO₂, 9 Vol. CO, 29 Vol. CH₄ und 30 Vol. H₂; die gesättigte wss. Lsg. entwickelte dieselben Gase. — *Harnstoff* lieferte 7 Vol. CO₂, 65 Vol. H₂, 28 Vol. CH₄, die wss. Lsg. 84 Vol. H₂ und 16 Vol. CH₄, während sich in der alkal. reagierenden reduzierenden Fl. NH₃ u. Ammoniumcarbonat befanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 478-81. [16/8.*])

DÜSTERBEHN.

Georges Baume und F.-Louis Perrot, *Schmelzkurven von Gasgemischen: Verbindungen von Methyläther und Methylalkohol mit Ammoniakgas.* (Vgl. BAUME, C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1322; C. **1909**. II. 115.) Die Vff. beobachteten beim Studium der Schmelzkurven der Systeme *Methyläther-Ammoniak* und *Methylalkohol-Ammoniak* ein deutliches Maximum für die Verb. $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{NH}_3$ und $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$. Im ersten Fall zeigt die Kurve eine leichte Beeinflussung durch die Polymerisation des Methylalkohols. Die Verb. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ ist für den Mechanismus der *Aminbildung* von Interesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 528—30. 5/9. [29/8.*]) BUGGE.

L. Tschugajew und W. Fomin, *Zur Kenntnis des Cholesterins II.* (Vgl. S. 287; Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4631; C. **1910**. I. 250.) Die Vff. haben jetzt eine Reihe weiterer Derivate der *Cholesterylxanthogensäure* dargestellt und die Zersetzungsprodd. des Methylesters näher untersucht. Hierbei entsteht neben dem α -*Cholesterylen* vom F. 77° noch ein isomeres β -*Cholesterylen*, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}$, vom F. 59°, das schwächer linksdrehend ist. Beide KW-stoffe zeigen normale, und zwar ziemlich starke Rotationsdispersion. Auch chemisch verhalten sie sich analog und sind beide ungesättigt. Beide liefern bei der Reduktion das schon bekannte *Cholestan*, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$.

Methylester der Cholesterylxanthogensäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{SCH}_3$. Krystalle aus Ä. + A., F. 126,5°. $[\alpha]_{\text{D}} = -38,68^\circ$ (in Toluol $p = 6,520$). *Äthylester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$. Aus dem K-Salz aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Nadeln aus Ä. + A., F. 141,5°. $[\alpha]_{\text{D}} = -33,97^\circ$ (in Toluol $p = 2,944$). — *n-Propylester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{SC}_3\text{H}_7$. Nadeln, F. 135°. $[\alpha]_{\text{D}} = -32,85^\circ$ (in Toluol $p = 15,07$). — *Cholesterylxanthogenamid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$. Aus dem vorstehenden Methylester mit alkoh. NH_3 . Nadelchen aus Ä. + Lg., F. 227°, zll. in Ä., Chlf., swl. in W. $[\alpha]_{\text{D}} = -51,15^\circ$ (in Chlf. $p = 4,846$). Obiger Methylester liefert beim Erhitzen im Vakuum bis auf 200° zwei isomere Cholesterylene. — α -*Cholesterylen*, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}$. Krystalle aus Ä. + A., F. 77°. $[\alpha]_{\text{D}} = -109,30$ (Toluol $p = 4,503$). — β -*Cholesterylen*. Krystalle aus Ä. + A., F. 59°. $[\alpha]_{\text{D}} = -76,68$ (Toluol $p = 3,785$). Beide Isomere liefern bei der Hydrierung mit Platinschwarz und Wasserstoff das gleiche *Cholestan*, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$. Krystalle aus Ä. + A., F. 79°. $[\alpha]_{\text{D}} = +24,59$ (Chlf. $p = 3,280$). — *Cholestrin*, F. 146°. $[\alpha]_{\text{D}} = -33,38^\circ$ (Toluol $p = 5,558$). Von allen hier beschriebenen Verb. haben die Vff. auch die Rotationsdispersion $\frac{[\alpha]_{\text{F}}}{[\alpha]_{\text{C}}}$ bestimmt. (LIEBIGS Ann.

375. 288—97. 27/9. [25/7.] Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.)

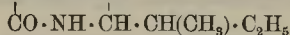
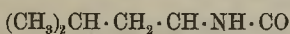
POSNER.

J. Houben und Karl M. L. Schultze, *Über Carbithiosäuren. IV. Ester der Perthioessigsäure, Perthiopropionsäure und Perthiophenyllessigsäure* (III. vgl. HOUBEN, POHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1725; C. **1907**. I. 1736). Es lassen sich leicht gemischte *Anhydride von Carbithio- und Carbonsäuren* herstellen, wenn man die Salze der Carbithiosäuren mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid usw. umsetzt. Man kann direkt die äth. Halogenmagnesiumsalzlgg., wie man sie durch CS_2 aus Organomagnesiumhaloidlgg. erhält, mit Säurechloriden oder -anhydriden versetzen. Es fallen dann orange- bis ziegelrote Pulver aus, welche zweifellos die gemischten Anhydride der Formel $\text{R}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$ vorstellen, welche aber infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht kristallisiert u. gereinigt werden konnten.

Mittels Alkylsulfaten sind die Vff. nunmehr (vgl. HOUBEN, POHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3226; C. **1906**. II. 1492) zu einer Reihe von analysenreinen *Estern der Carbithiosäuren* gelangt. Es sind schöne, rotgelbe Öle von erträglichem, charakteristischem Geruch oder gelbe Krystalle. Die festen sind an der Luft weit

isocaprinsäure wurde wiederholt ein im Vergleich mit der S. um 100° höher sd. Prod. beobachtet, das sich während der Dest. oder kurz darauf zersetzte u. dann den richtigen Kp. zeigte. Die Natur dieses Prod. ließ sich bisher nicht aufklären. — *Chloracetyl-l-leucin* (E. FISCHER, STEINGRÖVER, LIEBIGS Ann. **365**. 167; C. **1909**. I. 1804). F. 139—140° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -13,1^{\circ}$ (0,2106 g in A. zu 3,337 g gelöst). — *Glycyl-l-leucin*. Schm. gegen 256° (korr.) unter Zers.; $[\alpha]_D^{20} = -31^{\circ}$ (0,119 g in 10%ig. HCl zu 4,288 g gelöst). — Bei der Darst. des Dipeptids wird ein Nebenprod. erhalten, das sich aus A. + NH₃ in Blättchen vom F. 223° (korr.) ausscheidet. — *l-Leucylglycyl-l-leucin* (E. FISCHER, STEINGRÖVER). Schm. bei 256—266° (korr.) unter Zers.; $[\alpha]_D^{20} = +6^{\circ}$ (0,3692 g in 10%ig. HCl zu 10,524 g gelöst). — *Chloracetyl-l-leucylglycyl-l-leucin*, C₁₆H₂₅O₅N₃Cl. Aus l-Leucylglycyl-l-leucin, Chloracetylchlorid und NaOH. Nadeln, wird von 70° an weich, besitzt keinen scharfen F., sll. in A., Essigester, Chlf., weniger l. in Ä.; $[\alpha]_D^{20} = -9,1^{\circ}$ (0,146 g in absol. A. zu 3,23 g gelöst). — *Glycyl-l-leucylglycyl-l-leucin*, NH₂·CH₂·CO·NH·CH(C₄H₉)·CO·NH·CH₂·CO·NH·CH(C₄H₉)·CO₂H. Aus dem eben beschriebenen Cl-Körper mittels 25%ig. NH₃ bei 37°. Körniges Pulver aus A. + NH₃, färbt sich gegen 240° braun, schm. bei 256—257° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -51^{\circ}$ (0,1409 g in 10%ig. HCl zu 7,23 g gelöst); zeigt sehr starke Biuretrk. — Aus Glycyl-l-leucylglycin-l-leucin, d- α -Bromisocapronylchlorid und NaOH wird das Kupplungsprod. als nicht krystallisierendes Öl erhalten. Dieses gibt mit 25%ig. NH₃ bei 37° das *l-Leucylglycyl-l-leucylglycyl-l-leucin*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH(NH₂)·CO·NH·CH₂·CO·NH·CH(C₄H₉)·CO·NH·CH₂·CO·NH·CH(C₄H₉)·CO₂H. Krystallpulver aus A. + NH₃, färbt sich gegen 210° braun, schm. zwischen 256 u. 266° (korr.) unter Zers.; $[\alpha]_D^{20} = 14,5^{\circ}$ (0,0998 g in 10%ig. HCl zu 3,561 g gelöst). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2429—35. 24/9. [15/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

Emil Aberhalden und Paul Hirsch, Synthese von Polypeptiden. Derivate des Isoleucins. III. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 907; C. **1910**. I. 1593.) *l-Leucyl-d-isoleucin*. $[\alpha]_D^{20} = +25,68^{\circ}$ (0,1182 g in n. HCl zu 3,9852 g gelöst); $[\alpha]_D^{20} = +18,13$ (0,1338 g in W. zu 7,6282 g gelöst). Gibt keine Biuretrk. Schmeckt bitter. — *l-Leucyl-d-isoleucinanhydrid* (s. nebensteh. Formel). Man verestert das l-Leucyl-d-isoleucin



mit Methylalkohol und HCl, dampft die Lsg. des l-Leucyl-d-isoleucinmethylesterchlorhydrats ein und leitet in die methylalkoh. Lsg. des Rückstands NH₃ ein. Krystalle aus Essigester, beginnt bei 250° zu sintern, schm. bei 291° (korr.); ll. in Eg. und A., weniger l. in W., Ä., Essigester. $[\alpha]_D^{20} = -35,76^{\circ}$ (0,0934 g in Eg. zu 7,3510 g gelöst). — *d- α -Brompropionyl-l-leucyl- α -isoleucin*, CH₃·CHBr·CO·NH·CH(C₄H₉)·CO·NH·CH(CO₂H)·CH(CH₃)·C₂H₅. Aus l-Leucyl-d-isoleucin in NaOH mittels d-Brompropionylchlorid. Krystalle aus verd. A., sintert bei 153°, ist bei 164° (korr.) geschmolzen, zwl. in W., sll. in absol. A., Methylalkohol, Ä., ll. in Chlf., l. in Bzl., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -23,37^{\circ}$ (0,1312 g in absol. A. zu 5,6948 g gelöst). — *d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin*, CH₃·CH(NH₂)·CO·NH·CH(C₄H₉)·CO·NH·CH(CO₂H)·CH(CH₃)·C₂H₅. Aus dem obigen Bromkörper mittels 25%ig. NH₃ bei 37,5°. Nadeln aus absol. A. + 25%ig. NH₃, sintert bei 231°, schm. bei 245° (korr.) unter Zers., wl. in absol. A., swl. in W., Chlf., Bzl., unl. in Ä., PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -24,89^{\circ}$ (0,1426 g in n. HCl zu 7,3046 g gelöst); $[\alpha]_D^{20} = -45,72^{\circ}$ (0,1344 g in n. NaOH zu 7,5304 g gelöst); $[\alpha]_D^{20} = -9,12^{\circ}$ (0,0226 g in W. zu 15,9562 g gelöst). Gibt die Biuretrk. Ist zuerst geschmacklos, hat jedoch einen bitteren Nachgeschmack. — Cu(C₁₅H₂₇O₄N₃)₂. — *Chloracetyl-d-alanyl-l-leucyl-d-isoleucin*, CH₂Cl·CO·NH·CH(CH₃)·CO·NH·CH(C₄H₉)·CO·NH·CH(CO₂H)CH(CH₃)·C₂H₅. Aus d-Alanyl-l-leucyl-d-isoleucin mittels Chloracetylchlorid in Ä. in Ggw.

von NaOH. Nadeln aus verd. A., sintert bei 189°, ist bei 197° geschmolzen; sll. in absol. A., l. in Ä., zwl. in W., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -54,83^{\circ}$ (0,1912 g in absol. A. zu 5,8051 g gelöst). — *Glycyl-d-alanyl-l-leucyl-d-isoleucin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus der oben beschriebenen Cl-Verb. durch 25%ig. NH_3 bei 37,5°. Krystalle aus absol. A. + 25%ig. NH_3 , sintert bei 231°, beginnt bei 247° zu schm. und ist bei 251° (korr.) unter Zers. geschmolzen; wl. in A., Chlf., Bzl., zwl. in W., l. in verd. A.; unl. in Ä., PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -80,59^{\circ}$ (0,0726 g in n. HCl zu 7,6334 g gelöst); $[\alpha]_D^{20} = -78,44^{\circ}$ (0,0856 g in n. NaOH zu 7,8336 g gelöst). Zeigt Biuretirk. Erzeugt nach einiger Zeit bitteren Nachgeschmack. — $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_4)$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2435—41. 24/9. [15/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

C. Haussermann, *Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure*. I. Verd. Salpetersäure führt *Baumwolle* bei gewöhnlicher Temp. allmählich in *Hydrocellulose* über. In SS. der D. 1,450—1,463 quellen die Fasern stark auf und zerfallen unter gleichzeitiger B. säurelöslicher, größtenteils durch W. fällbarer Prodd. in kleine Partikel, die auch nach mehr als 48-stdg. Einw. nicht über 6,5—8% N enthalten; die gewaschenen und getrockneten Präparate sind teils amorph, teils von der Gestalt der ursprünglichen Faser, zerreiblich, unl. in Ä.-A. und Aceton. Durch SS. der D. 1,469—1,476 werden lose Fasern sofort gel.; es entsteht eine viscose Fl., aus der sich mit W. weiße Flocken abscheiden; die amorphen, zur Gruppe der Xyloidine gehörenden Präparate mit 8—9% N sind unl. in Ä.-A. und Aceton. In SS. der D. 1,48—1,50 verwandelt sich *Baumwolle* binnen 1—24 Stdn. ohne erhebliche Strukturveränderung in *Pyroxyline* mit 9—12,5% N, in Aceton etc. mehr oder weniger viscos l. SS. höherer D. wirken stark verfilzend oder pergamentierend, so daß auf diesem Wege keine gleichmäßig nitrirten Prodd. erhalten werden können. — Bei dauernder Einw. konz. Salpetersäure werden die Nitrocellulosen selbst bei Zimmertemp. weiter verändert; bei Ggw. größerer Säuremengen gelangt die Rk. erst dann zum Stillstand, wenn alles in säure- und wasserlösliche Prodd. übergeführt ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1761—63. 16/9. [7/7.]) HÖHN.

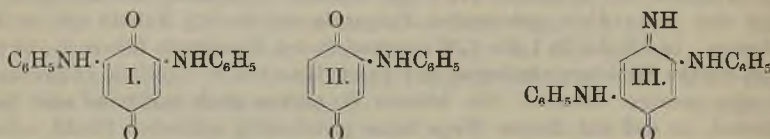
G. Schultz, *Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers*. VI. *Isopropylbenzol* (*Cumol*). Mitbearbeitet von **A. Székely**. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3617; C. 1909. II. 1848.) Wie das *n*-Propylbenzol als Begleiter des Pseudocumols bei der Isolierung des letzteren aus Roheumol in der rohen Pseudocumolsulfosäure auftritt, so erscheint das *Isopropylbenzol* als Begleiter des Mesitylens in der rohen Mesitylsulfosäure. Diese wurde mit überhitztem Wasserdampf gespalten, und der erhaltene KW-stoff fraktioniert; in der Fraktion vom Kp. 150—161° wurde das *Isopropylbenzol* nachgewiesen sowohl durch Überführung des KW-stoffs in das fl. Mononitroprod., das durch Reduktion in das Amin, charakterisiert als Oxalat und Acetylverb., übergeht, als auch durch Oxydation des Mononitrokörpers zu *p*-Nitrobenzoesäure mit sd. verd. HNO_3 . Ferner wurde aus der Fraktion vom Kp. 150—155° das Sulfamid des *Isopropylbenzols* dargestellt.

Mononitroprodukt, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, dargestellt nach NÖLTING und FOREL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2670) unter 0°; Kp._{15—16} 130—133°, bei gewöhnlichem Druck 240 bis 245°. Das mit Sn und HCl entstehende *Amin* ist ein hellgelbes, aromatisch-basisch-riechendes, am Licht rasch dunkel werdendes Öl, Kp. 223—230°. — *Oxalat des p-Cumidins*, weiße, rhombische Krystalle, F. 159° unter Zers. In der Mutterlauge findet sich etwas Oxalat des *o*-Cumidins, Prismen, F. 172°. — *Acetyl-p-cumidin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$, Nadeln, F. 102°. — Die Trinitroverb. ist zum Teil fest, zum Teil ölig. — *o*-*Isopropylsulfosäure*, aus dem KW-stoff mit konz. + rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade. *Amid*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$, Nadelchen, F. 96—98°, ll. in A. (Ber. Dtsch.

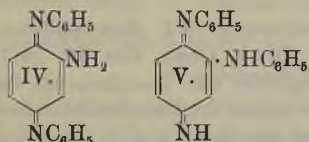
Chem. Ges. 43. 2517—21. 24/9. [12/8.] München. Chem.-techn. Lab. d. Technischen Hochschule.)

HÖHN.

Richard Willstätter und Rikō Majima, *Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin*. (XXIII. Mitteilung über *Chinoide*. XXII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1171; C. 1910. I. 1896.) Bei der Oxydation von Anilin in schwach saurer Lsg. findet glatte Kondensation in p-Stellung nur unter der Wrkg. gewisser Katalysatoren statt. Ohne die spezifischen Katalysatoren für Schwarz entstehen gerade in schwach saurer Lsg. durch o-Kondensation Anilinochinone. So entsteht mit FeCl_3 in ziemlich verd.-mineralsaurer Lsg. bei gelinder Wärme nicht, wie bisher angenommen wurde, einfach Anilinschwarz, sondern im Gemisch mit diesem viel *Dianilinochinon* (I). Dieses spaltet bei der Reduktion 1 Mol. Anilin ab u. liefert Anilinohydrochinon, die Leukoverb. des bis jetzt unbekanntes *Anilinochinons* (II). Dieser einfachste Vertreter der Gruppe von Anilinochinonen gibt schön rote Lsgg. u. ist viel intensiver gefärbt, als die komplizierteren Anilinochinone. Ein Anilinochinon ist auch das orangefarbige Oxydationsprod. des Anilins, dessen B. aus neutral gehaltener Anilinslg. CARO (Ztschr. f. angew. Ch. 11. 845; C. 99. II. 190) als charakteristische Rk. der Persulfate beschrieben hat. Seine Zus. ist $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Da es mit Anilin leicht unter Entw. von NH_3 und B. von *Dianilinochinonmonoanil* reagiert, halten die Vff. für seine Konstitution die des *Dianilinochinonmonoimins* (III.) als die wahrscheinlichste.



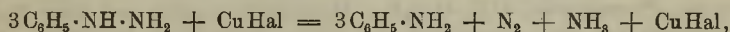
Die von BÖRNSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1268; C. 1901. I. 1292) für das *Aminodiphenylchinondäimin* (IV.) angegebenen Beobachtungen sprechen eher für die Formel V. eines *Anilinophenylchinondäimins*.



Dianilinochinon, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.); rhombenförmige, swl. Blättchen mit abgestumpften Ecken (aus h. Anilin oder Nitrobenzol); sind in der Durchsicht gelb, reflektieren violettbraunes Licht; sublimiert bei etwa 15 mm Druck im CO_2 -Strom; F. 345°; l. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe, beim Verdünnen fallen gelbe Flocken aus; ist gegen PbO_2 und H_2SO_4 äußerst beständig; gibt mit Sn und HCl das unl. HCl-Salz des Dianilinohydrochinons; in der Wärme entsteht dabei das HCl-Salz des Monoanilinohydrochinons (II. Krystalle; wird durch W. hydrolytisch gespalten; die Leukobase ist ein krystallinisch erstarrendes Öl); aus dem HCl-Salz entsteht mit FeCl_3 *Anilinochinon*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (II.) (neben einer in Chlf. unl. schwarzen Substanz, welche als Hauptprod. auftritt, wenn man umgekehrt zum Hydrochinon FeCl_3 zufügt); rhombenförmige Täfelchen (aus Gasolin vom Kp. 90—100°); bronzebraun mit pyritähnlichem Glanze, in der Durchsicht braunstichig gelb; F. 117—118°; ll. in Alkoholen, Aceton, Chlf. und Bzl., zll. in Ä.; zers. sich beim Kochen in alkoh. Lsgg. oder mit W.; die Lsgg. sind rot, zugleich violett und braunstichig gefärbt; l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe; gibt beim Erhitzen mit Anilin *Dianilinochinon*; ist beständig gegen SO_2 ; gibt mit Zinkstaub und Eg. das entsprechende Dioxidiphenylamin; gibt mit PbO_2 und H_2SO_4 beim Verdünnen und Erwärmen deutlich Chinon. — *Dianilinochinonmonoimin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (III.); glänzende, bläulichbraunrote, in der Durchsicht gelbe bis bräunlichgelbe, rhombenförmige Blättchen mit häufigen

Zwillingsbildungen (aus Xylol); F. 252°; zwl. in h. A. mit hellbraunoranger Farbe, swl. in Ä. und h. Aceton; l. in konz. H₂SO₄ mit braunvioletter Farbe, die mit A. violett wird (B. von Krystallen von Dianilinochinon). Mit PbO₂ und H₂SO₄ tritt erst beim Erwärmen deutlicher Chinongeruch auf; gibt beim Erwärmen mit verd. Anilin Dianilinochinonmonoanil, C₂₄H₁₉ON₃. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2588 bis 2593. 24/9. [15/8.])
BLOCH.

A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky, *Über die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch monohaloide Kupfersalze*. (Vgl. DE JERSEY FLEMING-STRUTHERS, Proceedings Chem. Soc. 21. 95; C. 1905. I. 1232.) Phenylhydrazin wird durch CuCl, CuBr u. CuJ bei 150° katalytisch nach der Gleichung:



zers. In allen Fällen scheinen labile Zwischenprodd. zu entstehen. Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit CuJ auf 140—145° wird die Verb. 2C₆H₅·NH·NH₂, CuJ in weißen Schuppen erhalten. Sie zerfällt bei ca. 150° in Anilin, NH₃ u. N. — Vergleichende Verss. zeigten, daß CuCl die stärkste, CuJ die schwächste katalytische Wrkg. ausübt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2295—96. 24/9. [2/7.] Nowo-Alexandria.)
SCHMIDT.

A. E. Arbusow, *Über eine neue Darstellungsmethode von Nitrilen der Fettreihe*. (Vorläufige Mitteilung.) Phenylhydrazone der aliphatischen Aldehyde werden beim Erhitzen in Ggw. von CuCl, PtCl₂, ZnCl₂ und anderen Salzen unter B. von Nitrilen der Fettsäuren gespalten. Die Ausbeute an Nitrilen ist sehr schwankend. Hydrazone mit den kleinsten Fettradikalen liefern sehr wenig Nitrile; die Rk. verläuft hier unter B. von Indolen und anderen, bisher nicht näher untersuchten Prodd. Hydrazone mit größeren Radikalen geben fast ausschließlich Nitrile neben Anilin. — *Phenylhydrazon des Isovaleraldehyds*: Kp.₁₁ 150°. — *Nitril der Isovaleriansäure*, C₆H₅N. Beim Erhitzen des Hydrazons mit CuCl auf 180—200°. Kp. 128,5°; D.²⁰₄ 0,7884; D.⁰ 0,8052. — *Phenylhydrazon des Isobutyraldehyds*. Kp.₂₀ 145°. — *Isobutyronitril*. Beim Erhitzen des Hydrazons mit CuCl auf 180—240°. Kp. 103 bis 103,5°; D.^{16,25} 0,07731. — *Phenylhydrazon des Önanthols*. Kp.₁₉ 202,5—203°. — *Nitril der Önantholensäure*, C₇H₁₃N. Beim Erhitzen des Hydrazons mit CuCl auf 200 bis 210°. Öl, Kp. 183—183,5°; D.²⁰ 0,8107. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2296 bis 2300. 24/9. [2/7.] Nowo-Alexandria.)
SCHMIDT.

A. E. Arbusow und W. E. Tichwinsky, *Über die Darstellung von substituierten Indolen durch katalytische Spaltung von Arylhydrazonen*. (Vorläufige Mitteilung.) Die katalytische Spaltung nach dem Indoltypus (vgl. vorstehendes Ref.) in Ggw. von CuCl ist bei folgenden Hydrazonen: Phenylhydrazon des Methyläthylketons, Phenylhydrazon und Tolylydrazon des Propionaldehyds beobachtet worden. — *Pr-2,3-Dimethylindol*, C₁₀H₁₁N. Beim Erhitzen von 50 g des Methyläthylketonphenylhydrazons mit 0,1 g CuCl auf 180—230°. Ausbeute 60%. — *Pr-3-Methylindol (Skatol)*. Aus 50 g Propionaldehydphenylhydrazon in Ggw. von 0,1 g CuCl bei 180—220°. Ausbeute 60%. Diese steigt bei Anwendung von ZnCl₂ als Katalysator auf 73—74%. — *Bz-3-Pr-3-Dimethylindol*, C₁₀H₁₁N. Aus 43 g. Propionaldehyd-p-tolylydrazon (Kp.₁₇ 158°) in Ggw. von 0,1 g CuCl neben p-Toluidin. Nadeln aus PAe., F. 74—74,5°; riecht schwach skatolartig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2301—3. 24/9. [2/7.] Nowo-Alexandria.)
SCHMIDT.

R. S. Hart, *Darstellung von o- und p-Nitrophenol*. Das vom Vf. empfohlene Verf. gibt eine erheblich bessere Ausbeute als das gewöhnliche (ca. 18% der p-Verb.):

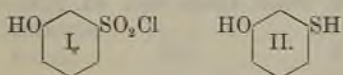
Eine Lsg. von 80 g NaNO_3 und 100 g starker H_2SO_4 in 200 ccm W. wird bei 25° energisch gerührt. Dazu fügt man tropfenweise (ca. 30—35 Tropfen pro Minute) eine Lsg. von 50 g Phenol in 5 g A. Dann rührt man noch $\frac{1}{2}$ Stde., läßt $1\frac{1}{2}$ Stdn. stehen und trennt die o- und p-Verb. in üblicher Weise durch Dest. mit Wasserdampf. — Die Temp. ist nur von geringem Einfluß auf die Ausbeute, wesentlich ist starkes Rühren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1105—6. Sept. [18/6.] Worcester, Mass. CLARK Univ.)

PINNER.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Katalytische Darstellung der Phenol- und Diphenylenoxyde*. (Forts. von S. 1049.) Leitet man die Phenole für sich oder, wenn sie fest sind, in Bzl. gel. bei 390—450° über Thorerde, so erhält man die entsprechenden Phenoloxycyde, $\text{C}_6\text{R}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{R}_5$. Dargestellt wurden auf diese Weise in einer Ausbeute von 50% Phenylloxycyd, Kp. 253°, m-Kresylloxycyd, Kp. 284°, p-Kresylloxycyd, Kp. 285°, F. 50°. o-Kresol liefert erst bei höherer Temp. in mäßiger Ausbeute o-Kresylloxycyd, Kp. 274°. — Neben diesen Phenoloxycyden bilden sich stets, zumal wenn die Temp. erhöht wird, die korrespondierenden Diphenylenoxyde unter Entw. von H. Beim Phenol beginnt die B. von Diphenylenoxyd, $\langle (\text{C}_6\text{H}_4)_2 \rangle \text{O}$, F. 85°, Kp. 287°, bei 475°. Ebenso liefert p-Kresol bei 470° vor allem das korrespondierende Diphenylenoxyd, $\langle (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3)_2 \rangle \text{O}$, perlmutterglänzende, klinorhombische Blättchen, F. 166°, wl. in Ä., wurde von BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2638) für p-Kresylloxycyd gehalten. Aus m-Kresol erhält man bei 450° eine gewisse Menge des Diphenylenoxyds, glänzende Blättchen, F. 182°. Die korrespondierende Verb. des o-Kresols schm. bei 121°. — Diese Diphenylenoxyde sind fluoreszierende Körper, die in Ä. schwerer, als die Phenoloxycyde, in diesen aber ll. sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 492—94. [22/8.*])

DÜSTERBEHN.

Ladislaus von Szathmáry, *Das Oxythioresorcin*. Der Vf. bezeichnet die den zweiwertigen Phenolen ähnlichen Verbb., welche eine OH- und eine SH-Gruppe enthalten, als *Thione*. Zur Darst. des Oxythioresorcins befreite er das Na-Salz der m-Benzoldisulfosäure von p-Derivaten durch mehrmaliges Umkrystallisieren, ersetzte durch stark konz. KOH eine Sulfogruppe durch OH u. behandelte das so erhaltene m-phenolsulfosaure Na im gut getrockneten Zustand mit wenig überschüssigem PCl_5 . Das beim Eingießen in W. ausfallende m-Phenolsulfosäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{ClS}$



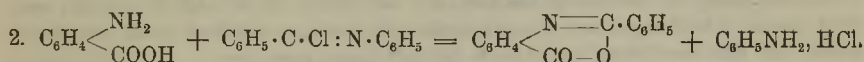
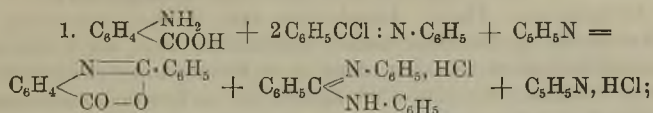
(I), bildet ein dickes, öartiges, bräunlich gefärbtes, unangenehm stechend riechendes Prod.; es ist ll. in A. und Ä., l. in k. u. mehr in h. W.; beim Erhitzen entweichen

HCl-Dämpfe. Mit Sn u. HCl geht es in Oxythioresorcin (II) über, ein unangenehm stechend riechendes Öl, welches bei gewöhnlicher Temp. schm.; es ist ll. in Ä., Ä. und Chlf. — Das Pb-Salz, $\text{Pb}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{S}]_2$, ist gelb, beständig, unl. in W. Oxythioresorcin gibt weder mit konz. H_2SO_4 die bläulichgrüne Färbung des Oxythiohydrochinons, noch mit NaOH die rote Färbung des Oxythiobrenzcatechins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2485—87. 24/9. [8/8.] Allg. Chem. Lab. JOSEFS-Polytechnikum Budapest.)

BLOCH.

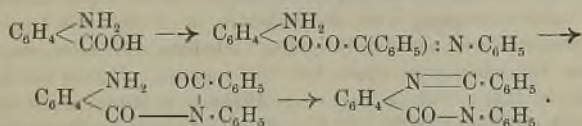
Otto Mumm und Hugo Hesse, *Über die Konstitution des Benzoylanthranils*. Vf. hat gefunden, daß Anthranilsäure mit Benzanilidimidchlorid in absolut äth. Lsg. bei Zimmertemp. sowohl bei Anwesenheit HCl-bindender Mittel, als auch ohne diese in glatter Rk. unter Abspaltung von Anilin Benzoylanthranil liefert. Diese Rk. läßt sich mit der von ANGELI und ANGELICO (vgl. Gazz. chim. ital. 30. II. 270; C. 1900. II. 1080) aufgestellten Formel für das Benzoylanthranil leicht erklären, während sie die von FRIEDLÄNDER u. WLEÜGEL (vgl. Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 16. 2229) zuerst dafür aufgestellte Formel widerlegt. Das bei der Rk. abgespaltene Anilin findet sich, je nach den Bedingungen, vollständig oder teilweise als Umsetzungsprod. mit Benzanilidimidchlorid, nämlich als Diphenylbenzamidinchlorhydrat, in dem Reaktionsgemisch vor. Den Verlauf der Rk. zeigen folgende Gleichungen: 1. Für den Vers. mit Pyridin, 2. für den Vers. ohne HCl-bindendes Mittel:



Die Ausbeute bei 2. beträgt nur etwa $\frac{2}{3}$ der Theorie, da sich ein Teil des Benzanilidimidchlorids mit Anilin zu Diphenylbenzamidinchlorhydrat umsetzt. Durch diese Synthese ist das Benzoylanthranil als Phenylbenzmethoxazon sicher erkannt.

Ferner haben Vff. Anthranilsäure mit Benzanilidimidchlorid derart in Rk. gebracht, daß zunächst die Carboxylgruppe der Anthranilsäure mit dem Imidechlorid reagiert. Dies wird erreicht, wenn man die wss. Lsg. des Na-Salzes mit dem in Ä. gelösten Imidechlorid schüttelt (vgl. MUMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 886; C. 1910. I. 1784). Hierbei entsteht Diphenylchinazolone nach folgender Gleichung:



Die B. von Diphenylchinazolone aus Benzanilidimidchlorid und Anthranil ließ sich nicht realisieren. Eine Umsetzung tritt unter geeigneten Bedingungen ein, hat aber nicht zu reinen Stoffen geführt.

Einw. von Benzanilidimidchlorid (2 Mol.-Gew.) auf Anthranilsäure (1 Mol.-Gew.) bei Ggw. von Pyridin (1 Mol.-Gew.) in Äther bei Zimmertemp. 24 Stdn. Nach dem Verdunsten des Ä. wurde dem Rückstand das *Benzoylanthranil*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, durch Auskochen mit Bzl. entzogen, F. 122—123° aus A., und durch Überführung in Benzoylanthranilsäure, F. 181°, identifiziert. Der in Bzl. unl. Anteil wurde mit k. W. vom salzsauren Pyridin befreit u. erwies sich als das *Chlorhydrat des Diphenylbenzamidins*, F. 286°. Außerdem waren noch geringe Mengen Benzanilid, Benzoylanthranilsäure und Pyridin vorhanden.

Einw. von Benzanilidimidchlorid unter gleichen Bedingungen auf Anilin. Nach dem Verdunsten des Ä. hinterblieb Diphenylbenzamidinchlorhydrat, das durch Pyridinverbb. rot gefärbt war.

Einw. von Benzanilidimidchlorid (1 Mol.-Gew.) auf Anthranilsäure (1 Mol.-Gew.) ohne salzsäurebindende Mittel in Ä. Dieser Vers. liefert neben Benzoylanthranil Diphenylbenzamidinchlorhydrat und Anilinchlorhydrat. Verss. mit Chinolin oder K_2CO_3 als HCl-bindende Mittel verliefen wie dieser.

Darst. des Diphenylchinazolons aus anthranilsaurem Na in W. u. Benzanilidimidchlorid in Ä. Der beim Verdunsten des Ä. zurückbleibende Körper kristallisierte aus A. in Prismen, F. 158—159°. L. in A., Aceton, Ä., Essigester, Bzl., unl. in W. und PAe. Das *Diphenylchinazolone*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, hat schwach basische Eigenschaften. Das *salzsaure Salz*, F. ca. 172°, zerfällt beim Umkristallisieren wieder in seine Komponenten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2505 bis 2511. 24/9. [8/8.] Kiel. Univ.-Lab.)

ALEFELD,

E. Friedmann und S. Gutmann, Über die *N*-Methylderivate des Phenylalanins und des Tyrosins. I. *N*-Methylphenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot COOH$. Darst. 50 g Phenyl- α -brompropionsäure werden unter Kühlung mit 60 ccm 33% ig. wss. Methylamins übergossen. Die nach 24 Stdn. entstandene Krystallmasse wird, mit 200 ccm absol. A. verrieben, abgesaugt. Menge des Rohprod. 30,9 g. Aus h. W. dreiseitige Blättchen. Sublimiert von 252—254° unter geringer Zers.

II. *N*-Methyltyrosin. Darst. Anisaldehyd wird in Ggw. von etwas Isoamylamin mit Malonsäure zu Anisalmalonsäure kondensiert, diese mit Natriumamalgam zur Hydroanisalmalonsäure reduziert, diese in α -Bromhydroanisalmalonsäure überführt. Durch Erwärmen auf 120—130° lieferte die α -Bromhydroanisalmalonsäure *p*-Methoxyphenyl- α -brompropionsäure, aus der durch Einw. von 33% igem, wss. Methylamin *p*-Methoxyphenyl- α -methylaminopropionsäure erhalten wird; aus dieser wurde bei der Verseifung mit HBr *N*-Methyltyrosin gewonnen.

Hydroanisalmalonsäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$. 30 g Anisalmalonsäure, in 70 ccm 15% ig. NaOH gel., werden mit 250 g Natriumamalgam von 4% reduziert, filtriert, das Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert, die obige Ausscheidung mit Ä. aufgenommen; der ölige, äth. Rückstand erstarrt krystallinisch (24,5 g). Aus h. Bzl. große, unregelmäßig geformte Blättchen (17,8 g), schm. bei 118,5° (unkorr.) unter Zers. Ll. in k. A., Ä., Essigäther, unl. in k. W., wl. in k. Chlf. und Bzl. In der Wärme in Bzl., Chlf. ll. — **α -Bromhydroanisalmalonsäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(Br)(COOH)_2$.** 24,2 g Hydroanisalmalonsäure, in 250 ccm Ä. gel., werden mit 7 ccm Br oxydiert. Nach Abdestillieren des Ä. hinterbleibender öliges Rückstand erstarrt krystallinisch. Zur Reinigung wird die Substanz in Ä. gel., die Lsg. mit Bzl. versetzt, der Ä. abdestilliert; aus der Benzollsg. scheiden sich beim Stehen Krystalle von vierseitigen Blättchen aus. Zers. bei 153° (unkorr.). Ll. in A., Ä., Essigester, wl. in Chlf. in der Kälte, unl. in Bzl. — ***p*-Methoxy-*p*-phenyl- α -brompropionsäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot COOH$.** 23,8 g Bromhydroanisalmalonsäure werden mit 2 ccm W. versetzt, 1½ Stdn. bei 120—130° erwärmt. Das in Ä. aufgenommene, braune Öl erstarrt beim Abdestillieren des Ä. nicht. Ausbeute 19,2 g. — ***p*-Methoxy- β -phenyl- α -methylaminopropionsäure, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot COOH$.** 19,2 g *p*-Methoxyphenyl- α -brompropionsäure werden mit 24,3 ccm 33% ig. Methylamin unter Eiskühlung versetzt, die Lsg. 6 Tage bei 37° stehen gelassen. Die krystallinisch erstarrte M. (9,5 g) wird in 400 ccm W. gel., zur Krystallisation eingedampft. Ausbeute 4,1 g. Farblose Schüppchen, schm. im zugeschmolzenen Rohr bei 256—257° (unkorr.) unter Gasentw. Mit MILLONs Reagens allmählich tief dunkelrot; mit Diazobenzolsulfosäure anfangs Gelbfärbung, dann rötlichgelber Farbtönen.

***N*-Methyltyrosin, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot COOH$.** 4 g *p*-Methoxyphenyl- α -methylaminopropionsäure werden mit 60 g HBr (D. 1,49) 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Lsg. eingedampft, die HBr verjagt, der in W. aufgenommene Rückstand mit NH_3 neutralisiert. Das Reaktionsprod. (3,1 g) fällt sofort aus. Aus der Lsg. in 1/10-n. NaOH scheiden sich die reinen Krystalle nach genauer Neutralisation mit 1/10-n. H_2SO_4 u. mehrstündigem Stehen im Eisschrank aus. Nadeln mit schräg abgestumpften Ecken, zu Büscheln und Garben vereinigt. Zers. scharf bei 318° (unkorr.). Mit MILLONs Reagens sofort rote Fl. Mit Diazobenzolsulfosäure sofort dunkelbraune Farbenrk. (Biochem. Ztschr. 27. 491—97. 3/9. [25/6.] Berlin. Lab. d. I. med. Univ.-Klinik.)

RONA.

F. Elze, Nerol und Thymol im französischen Lavendelöl. Vf. hat französisches Lavendelöl nach der Dest. im Vakuum (Kp.₅ 85—100°; D.¹⁵ 0,916; α ¹⁰⁰ = -3°; VZ. 216 = 75,6% Ester ber. als Linalylacetat) mit 3% ig. NaOH durchgeschüttelt. Durch Sättigen der alkal. Lsg. mit CO_2 wurde ein dunkles Öl erhalten, das nach

dem Impfen mit einem Thymolkrystall erstarrte, F. 50—51°, und sich als *Thymol* erwies. Das mit NaOH behandelte Öl wurde nach sorgfältiger Reinigung mit W. mit Phthalsäureanhydrid erhitzt in Bzl. Die hierbei isolierten primären, rosenartig riechenden Alkohole wurden mit CaCl₂ verrieben. Durch Extraktion der CaCl₂-Verb. mit l. sd. PAe. konnte *Nerol*, D.¹⁵ 0,880, isoliert werden, das sich in freiem Zustand in dem Öl befindet. (Chem.-Ztg. 34. 1029. 29/9.) ALEFELD.

Karl Irk, *Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des ungarischen Pfefferminzöles*. Vf. hat ungarische Pfefferminzöle, und zwar Fabrikzerzeugnisse, u. mit Wasserdampf destillierte Öle, untersucht. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften schwankten zwischen den folgenden Grenzzahlen. D.²⁰ 0,897 05—0,92; $\alpha_D = -26,51$ bis $-32,40^\circ$; 1 ccm Öl löst sich rein in 2—4 ccm 70%ig. A., in 1—2 ccm 80%ig. A., in 0,5 ccm 90%ig. A. Der äth. Ölinhalt beträgt 1,17% im Durchschnitt. VZ. 19,6—45,99; Estergehalt 6,93—16,26%; Estermenthol 5,46 bis 12,82%; VZ. 173,0—199,6 (nach der Acetylierung); freies Menthol 42,815—55,90%; Gesamtmenthol 55,38—65,19%; Menthol 7,38—13,21%. Die Eigenschaften der einzelnen Öle sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. (Pharm. Zentralhalle 51. 889—92. 29/9. Kolozsvár in Ungarn. Lab. d. Heilpflanzenversuchsstation d. Landw. Akademie.) ALEFELD.

A. Tschirch und J. O. Werdmüller, *Über den Hondurasbalsam*. I. Der helle Hondurasbalsam. Es lagen 3 Proben mit ausgesprochenem Styraxgeruch vor; D. 1,0886, 1,0905, 1,0884, SZ. im Mittel 32,67, VZ. 173,2, entsprechend 8,614% freier und 45,66% Gesamtzimtsäure. — Die äth. Lsg. des Balsams gab an 1%ig. Sodalsg. *Zimtsäure* und ein Resinolresin ab; letzteres lieferte bei der Verseifung *Zimtsäure* und *Honduroresinol*, (C₁₆H₂₆O₂)_n, F. 166—167°, unl. in Kalilauge. Das Honduroresinol wurde von einer in verd. Kalilauge ll. *Verb.* (C₂₂H₃₄O₄)_n, F. 160 bis 165°, welche die Phytosterinrk. gab, begleitet. — An 1%ig. Kalilauge gab der mit Sodalsg. erschöpfte Balsam weitere Mengen des Zimtsäureesters des Honduroresinols ab. Auch hier war das Honduroresinol von einer in Kalilauge ll., die Phytosterinrk. zeigenden *Verb.* (C₂₀H₃₂O₅)_n begleitet. Während des Ausschüttelns schied sich im Scheidetrichter eine flockige Substanz ab, aus der durch sd., 1%ig., alkoh. Kalilauge β -*Honduroresin*, (C₃₃H₅₈O₄)_n, weißes Pulver, F. oberhalb 300°, unl. in alkoh. Kalilauge, A., Ä., Aceton, PAe., l. in Chlf., isoliert werden konnte. — Ein Teil des mit Alkali erschöpften Balsams, des sog. Cinnameins, wurde im Vakuum fraktioniert. Hierbei wurden 3 Fraktionen erhalten, die bei der Verseifung außer Zimtsäure eine geringe Menge einer in Nadeln vom F. 58° krystallisierenden *Verb.*, ferner einen KW-stoff, *Honduran*, C₈H₁₀, Kp. 154—155°, und kleine Mengen von *Distyrol* lieferten. Der andere Teil des Cinnameins wurde durch siedende 1%ige Kalilauge erschöpfend verseift, das verseifte Öl mit Wasserdampf überdestilliert u. dieser, sowie der nicht übergegangene Anteil im Vakuum fraktioniert. Hierbei erhielten Vf. neben Zimtsäure einen KW-stoff, (C₅H₄)_n = C₅H₁₂(?), *Honduran*, C₈H₁₀, *Distyrol* und *Zimtalkohol*. Wahrscheinlich enthält das Cinnamin auch den von THOMS und BILTZ aufgefundenen Zimtsäureester des Phenylpropylalkohols u. das weiter unten beschriebene Hondurool.

2. Der dunkle Hondurasbalsam. D. 1,0897 u. 1,0915, SZ. 29,9, VZ. 153,9, entsprechend 7,89% freier und 40,59% Gesamtzimtsäure. Durch 1%ig. Sodalsg. wurden diesem Balsam Zimtsäure u. der Zimtsäureester eines (isomeren?) Honduroresinols entzogen. *Honduroresinol*, (C₁₆H₂₆O₂)_n, (F. 141°), unl. in verd. Alkalien, bildet ein krystallinisches Na-Salz. Begleitet war das Honduroresinol von einer in verd. Kalilauge ll. *Verb.* (C₂₀H₃₀O₄)_n, F. 163—165°. — Die Ausschüttung mit 1%ig. Kalilauge lieferte Zimtsäure, etwas Zimtsäurehonduroresinolester, eine *Verbindung*

$(C_{18}H_{26}O_4)_n$, mit Phytosterinrk. u. ein Resen. — Das durch Verseifen des Cinnamens gewonnene, bei der Behandlung mit Wasserdampf nicht übergegangene Öl schied in absol.-alkoh. Lsg. beim Abkühlen mit fester CO_2 eine Krystallmasse ab, die ein in PAe. unl. Resen vom F. 163° , l. in Chlf., swl. in A., Ä. u. Aceton, u. einen in w. PAe. l. A., das *Hondurool*, $C_{17}H_{16}O_2$, zu Drusen vereinigte Nadeln, F. $42,5^\circ$, ll. in Chlf. u. Aceton, schwerer in A. u. PAe., unl. in Alkalien, enthielt. *Dibenzoat*, $C_{17}H_{14}O_2(C_6H_5CO)_2$, F. 38° . Das Hondurool besitzt eine Doppelbindung. Die Mutterlauge der obigen Krystallmasse enthielt u. a. *Phenylpropylalkohol* und *Distyrol*. (Arch. der Pharm. 248. 420—30. 13/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und J. O. Werdmüller, *Notiz über den Cabureibalsam*. Die in üblicher Weise ausgeführte Unters. einer etwa 20 g Balsam fassenden Kalebasse, welche von SCHARER dem Pharm. Inst. Bern geschenkt worden war, ergab folgendes. Die äth. Balsamls. gab an 1%ig. Sodalsg. Benzoesäure und den Benzoesäureester eines Resinotannols ab. Das bei der Verseifung des letzteren erhaltene Resinotanol, $C_{14}H_{18}O_4$, wurde *Cabureibaresinotanol* genannt; es gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ zuerst eine olivgrüne Färbung, dann einen braunschwarzen Nd., mit Kaliumchromat eine orangefarbene, mit Bleiacetat eine hellbraune Fällung. Außerdem konnte aus der Verseifungsflüssigkeit *Vanillin* isoliert werden. Ein Cinnamen war in dem Balsam nicht enthalten. (Arch. der Pharm. 248. 431—32. 13/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

M. Kahan, *Über den Beninkopal*. Der zu den Kopaibokopalen gehörende Beninkopal ist in A. zu ca. 60%, in Ä. zu ca. 45,5%, in Aceton zu ca. 35%, in Bzl. zu ca. 32%, in Chlf. zu ca. 33%, in Eg. zu ca. 41%, in Essigester zu ca. 44%, in PAe. zu ca. 11%, in Ä.-A. völlig l., er sintert bei 120° und ist bis 166° geschmolzen; SZ. direkt 101,15, indirekt 118,75, VZ. k. nach 24 Stdn. 134,4, nach 48 Stdn. 143,5, h. nach 1 Stde. 149,8, nach 2 Stdn. 146,3, Jodz. 61,02. — Der in Ä. l. Teil des Kopals gab an wss. Ammoniumcarbonatls. ca. 9% Rohsäure ab, die durch alkoh. Bleiacetatls. gereinigt wurde. *Beninkopalsäure*, $C_{17}H_{32}O_4$, weißes Pulver, F. 137° , l. in den üblichen Lösungsmitteln, bildet ein unl. Bleisalz; SZ. direkt 183,4, indirekt 180,6, VZ. k. nach 24 Stdn. 194,6, nach 48 Stdn. 196,0, h. nach 1 Stde. 196,7, nach 2 Stdn. 200,2, Jodz. 83,43. — Sodalsg. nahm aus dem Kopal ca. 25% einer Rohsäure auf, die durch Bleiacetat zerlegt werden konnte; die durch Bleiacetat fällbare S. war nur teilweise in Eg. l. α -*Beninkopalsäure*, $C_{15}H_{32}O_8$, weißes Pulver, F. 81° , l. in Eg.; SZ. direkt 191,8, indirekt 188,9, VZ. k. 198,3, h. 197,4, Jodz. 87,24. β -*Beninkopalsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$, hellgelbes Pulver, F. 119° , unl. in Eg.; SZ. direkt 185,2, indirekt 184,1, VZ. k. 193,3, h. 194,6, Jodz. 84,84. — Durch verd. wss. Kalilauge wurden dem Kopal alsdann ca. 6% Rohsäure entzogen, die über ihr unl. Bleisalz gereinigt wurde. *Beninkopalsäure*, $C_{27}H_{48}O_2$, F. 101° ; SZ. direkt 147,0, indirekt 145,6, Jodz. 63,88, gibt keine VZ. — Das mit Alkalien erschöpfte Kopal lieferte bei der Wasserdampfdest. ca. 3% eines farblosen, äth. Öles vom Kp. 180 — 256° , wobei ca. 6% α -*Beninkopaloresen* als zähe, hellgelbe M., F. 164 — 166° , zurückblieb.

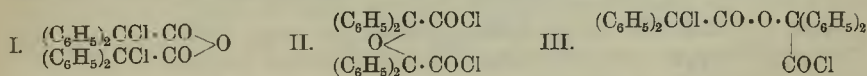
Der in Ä. unl. Anteil des Kopals wurde in Ä.-A. gel., wobei ca. 2% Verunreinigungen zurückblieben. Dieser Lsg. entzog 1%ig. Kalilauge ca. 47% Rohprod., welches nur teilweise in sd. A. l. war. Der in sd. A. l. Teil konnte durch alkoh. Bleiacetatls. wiederum zerlegt werden. α -*Beninkopalsäure*, $C_{21}H_{30}O_3$, sintert bei 185° , schm. bei 187° , bildet ein unl. Bleisalz; SZ. direkt 172,2, indirekt 170,8, VZ. k. 180,6, h. 177,8, Jodz. 76,51. β -*Beninkopalsäure*, $C_{15}H_{28}O_3$, F. 193 bis 197° , bildet ein l. Bleisalz; SZ. direkt u. indirekt 246,3, Jodz. 97,79. — Der in 1%ig. Kalilauge l., in sd. A. unl. Anteil ist das γ -*Beninkopaloresen*, $C_{13}H_{26}O_4$,

weißes Pulver, F. 192—195°, ll. in Ä.-A., der in 1%ig. Kalilauge unl. Anteil (1%) das β -Beninkopalolesen, $C_{12}H_{30}O_{10}$, weißes Pulver. — Sämtliche SS. sind einbasisch. (Arch. der Pharm. 248. 433—42. 13/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

M. Kahan, Über den Accrakopal. Der Accrakopal ist l. in A. zu ca. 54%, in Ä. zu ca. 50%, in Bzl. zu ca. 34%, in Chlf. zu ca. 42%, in Aceton zu ca. 37%, in Toluol zu ca. 23%, in Pyridin zu ca. 87%, in Ä.-A. völlig; F. 106—156°; SZ. direkt 121,8, indirekt 126,4, VZ. k. 133,4, h. 140,0, Jodzahl 58,54. — Der in Ä. l. Anteil des Kopsals gab an Ammoniumcarbonatlg. 11% Rohsäure ab, die über das unl. Bleisalz gereinigt wurde. *Accrakopalsäure*, $C_{21}H_{34}O_3$, weißes Pulver, F. 104 bis 106°; SZ. direkt 177,5, indirekt 175,0, VZ. k. 180,7, h. 180,6, Jodzahl 75,31. — Durch Sodalsg. ließen sich alsdann dem Kopal ca. 13% Rohsäure entziehen, die durch Bleiacetat getrennt werden konnte. *α -Accrakopalolsäure*, $C_{18}H_{30}O_2$, F. 152 bis 155°, bildet ein unl. Bleisalz; SZ. direkt 194,6, indirekt 192,5, VZ. k. 195,3, h. 196,4, Jodzahl 85,49. *β -Accrakopalolsäure*, $C_{19}H_{32}O_2$, F. 144—148°, bildet ein l. Bleisalz; SZ. direkt 189,0, indirekt 186,9, VZ. k. 194,6, h. 195,3, Jodzahl 86,86. — Durch verd. Kalilauge wurden 6% Rohsäure aufgenommen, die ebenfalls durch Bleiacetat zerlegt werden konnte. *α -Accrakopalensäure*, $C_{10}H_{20}O_2$, F. 142—146°, bildet ein unl. Bleisalz. *β -Accrakopalensäure*, $C_{12}H_{20}O_3$, F. 150—152°, bildet ein l. Bleisalz; SZ. 246,4. — Der mit Alkalien erschöpfte Kopal lieferte noch 8% äth. Öl, Kp. 164—266°, Kp. der Hauptmenge 250—257°, und 8% α -Accrakopalolesen, $C_{15}H_{36}O_6$, F. 178—180°.

Der in Ä. unl., in Ä.-A. l. Anteil des Kopsals gab an verd. wss. Kalilauge 51% eines Prod. ab, welches durch sd. A. zerlegt werden konnte. Der in wss. Kalilauge unl. Anteil (1%) ist das β -Accrakopalolesen, $C_{13}H_{26}O_8$, F. 197—199°. Der in verd. Kalilauge l., in sd. A. l. Anteil (32%) wurde über das unl. Bleisalz gereinigt. *Accrakopalinssäure*, $C_{14}H_{26}O_8$, weißes Pulver, F. 122—124°; SZ. direkt 214,9, indirekt 214,2, VZ. k. 226,8, h. 228,2, Jodzahl 98,29. Der in verd. Kalilauge l., in sd. A. unl. Anteil ist das γ -Accrakopalolesen, $C_{10}H_{20}O_8$, F. 184—186°. — Sämtliche SS. sind einbasisch. (Arch. der Pharm. 248. 443—50. 13/8. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Stollé, Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzilsäure. (Vorläufige Mitteilung.) Aus 1 Mol. Benzilsäure und 3 Mol. Thionylchlorid in CCl_4 entsteht nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temp. *Diphenylchloressigsäure* in großen glänzenden Krystallen. [Mit FREUND erhielt der Vf. so aus Diphenylglykolsäure *Diphenylchloressigsäure*, derbe Krystalle (aus Bzl.); F. 171°.] 1 Mol. Benzilsäure, mit 6 Mol. Thionylchlorid in CCl_4 mehrere Tage zum Sieden erhitzt, ergibt das bei 129° schm. *Diphenylchloressigsäureanhydrid*, $C_{26}H_{20}O_5Cl_2$, welchem von den möglichen Formeln I., II. und III. wohl Formel I. zukommt. Denn der gleiche Körper entsteht auch beim Erwärmen von Diphenylchloressigsäure mit Thionylchlorid in CCl_4 , und mit Anilin in äth. Lsg. liefert er Diphenylanilinoessigsäure (F. 168°) und das sodaunl. *Diphenylanilinoessigsäureanilid*, $C_{28}H_{22}ON_2$; feine

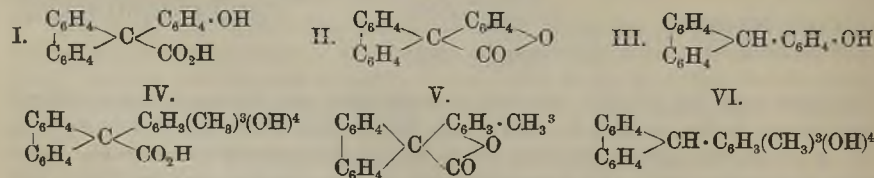


Nädelchen (aus A.); F. 181°; letzteres entsteht auch aus Diphenylchloressigsäurechlorid und Anilin. — Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Benzilsäure in CCl_4 bei gewöhnlicher Temp. konnten neben Diphenylchloressigsäure sodaunl., kompakte Krystalle vom F. 119° herausgearbeitet werden, welche auch bei Einw. von Thionylchlorid in Essigester in der Hitze und von PCl_5 auf Benzilsäure entstanden.

In den Krystallen, deren Zus. $C_{38}H_{30}O_3Cl_2$ ist, liegt vielleicht das *Tetraphenyldiglykolsäurechlorid* vor. Bei Einw. von Anilin in äth. Lsg. wurde ein sodaunl. Körper vom F. 134° erhalten, dessen N-Gehalt ungefähr dem für *Tetraphenyldiglykolsäureanil* entspricht. Ein Cl-haltiges Nebenprod. zeigte den F. 193° . — Diphenylchloressigsäure ist in sodaalkal. Lsg. schon nach kurzer Zeit vollständig in Benzilsäure übergegangen. — Bei mehrtägigem Schütteln einer äth. Lsg. von Diphenylchloressigsäureanhydrid mit Sodalg. wurde ein aus Ä. schaumig herauskommendes Prod. erhalten, welches bei etwa 60° weich wird, unscharf gegen 90° unter Blasenbildung schm., aus der äth. Lsg. durch PAe. fällbar ist und einfaches oder polymeres *Benzilsäureanhydrid* sein könnte. — Diphenylchloressigsäureanhydrid gibt, mit gelbem HgO in Benzollsg. gekocht, *Benzilid*, Krystalle (aus Essigester); F. 194° . Nach dieser B. könnte dem Benzilid die Formel eines *Tetraphenyldiglykolsäureanhydrids* zukommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2471—73. 24/9. [15/8.] Chem. Inst. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

A. Bistrzycki und Franz v. Weber, *Über die Kondensation von Diphenylenglykolsäure mit Phenolen und Phenoläthern*. *Diphenylenglykolsäure* läßt sich wie die analog gebaute Benzilsäure (vgl. BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, HERBST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3065. 3073; C. 1901. II. 1065. 1066) unschwer mit Phenolen kondensieren; die Reaktionsprodd. werden, soweit sie Oxyphenylfluorencarbonsäuren sind, durch konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von CO zers., aber erst bei höherer Temp. als bei den Oxytriphenylessigsäuren, indem nicht die erwarteten Oxyphenylfluoranole entstehen, sondern wahrscheinlich Sulfosäuren derselben. — *9-(4'-Oxyphenyl)-fluoren-9-carbonsäure*, $C_{20}H_{14}O_3$ (I.), entsteht durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von wasserfreier Diphenylenglykolsäure mit 1 Mol. Phenol in Bzl. unter Zusatz von $SnCl_4$. Mkr., farblose, schiefwinklige Blättchen (aus Bzl.) mit 1 Mol. Bzl., das auffallend fest gebunden ist u. bei 98° entweicht; der Rückstand rötet sich beim Erhitzen allmählich; F. unscharf 177° unter CO_2 -Entw. Bisweilen wird die S. aus Bzl. in krystallbenzolfreien Nadelchen erhalten, F. 178° . Sll. in k. A., Ä., Eg., Chlf., wl. in k. Bzl., swl. in Lg. und W. Beim Kochen der Lsg. in Na_2CO_3 -Lsg. entsteht unter CO_2 -Abspaltung p-Oxyphenylfluoren, ebenso beim Erhitzen der S. zum Schmelzen oder, unter gleichzeitiger Acetylierung des Phenolhydroxyls, beim Kochen mit Acetanhydrid.

Bei der Darst. von I. entsteht auch eine geringe Menge von *9-(2'-Oxyphenyl)-fluoren-9-carbonsäurelacton*, $C_{20}H_{12}O_2$ (II.); mkr. Pyramiden mit abgestumpften Ecken (aus Bzl.-Lg.), F. 213° ; ll. in k. Bzl., zll. in sd. Eg., schwerer in sd. A. Gibt beim Kochen mit 20%ig. KOH und Zusatz von W. eine klare Lsg.; die beim Ansäuern erhaltliche freie o-Oxysäure anhydriert sich sofort größtenteils wieder zum Lacton. — *9-(4'-Oxyphenyl)-fluoren*, $C_{19}H_{14}O$ (III.), aus 9-(4'-Oxyphenyl)-fluoren-9-carbonsäure bei 200° im trocknen Luftstrom; farblose Nadelchen (aus Bzl.-Lsg.), F. 178 — 179° unter Bräunung. — *9-(4'-Acetoxypheyl)-fluoren*, $C_{21}H_{16}O_2$, aus I. mit sd. Acetanhydrid und Na-Acetat; Nadeln (aus Ag.), F. 139 — 140° . — *9-(3'-Methyl-4'-oxyphenyl)-fluoren-9-carbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_3$ (IV.), aus Diphenylenglykolsäure u. o-Kresol



wie I.; völlig verfilzte Prismen (aus A. oder Aceton + W.), F. 183 — 184° unter

Braunung u. Gasentw., an der Luft rötlich; ll. in k. A. u. Aceton, wl. in Bzl. — Neben IV. entsteht 9-(3'-Methyl-2'-oxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäuresäurelacton, $C_{21}H_{14}O_2$ (V.); farblose Täfelchen (aus Bzl.-Lg. oder A.), F. 147,5—149°; ll. in k. Bzl. und Eg., wl. in w. konz. H_2SO_4 ohne Färbung. — 9-(3'-Methyl-4'-oxyphenyl-)fluoren, $C_{20}H_{16}O$ (VI.), aus IV. bei 220°; farblose 6-seitige Prismen (aus Bzl.), F. 165 bis 166° unter Braunfärbung; ll. in k. A. und Bzl., noch leichter in Ä., wl. in sd. Lg. — Durch Kochen der p-Oxysäure (IV.) mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat erhält man das Acetylderivat des Methoxyphenylfluorens, $C_{22}H_{18}O_2$; farblose Prismen (aus Bzl.-Lg.), F. 95—97°, ll. in k. Eg., zll. in sd. Lg.

Bei der Kondensation von Diphenylenglykolsäure mit m-Kresol beträgt die Menge der (sehr schwer krystallisierbaren) p-Oxysäure nur ca. $\frac{1}{3}$ der Lactonausbeute. — 9-[4'(6')-Methyl-2'-oxyphenyl-]fluoren-9-carbonsäurelacton, $C_{21}H_{14}O_2$ (analog V.); schiefe abgestumpfte Prismen (aus Bzl.-Lg. oder A.), F. 192°, ll. in h. Eg. — Aus Diphenylenglykolsäure und p-Kresol entsteht mit $SnCl_4$ in sd. Bzl. nur 9-(5'-Methyl-2'-oxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäurelacton, $C_{21}H_{14}O_2$ (analog V.); wasserhelle Täfelchen (aus Bzl.-Lg.), F. 138°; ll. in k. Ä. und w. Eg., zll. in sd. Lg. und h. A. Verhält sich gegen KOH wie II. — 9-(4'-Methoxyphenyl-)fluoren-9-carbonsäure, $C_{21}H_{16}O_3 = (C_6H_4)_2CH[C_6H_4(OCH_3)](CO_2H)$, aus Anisol analog I.; farblose, mkr. Blättchen aus Bzl.-Lg.), F. 144—145° unter Gasentw.; ll. in k. A., Ä. u. Eg., weniger in Bzl. — Gibt bei 160° 9-(4'-Methoxyphenyl-)fluoren, $C_{20}H_{16}O = (C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4(OCH_3)$; farblose Prismen (aus A.), F. 121—122°; zll. in k. A. und sd. Lg., ll. in k. Bzl. und Eg.

Oxyphenylfluorencarbonsäure ist rotviolett l. in konz. H_2SO_4 ; bei ca. 130° beginnt Entw. von CO, die bei 160—170° am stärksten, um 200° beendet ist. Die permanganatfarbige Lsg. der Methoxyphenylfluorencarbonsäure (aus o-Kresol) in H_2SO_4 entwickelt von 140 bis ca. 180° CO, am lebhaftesten bei ca. 160°, die bordeauxrote Lsg. der Methoxyphenylfluorencarbonsäure erst von 190° ab. Bei keiner der 3 SS. ist die Kohlenoxydabspaltung quantitativ, vermutlich weil sie viel leichter CO_2 verlieren als Triphenylessigsäure und ihre Derivate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2496—2505. 24/9. [11/8.] Freiburg (Schweiz), I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke, Über den Abbau der Cyclogallipharsäure durch Oxydationsmittel. (Vgl. KUNZ-KRAUSE und RICHTER, Arch. der Pharm. 245. 28; C. 1907. I. 1338.) Gegen $FeCl_3$ ist die Cyclogallipharsäure in alkoh. Lsg. auch im Sonnenlicht und in der Siedehitze beständig, bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. lieferte sie ein in A., Ä., Chlf. und Aceton unl., in Bzl. l. braunes Harz. — Verhalten der Cyclogallipharsäure in alkal. Lsg. gegen H_2O_2 : 20 g Cyclogallipharsäure wurden mit NaOH verseift u. unter allmählicher Zugabe von 1600 g 3,5%ig. H_2O_2 12 Stdn. im sd. Wasserbade erhitzt, wobei sich die Fl. unter CO_2 -Entw. und B. von Acrolein gelbbraun färbte. Beim Ansäuern der Reaktionsfl. schied sich Cyclomesogallipharsäure, $C_{18}H_{14}O_3$, ab. Farblose Nadeln aus verd. A., sintern bei 60°, schm. bei 76°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf.; die alkoh. Lsg. reagiert sauer und wird durch $FeCl_3$ blaviolett gefärbt. $AgNO_3$ und $CaCl_2$ erzeugen in der neutralen Lsg. des Na-Salzes weiße, flockige Ndd. Wurde die Einw. des H_2O_2 bis zum Verschwinden der Ferrichloridreaktion ausgedehnt, wozu auf 15 g S. 4500 g 3,5%ig. H_2O_2 und etwa 60 Stdn. notwendig waren, so entstanden Acrolein, n. Buttersäure und Gallipharsäure, $C_{16}H_{12}O_3$, dessen F. in reinem Zustande indessen nicht, wie KUNZ-KRAUSE und SCHELLE (Arch. der Pharm. 242. 282; C. 1904. I. 1653) angeben, bei 54°, sondern bei 57,5° liegt.

Verhalten der Cyclogallipharsäure gegen $KMnO_4$: Bei der Oxydation der Cyclogallipharsäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in der l. c. angegebenen Weise, wobei der getrocknete Manganschlamm mit A. am Rückflußkühler ausgekocht

wurde, erhielten Vf. ein eutektisches Gemisch von Gallipharsäure, Polycyclopharsäure und Gallipinsäure vom F. 54°, welches durch Umkrystallisieren aus verd. A. getrennt werden konnte. — *Polycyclopharsäure*, $C_{30}H_{60}O_5$, schwach gelbliche Krystalle, F. 35°, färbt sich bei 250° dunkelrotbraun, zers. sich bei 280°, ohne zu sd., riecht beim Erwärmen orangenartig, l. in Ätzalkalien und NH_3 ; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ bordeauxrot gefärbt. In der Lsg. des neutralen Ammoniumsalzes erzeugt $AgNO_3$ einen weißen, flockigen, sehr lichtempfindlichen Niederschlag, $C_{30}H_{59}O_5Ag$; in der Lsg. des Na-Salzes ruft $FeCl_3$ eine rotorangefarbene Fällung hervor. — *Gallipinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, farblose Prismen aus verd. A., F. 49°, l. in verd. Alkalien; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nur gelb gefärbt. In der neutralen Lsg. des Na-Salzes erzeugt $AgNO_3$ einen selbst im Dunkeln sich bräunenden, flockigen Nd., $C_{14}H_{27}O_2Ag$.

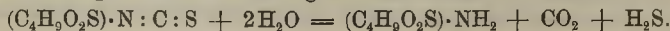
Aufarbeitung des Manganniederschlags: Der bei der Oxydation der Cyclogallipharsäure mit $KMnO_4$ hinterbliebene, mit A. ausgekochte Manganniederschlag ließ bei der Behandlung mit konz. h. Oxalsäurelsg. eine harzartige, gelbbraune M. zurück, aus der durch Aceton oder PAe. ein dunkelrotbraunes, angenehm orangenartig riechendes Harz, das *Resocyclopharol*, $C_{15}H_{24}O_3$, extrahiert werden konnte. Das leicht zu einem gelben, elektrischen Pulver zerreibliche Harz ist in k. A. unvollständig, in h. A. leichter l., in Ä., Chlf., Bzl., PAe., Terpentinöl, Ätzalkalien ebenfalls l.; in der alkoh. Lsg. erzeugt $FeCl_3$ einen rötlichen Nd. Die Lsgg. reagieren sauer und besitzen eine olivgrüne Fluorescenz. Das Resocyclopharol erweicht bei 73° und schmilzt bei 93°. Die Lsg. in Chlf. färbt sich beim Schütteln mit dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4 allmählich dunkelrotbraun. Gegen Na und A. ist das Prod. beständig. — Wurde der Manganniederschlag anstatt mit Oxalsäure mit Natriumsulfid und verd. H_2SO_4 behandelt, so hinterblieb Gallipharsäure, Gallipinsäure und Resocyclopharol.

Quantitativer Verlauf des Abbaues der Cyclogallipharsäure durch $KMnO_4$. Aus 50 g Cyclogallipharsäure wurden erhalten: 14,05 g Gallipin- und Gallipharsäure, 22,48 g Resocyclopharol, 13,14 g Calciumoxalat, 1,08 g Calciumbutyrat u. 1,10 g Glycerin. (Arch. der Pharm. 248. 398—420. 2/7. u. 13/8. [Mai.] Dresden. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)
DÜSTERBEHN.

Wilhelm Schneider, *Über Cheirolin, das Senföl des Goldlacksamens. Sein Abbau und Aufbau.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4466; 42. 3416; C. 1909. I. 299; II. 1571.) Der Vf. hat das Cheirolin einer eingehenden Unters. unterzogen. Offenbar ist es ein Endprod. des vegetabilischen Stoffwechsels, und die Bindungsart des Schwefels in seinem Molekül konnte einen Hinweis auf seine Entstehungsweise auch aus dem Eiweißmolekül ergeben.

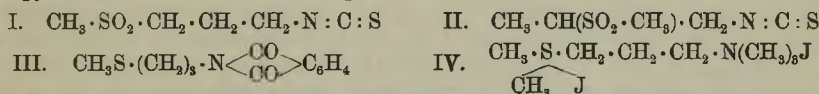
Von den beiden, in verschiedener Weise gebundenen S-Atomen ist das eine durch rauchende HNO_3 recht leicht, das andere sehr schwer und erst bei sehr hoher Temp. völlig zu H_2SO_4 zu oxydieren. Das Cheirolin ist optisch inaktiv und völlig neutral, in W. beträchtlich l., besonders in der Wärme. Es ist nicht möglich, es direkt mit Ä. dem fein zermahlenden Samen zu entziehen. Erst wenn dieser mit verd. Sodalsg. oder auch nur mit W. angefeuchtet wird, läßt es sich mittels Ä. aus dem Samen gewinnen. Dies spricht dafür, daß das Cheirolin im Samen in Form eines Glucosids gebunden ist, welches bei Ggw. von W. durch ein im Samen offenbar enthaltenes Enzym gespalten wird.

Das beim Erwärmen des Cheirolins mit verd. SS. oder Alkalien entstehende Amin $C_4H_{11}O_2NS$ ist nach dem Ergebnis der erschöpfenden Methylierung primär. Man erhält dabei das Jodmethylat einer Dimethylverb. $C_4H_9O_2S-N(CH_3)_2CH_3J$. Infolgedessen entspricht die Verseifung dem Zerfall eines Senföls:



Dementsprechend reagiert das Cheirolin glatt mit NH_3 und Aminen unter B. von Thioharnstoffen. Durch Vereinigung von Cheirolin mit Anilin einerseits u. von Phenylsenföl mit dem Amin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ andererseits erhält man identische Thioharnstoffe, nämlich $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{S})\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$. Das Cheirolin und das Amin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ bilden zusammen den Thioharnstoff $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{S}\cdot\text{NH})_2\text{CS}$. Dieser liefert bei der Entschweflung mit HgO den entsprechenden Harnstoff, welcher das *Cheirol* von WAGNER (Chem.-Ztg. 32. 76; C. 1908. I. 652) vorstellt. Die B. desselben erklärt sich wohl so, daß das Cheirolin beim Erwärmen mit überschüssigem HgO zum Teil zunächst zum Amin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ verseift wird, dieses verbindet sich mit noch vorhandenem Cheirolin zum Thioharnstoff, welcher dann durch HgO entschwefelt wird. Der im Cheirol enthaltene Schwefel läßt sich durch HgO oder durch Kochen mit alkal. Bleiöslg. nicht mehr abspalten.

Die beiden O-Atome sind nach der Rk. mit HJ in der Base $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ und auch im Cheirolin nicht in Form von OH-Gruppen enthalten; auch mit Benzoylchlorid entsteht nur eine N-Monobenzoylverb., u. das quartäre Jodmethylat reagiert mit Essigsäureanhydrid überhaupt nicht. Nach dem negativen Verlauf aller Rkk. auf Hydroxyle blieb nur die Annahme einer Sulfongruppe, SO_2 , übrig. Für eine solche sprach die feste Bindung des S in der Base, sein völlig gesättigter Charakter — die Base wird von k. Permanganatöslg. nicht angegriffen — die große Beständigkeit der Verb., ihre Schwerflüchtigkeit und Unlöslichkeit in Ä. Weiter ging sie beim oxydativen Abbau teilweise unter NH_3 -Abspaltung in eine S-haltige Carbonsäure, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{S})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, über. Demnach haftet das N-Atom an einem Methylen-C. Mit roter, rauchender HNO_3 bei 200° ließ sich Methylsulfosäure, $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$, in Form ihres Ba-Salzes isolieren (ihr Auftreten erklärt die bei der S-Best. auftretenden Schwierigkeiten). Danach ist in der oxydierten Aminbase ein Methyl an Schwefel gebunden. Die Formel der Base $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{S}\cdot\text{NH}_2$ läßt sich danach auflösen in $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$. Das Cheirolin ist demnach ein Abkömmling des normalen Propylamins. Von den beiden möglichen Formeln I. u. II. enthält die zweite ein



asymmetrisches C-Atom und erschien daher als die unwahrscheinlichere. Die Formel I. eines γ -Thiocarbaminopropylmethylsulfons wurde endgültig bewiesen durch den

Synthetischen Aufbau. Das aus Trimethylenbromid und Natriummethylmercaptid entstehende γ -Brompropylmethylsulfid, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, wurde zu γ -Brompropylmethylsulfon oxydiert, und dieses gibt mit Rhodankalium γ -Methylsulfonpropylrhodanid. Erhitzen in Lsg. oder Dest. im Vakuum lieferten jedoch nur eine sehr kleine Menge einer Senfölkreaktion zeigenden Verb., eine Isolierung oder Identifizierung eines Senföls war jedoch nicht ausführbar. — Aus der Phthalimidverb. (III.) entsteht durch Verseifung γ -Aminopropylmethylsulfid, $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, ein Vertreter der bisher noch wenig untersuchten Klasse der Amino-thioäther. Das S-Atom in ihm zeigt große Reaktionsfähigkeit. Es addiert CH_3J zu einer Sulfoniumjodidverb. $\text{CH}_3\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Mit überschüssigem CH_3J liefert es ein N-S-Dijodmethylat. Durch Oxydation läßt es sich in γ -Aminopropylmethylsulfon, $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, verwandeln, und diese synthetische Verb. ist identisch mit dem aus dem Cheirolin durch Verseifung erhaltenen Amin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Mit Hilfe der HOFMANNschen Senfölk. läßt sich das Aminosulfon in das zugehörige Senföl überführen. Dieses, das γ -Thiocarbaminopropylmethylsulfon, $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}:\text{S}$, erwies sich identisch mit dem Cheirolin. Die durch Oxydation der Base $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ erhaltene Carbonsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{S}$ ist danach β -Methylsulfonpropionsäure, $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Damit ist zum ersten Male das *Vorkommen der Sulfongruppe in einem Naturstoff* beobachtet. Biologisch interessant ist weiter, daß im Goldlack u. einigen ihm verwandten Pflanzen, z. B. *Erysimum arkansanum*, ebenso ein *Senföl* vorkommt, wie bekanntermaßen in anderen Cruciferen. (Im Samen von *Erysimum perowskianum* konnte der Vf. Cheirolin nicht nachweisen, dagegen ein bei 57—58° schmelzendes, krystallisierendes, dem Cheirolin anscheinend nahestehendes Senföl.) Wahrscheinlich gemacht ist auch, daß das Cheirolin in ähnlicher Weise wie die anderen Senföle in Form eines Glucosids gebunden ist (vgl. REEB, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 43. 130; C. 99. II. 917). Aus dem Goldlacksamen isolierte der Vf. einen glucosidartigen, S-haltigen Stoff, welcher beim Veraschen einen stark kaliumhaltigen Rückstand hinterließ. (Das Glucosid des schwarzen Senfsamens, *Brassica nigra*, welcher bei der Spaltung Allylsenföl liefert, ist bekanntlich das myronsaure Kalium!) Vielleicht ist der Zusammenhang zwischen Cheirolin u. Allylsenföl auch ein genetischer.

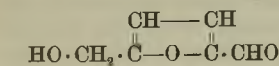
Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) Über die Gewinnung des *Cheirolins*, $C_6H_9O_2NS_2$ (I.), aus den Samen von *Cheiranthus cheiri* u. *Erysimum arkansanum* mittels Ä. und Sodaslg. vgl. das Original. Die Ausbeute aus Goldlacksamen betrug 1,6—1,7%, aus *Erysimum*samen 1,3%. Zum Umkrystallisieren kleinerer Mengen eignet sich gut Ä., für größere Mengen Methylalkohol. Farb- u. geruchlose, rhombisch-pyramidale (nach SCHMIDT) Prismen ohne Spaltbarkeit (aus Ä.), bisweilen derbe, große, rechteckige, flache Tafeln; wirkt auf die Schleimhäute stark reizend; zers. sich oberhalb 200° unter. Entw. von überriechenden Dämpfen; Kp.₃ 200°; ll. in A., Chlf. und Essigester, zwl. in Ä., unl. in Lg.; l. in 70 Tln. W. von 50°; gibt bei der Verseifung, am besten mit verd. HCl, γ -Aminopropylmethylsulfon, $C_4H_{11}O_2NS$; weiße, sehr hygroskopische Krystalle; F. 44°; Kp.₆ 165—168°; sll. in W. mit stark alkal. Rk., ll. in A., unl. in Ä.; gibt mit HJ u. P NH₃, H₂S u. wahrscheinlich leichtflüchtige KW-stoffe. — HCl-Salz; farblose, prismatische, in reinem Zustande nicht hygroskopische Spieße (aus h. A.); F. 146°; sll. in W., l. in k. A. 1:200. — Pikrat, $C_{10}H_{14}O_9N_4S_2$; hellgelbe, weiche, seidenglänzende Nadeln; F. 190—192°. — Pikrolonat, $C_{14}H_{16}O_7N_4S_2$; braungelbes, wl., mikrokrySTALLINISCHES Pulver; F. 216°. — $(C_4H_{11}O_2NS)_2H_2PtCl_6$; schillernde, orangefarbene Blätter; Zersetzungspunkt 234°; sll. in W. — Chloraurat; derbe, gelbe Krystalle; sll. in W. und A.; leicher l. in A. als das HCl-Salz. — Jodmethylat, $C_7H_{13}O_2NJS$; farblose Schüppchen (aus Essigsäureanhydrid); F. 150—152°, nicht 183°, wie früher angegeben. — *N-Benzoyl- γ -aminopropylmethylsulfon*, $CH_3SO_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot COC_6H_5$; entsteht mit sehr viel Benzoylchlorid u. NaOH; farblose, prismatische Nadelchen (aus W.); F. 102°; sll. in A., l. in Chlf., zwl. in Ä. — *Methylsulfonpropionsäure*, $C_4H_8O_4S$; entsteht aus γ -Aminopropylmethylsulfon mit kochender Permanganatlsg.; farblose, weiche Nadelchen (aus absol. A.); schm. gegen 105°; sll. in W., zll. in A. — *Ba-Salz der Methylsulfosäure*, $Ba(CH_3O_3S)_2$; mkr. perlmutterglänzende Blättchen.

Di(γ -methylsulfonpropyl)thioharnstoff, $C_9H_{20}O_4N_2S_3 = (CH_3SO_2 \cdot CH_2CH_2CH_2NH)_2CS$; aus Cheirolin, gelöst in W. von 40°, mit $\frac{1}{2}$ Mol. HgO bei 50—60°; entsteht auch aus Cheirolin u. dem Amin $C_4H_{11}O_2NS$ in absol.-alkoh. Lsg. oder aus der Base $C_4H_{11}O_2NS$ mit CS_2 ; derbe, prismatische Nadelchen (aus W.); F. 125°; gibt mit HgO den auch aus Cheirolin mit überschüss. HgO entstehenden *Di(γ -methylsulfonpropylharnstoff, Cheirol)*, $C_9H_{20}O_5N_2S_2 = (CH_3SO_2 \cdot CH_2CH_2CH_2NH)_2CO$; farbl., prismatische Nadeln (aus W.); F. 172°; zll. in h. A. — γ -Methylsulfonpropylthioharnstoff, $C_5H_{12}O_2N_2S_2 = CH_3SO_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$; aus Cheirolin in absol. A. und alkoh. NH₃; mkr., gedrungene Rhomboederchen; F. 116°; fast unl. in k. A. — γ -Methylsulfonpropylphenylthioharnstoff, $C_{11}H_{16}O_2N_2S_2 = CH_3SO_2 \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$; aus Cheirolin in A. und Anilin; aus Phenylsenföl und dem Amin $C_4H_{11}O_2NS$ in A.; nadelförmige Prismen (aus A.); F. 136°.

γ-Brompropylmethylsulfon, $C_4H_9O_2BrS = CH_3SO_2 \cdot CH_2CH_2CH_2Br$; man oxydiert das aus Methylmercaptan, Na-Äthylat und Trimethylenbromid entstehende *γ*-Brompropylmethylsulfid direkt in der Trimethylenbromidlsg. mit $KMnO_4$; strahlig kristallisierte M.; F. 34°; Kp.₁ 156—158°; zll. in W. u. A., wl. in Ä., mit Wasserdampf nicht flüchtig; gibt in absol. A. mit Rhodankalium nach 10 Stdn. *γ*-Methylsulfonpropylrhodanid, $C_5H_9O_2NS_2 = CH_3SO_2 \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot SCN$; farblose, flimmernde Nadeln; F. 57°; zll. in W. und A., recht wl. in Ä., ist im geschmolzenen Zustande dem isomeren Cheirolin sehr ähnlich; reizt die Schleimhäute nicht; spaltet mit alkal. Bleisg. keinen S ab.

γ-Phthaliminopropylmethylsulfid, $C_{12}H_{13}O_2NS$ (III.); aus Methylmercaptan, Na-Äthylat u. *γ*-Brompropylphthalimid; farblose, derbe Prismen (aus A.); F. 59—60°; gibt bei sukzessiver Behandlung mit Alkali, darauf mit SS. *γ*-Aminopropylmethylsulfid, C_4H_9NS ; farblose, leichte, rein stark piperidinähnlich riechende Fl. von stark basischem Charakter; Kp. 170°; mit Wasserdampf flüchtig; greift Korkstopfen und Epidermis stark an; mit W., A. und Ä. leicht mischbar; die verd. wss. Lsgg. zeigen einen charakteristischen, an Krebse und Hummer erinnernden Geruch. — $C_4H_9NS \cdot HCl$; farblose, hygroskopische Nadelchen; F. 136°; sll. in A., wl. in Aceton; gibt mit freier Permangansäure unter Kühlung *γ*-Aminopropylmethylsulfon. — Neutrales Oxalat, $C_{10}H_{14}O_4N_2S_2$; farblose, derbe, rhombenförmige Kristalle; zersetzt sich bei 208°. — Pikrat, $C_{10}H_{14}O_7N_4S$; derbe, goldgelbe Prismen (aus h. A.); F. 126 bis 127°. — Pikrolonat, $C_{14}H_{19}O_6N_5S$; gelbbraune Nadeln (aus h. A.); F. 184—185°. — *N*-S-Dijodmethylat des *γ*-Dimethylaminopropylmethylsulfids, $C_8H_{21}NJ_2S$ (IV.); aus *γ*-Aminopropylmethylsulfid und CH_3J in alkoh. Lsg.; farblose, prismatische Nadelchen (aus A.); zers. sich bei 246°; sll. in W.; spaltet beim Kochen in A. CH_3J ab zum *N*-Monojodmethylat des *γ*-Dimethylaminopropylmethylsulfids, $C_7H_{18}NJS$; farblose, weiche Blättchen (aus wenig A.); zers. sich bei 217°; ll. in W.; gibt mit CH_3J in A. das *N*,*S*-Dijodmethylat. — *Di-γ*-methylthiopropylthioharnstoff, $C_6H_{20}N_2S_3 = (CH_3S \cdot CH_2CH_2CH_2NH)_2CS$; aus *γ*-Aminopropylmethylsulfid in absol. A. u. CS_2 ; fast farblose Täfelchen (aus Ä.); F. 55—56°. — Thioharnstoff $C_6H_{20}O_2N_2S_3 = CH_3S \cdot (CH_2)_3NH \cdot CS \cdot NH(CH_2)_3 \cdot SO_2CH_3$; aus *γ*-Aminopropylmethylsulfid und Cheirolin in alkoh. Lsg.; farblose, derbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. A.); F. 59°; wl. in W. und Ä. Das aus dem *γ*-Aminopropylmethylsulfon bei der HOFMANNschen Senföhrk. mit CS_2 entstehende Dithiocarbaminat $CH_3SO_2CH_2CH_2CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S(NH_2CH_2CH_2CH_2SO_2CH_3)$ bildet farblose, radial gruppierte Nadeln. (Habilitationsschrift Jena; LIEBIGS Ann. **375**. 207—54. 25/8. [20/7.]; Pharm. Zentralhalle **51**. 820 bis 822. 8/9. I. Chem. Inst. d. Univ. Jena.) BLOCH.

E. Erdmann, Über *ω*-Oxy-symm.-methylfurfurol und seine Beziehungen zu Cellulose. FENTON u. GOSTLING (Journ. Chem. Soc. London **79**. 361. 807; C. **1901**. I. 775; II. 426) haben bei der Einw. von HBr auf Cellulose, bezw. einige Zuckerarten das *ω*-Brom-symm.-methylfurfurol erhalten, und schließen hieraus auf nahe Beziehungen der Cellulose zu dem Oxymethylfurfurol. Der Vf. hat in Gemeinschaft mit SCHÄFER (s. folgendes Ref.) unter den Prodd. der trockenen Dest. von reiner Cellulose ein Oxymethylfurfurol nachweisen können und zum Vergleich mit diesem Prod. das *ω*-Oxy-symm.-methylfurfurol (s. Formel) dargestellt. — Das obige



Brommethylfurfurol gibt mit Ag-Acetat in Abwesenheit von W. das Acetoxymethylfurfurol, mit benzoesaurem Ag das Benzoyloxymethylfurfurol und mit $AgNO_3$ in A. das Äthoxymethylfurfurol. — Gibt man eine Lsg. des rohen Brommethylfurfurols in 50% A., das man durch einstündiges Erhitzen von zerschnittenem Filtrierpapier mit einer Lsg. von HBr in Chlf. auf 60—65° erhält, zu einer 80° heißen Lsg. von Ag-Acetat, so erhält man *ω*-Oxy-symm.-

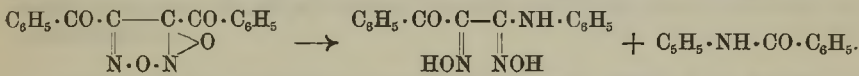
methylfurfurol (s. Formel). Öl, das in fl. Luft zu Nadeln erstarrt. $Kp_{0.002}$ 72°; D_{25}^{25} 1,1022; l. in W.; riecht kamillenartig; färbt sich an der Luft braun. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Gibt mit β -Naphthylaminreagens (1 Tl. Naphthylamin in 4 Tln. Eg.) eine gelbe Farbenrk., die in Ggw. von Furfurol nach kurzer Zeit rötlich wird. Liefert mit Brenzcatechin in A. auf Zusatz von konz. H_2SO_4 eine rote, beim Verdünnen mit A. blau werdende Färbung. Andere Phenole, wie Thymol, Resorcin, zeigen ähnliche Farbenercheinungen. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. beim Erwärmen. Färbt fuchsinschweflige S. rot. Liefert mit Phenylhydrazin ein in A. ll. Öl. — *Semioxamazon*, $C_8H_8O_4N_2$. Aus dem Aldehyd und Semioxamazid in h. W. Nadeln aus Methylalkohol, F. 216°; gibt bei der Dest. mit verd. H_2SO_4 den Ausgangsaldehyd und etwas Furfurol. — Wird bei der Darst. des Brommethylfurfurols das Reaktionsgemisch zu lange und zu stark erhitzt, so erhält man bei der Umsetzung mit Ag-Acetat statt des obigen Oxyaldehyds eine isomere Verb. $C_8H_8O_3$, die im Vakuum erst bei ca. 110° destilliert. D_{22}^{22} 1,2416. Die gleiche Verb. entsteht beim Erhitzen des ω -Oxy-symm.-methylfurfurols mit etwas Oxalsäure und W. im Rohr auf 134°. Sie zeigt mit Naphthylamin u. Eg., sowie mit Brenzcatechin und H_2SO_4 die gleichen Rkk. wie der Ausgangsaldehyd, gibt aber mit Phenylhydrazin ein aus Bzl. oder A. in gelben Nadeln krystallisierendes Phenylhydrazon (F. 137°). Sein Semioxamazon besitzt dieselbe Zus. wie das des ω -Oxy-symm.-methylfurfurols, hat aber keinen F., sondern zers. sich oberhalb 260° unter Bräunung. — Die Verb. ist wahrscheinlich identisch mit dem von KIERMAYER (Chem.-Ztg. 19. 1003; C. 95. II. 214) aus Rohrzucker erhaltenen Prod. — Da das Oxy-methylfurfurol bei der trockenen Dest. von Cellulose, u. zwar in der isomeren Form, die das unsmelzbare Semioxamazon liefert, entsteht, so ist es in allen aus cellulosehaltigem Pflanzenmaterial gewonnenen Röstprodd. zu erwarten. Sein V. in der Zichorie ist nachgewiesen. Wahrscheinlich findet es sich auch im gerösteten Kaffee. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2391—98. 24/9. [4/8.] Halle a/S. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

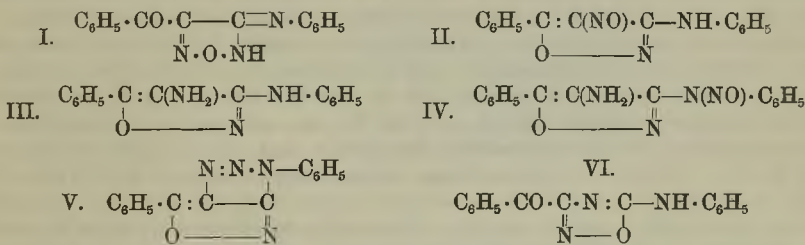
E. Erdmann und C. Schaefer, *Trockene Destillation von Cellulose*. Schwedisches Filtrierpapier wurde in einer Kupferretorte so lange erhitzt, als noch flüchtige Prodd. übergingen. Die entweichenden Dämpfe u. Gase passierten zunächst einen Glaskühler, dann eine mit W. gekühlte Vorlage, in der Schwelwasser u. Teer aufgefangen wurden, ferner eine leere Flasche und schließlich zwei mit fl. Luft gekühlte Vorlagen. Eine Probe der aus der letzten Vorlage entweichenden Gase hatte folgende Zus.: CO_2 (0,2 Vol.-%), *schwere KW-stoffe* (0,5), *Sauerstoff* (0,9), CO (65,5), *Methan* (19), *Wasserstoff* (11,5), *Stickstoff* (2,4). In dem Kondensat in den mit fl. Luft gekühlten Vorlagen wurden nachgewiesen: CO_2 , CO , KW-stoffe (auch ungesättigte) und *Aceton*. — Der Teer stellt ein braunes, ziemlich dünnfl. Öl dar, welches nicht näher untersucht wurde. — Das von Teer getrennte Schwelwasser bildet eine rotbraune, stark saure Fl. von stechendem Geruch, reduziert neutrale und ammoniakalische Ag-Lsg. und gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelviolette Färbung. Bei längerem Stehen scheidet die mit Na_2CO_3 annähernd neutralisierten Fl. eine braune, amorphe, huminsäureähnliche Substanz aus. — Durch Dest. wird aus dem rohen Schwelwasser *Formaldehyd* isoliert und in dem Destillat als Sesquimethylenphenylhydrazin nachgewiesen. — Die nicht sauren Bestandteile des Schwelwassers werden durch annäherndes Neutralisieren mit Na_2CO_3 und Ausschütteln mit Ä. erhalten. Der ölige Rückstand der äth. Lsg. wird unter einem Druck von weniger als 0,002 mm bei 600—640 mm Steighöhe fraktioniert. Fraktion I ($Kp.$ 10—56°) und II ($Kp.$ 56—76°) enthalten als wesentlichen Bestandteil *Furfurol*. Aus der Fraktion III ($Kp.$ 76—110°) scheidet sich das *Maltol* krystallinisch ab. — Behandelt man das als Fraktion III erhaltene Öl mit einer wss. Lsg. von Semioxamazid, so scheidet sich das *Semioxamazon* des im vorhergehenden Ref. erwähnten *hochsd.*

Oxymethylfurfurole aus. *Senioxamazon*, $C_8H_5O_4N_3$. Gelbliches Krystallpulver aus W., ll. in h. W., wl. in k. W., kaum l. in A. und Ä., zers. sich gegen ca. 260°, ohne zu schm. — In dem nach Entfernung des Maltols und Oxymethylfurfurole verbleibenden Rest der Fraktion III ist schließlich γ -Valerolacton (Kp. 104°) nachgewiesen worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2398—2406. 24/9. [4/8.] Halle a/S. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland und Erwin Gmelin, *Die Einwirkung von Aminen auf Dibenzoylfuroxan*. (Vierte Abhandlung über Furoxane.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 367. 80; C. 1909. II. 628.) Wie früher gezeigt worden ist, werden Furoxane durch NH_3 und Amine zu Amidoximen aufgespalten. In gleicher Weise ist die schon seit langer Zeit bekannte Einw. von Aminen auf *Dibenzoylfuroxan* („*Diphenyldinitrosacyl*“) zu deuten. Dabei wird zuerst eine Benzoylgruppe als Amid abgespalten, während gleichzeitig ein zweites Mol. Amin mit der bloßgelegten Seite des Furoxanringes in der oben erörterten Weise reagiert, z. B. mit Anilin in folgender Weise:



Die entstehenden Amidoxime sind unbeständig u. verwandeln sich leicht unter Wasserabspaltung in tiefgefärbte Verb., die bisher als „*Isotriazoxole*“ bezeichnet worden sind. Sie lagern sich beim Erwärmen leicht in farblose Isomere um. Über diese Rk. hat kürzlich BOESEKEN (S. 978) geschrieben und die farbigen Körper als (tautomere) *Furazane* von der Formel I. gedeutet. Diese Annahme halten die Vff. für falsch. Sie weisen nach, daß diese Körper vielmehr *Nitrosoverbindungen* (*Nitrosoisoxazole*) von der Form II. sind. Sie liefern mit Alkalien wieder Salze der Amidoxime zurück und bei der Reduktion *Aminoisoxazole* (III). Diese geben mit salpetriger S. nicht isolierbare rote *Nitrosamine* (IV.) die unter Wasserverlust in kondensierte *Triazolisoisoxazole* (V.) übergehen. Die vorher erwähnten farblosen Isomeren sind, wie BOESEKEN exakt bewiesen hat, *Azoxime* der Form VI.



Experimenteller Teil. γ -Anilino- β -nitroso- α -phenylisoxazol (II). (Von BOESEKEN irrtümlich als *Anilinobenzoylfurazan* I. bezeichnet.) Aus Dibenzoylfuroxan beim Erwärmen mit 2 Mol. Anilin in Ä. Dunkelbraunrote Nadeln aus Eg. Schwach explosiv. Liefert bei der Reduktion mit A., Eg. u. Zinkstaub γ -Anilino- β -amino- α -phenylisoxazol, $C_{16}H_{13}ON_3$ (III). Nadeln aus Bzl. Sintert bei 144°; F. 147° unter Zers.; ll. in A. u. Eg. — *Diphenyl- β , γ -gem-triazoloisoxazol* (β , γ -Phenylazimido- α -phenylisoxazol), $C_{15}H_{10}ON_4$ (V). Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Natriumnitrit. Gelbe Schuppen aus Eg.; F. 151° unter Zers. nach vorheriger Bräunung; ll. in Bzl., wl. in A. Gibt mit H_2SO_4 dunkelgrüne, mit Phenol und H_2SO_4 fuchsinrote Färbung.

(Bearbeitet von Alex. Roseau.) *p*-Anisidinonitrosophenylisoxazol, $C_{16}H_{13}O_3N_3$.

(Analog II.) Aus Dibenzoylfuroxan und p-Anisidin. Schwarze Nadeln aus Eg., in Lsg. tiefrot. Zers. bei 123°; zll. in Bzl., wl. in A. und Ä. Liefert beim Kochen mit A. ein farbloses, isomeres Aroxim, mit Jodäthylmagnesium ein fast farbloses Additionsprod. — *γ*-Anisidino-β-amino-α-phenylisoxazol, C₁₅H₁₅O₄N₂. (Analog III.) Aus vorstehender Nitrosoverb. durch Zinkstaub u. Eg. Farblose Nadeln aus Bzl.; F. 151°; ll. in A. u. Eg., zwl. in Ä. — *Acetylverb.* C₂₂H₁₇O₅N₂. Krystalle aus Bzl., F. 168°. — *Phenyl-p-anisyl-β,γ-gem-triazoloisoxazol*, C₁₆H₁₃O₄N₄. (Analog V.) Aus vorstehender Aminoverb. in Eg. mit Natriumnitrit. Goldgelbe Blättchen aus Bzl. Färbt sich über 120° rot. Zers. bei 141°. Verpufft schwach. — *Dibenzoylfuroxan* reagiert übrigens nicht nur mit primären Aminen (wie BOESEKEN angibt), sondern auch mit sekundären Basen, z. B. mit Piperidin. (LIEBIGS Ann. 375. 297—307. 279. [3 S.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

G. Totani und Z. Hoshiai, *Über das Methylpyridinammoniumpikrat*, C₅H₇NCH₃ · O · C₅H₄(NO₂)₂. Gelbe Nadeln, F. 212° (unkorr.). Löst sich in W. 1,092 : 100, in A. 0,368 : 100, in Ä. 0,017 : 100. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. S5. 31 S. [27.7.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

George L. Schaefer, *Alkaloidsalze der Guajacolsulfosäure und Kresolsulfosäure*. Guajacol wird mit konz. Schwefelsäure behandelt. Die dunkelrote, dicke Lsg., ein Gemisch von Guajacolsulfosäuren, wird mit W. verd., die überschüssige H₂SO₄ gefällt, und die Lsg. filtriert. Die Sulfosäuren werden neutralisiert, die Lsg. wird eingedampft. Aus dem unreinen Abdampfrückstand werden die Salze der o-Guajacolsulfosäure durch Krystallisation gewonnen.

Von Alkaloidsalzen wurden folgende dargestellt: *Morphin-o-guajacolsulfonat*; grauweißes, hygroskopisches Pulver. Aus starkem A., Ä. oder Aceton im Vakuum getrocknet, krystallinisch. Zerfließt an der Luft, sll. in W. und A., l. in Ä. und Chlf. — *Kodein-o-guajacolsulfonat*, C₆H₅(OH)(OCH₃)(SO₃H) · C₈H₉O₂N, gut krystallisiertes, neutrales Salz; nimmt 1—2% Feuchtigkeit aus der Luft auf. F. 164—165°, bei höherer Temp. zers. es sich. l. in 95 Teilen W. von 25°, in 450 Teilen A. und in 30 Teilen Methylalkohol, ll. in h. W., fast unl. in Ä. und Chlf. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl₃ die für o-Guajacolsulfosäure charakteristische Blaufärbung. — *Kodeinsalz der Kresolsulfosäure*, krystallinisches, weißes, beständiges Pulver, hat einen tieferen, aber unbestimmten F. und ist löslicher. — *Äthylmorphin-o-guajacolsulfonat*, weiße, kubische Krystalle, l. in A. und W., fast unl. in Ä. — *Diäcetylmorphin-o-guajacolsulfonat*, amorph, sll. in W., A., unl. in Ä. — *Acetylkodein-o-guajacolsulfonat*, weiße, prismatische Krystalle, l. in A. und W., wl. in Chlf. und unl. in Ä. — *Meconin-o-guajacolsulfonat*, schöne, lange Nadeln, l. in 20 Teilen W. und l. in A., unl. in Ä., ll. in Chlf. — *Narcotin-o-guajacolsulfonat*, gelbliches, amorphes Pulver, wl. in W., aber ll. in A. — *Narcein-o-guajacolsulfonat*, kleine Krystalle (aus W. oder A.), ll. in W. und A., fast unl. in Ä. Die Salze der Cinchoningruppe bilden zwei Reihen, mit einem und mit zwei Mol. Guajacolsulfosäure. Die Salze der 1. Reihe reagieren alkal., die der 2. Reihe stark sauer. — *Chinin-o-guajacolsulfonat*, C₂₀H₂₁O₂ · CH₃ · SO₃H · C₂₀H₂₁N₂O₂, leichtes, gelblichgraues, amorphes Pulver, wl. in W., ll. in A. und verd. SS. — *Chinindiguajacolsulfonat* oder „Guajachin“. Das Anhydrosalz, (C₂₀H₂₁O₂ · CH₃ · SO₃H)₂ · C₂₀H₂₁N₂O₂, etwas hygroskopisches, amorphes, gelbes Pulver, ll. in W. und A. Eisenchlorid färbt die Lsg. blau. Es sintert bei 80°, schm. bei 130° unter Zers. — *Cinchonidin-o-guajacolsulfonat* zeigt gleiche Eigenschaften wie das basische Chininsalz, ist aber etwas löslicher in W., l. in A. u. verd. SS. — *Cinchonidiniguajacolsulfonat*, gelblichweißes Pulver, ll. in W. u. A. — *Cinchonin-o-guajacolsulfonat*, aus A. oder W., krystallinisch. Mit W. gekocht, schm. es und löst sich langsam; ll. in A. und verd. SS. — *Cinchonindiguajacol-*

sulfonat, amorphes, gelbliches Pulver, unl. in W. und A. — *Chinidin- α -guajacolsulfonat*, amorphes, gelbliches Pulver, unl. in W., l. in A. und verd. SS. — *Chinidindiguajacolsulfonat*, gelbes, amorphes Pulver, unl. in W. und A. — *Methylstrychnin- α -guajacolsulfonat*, Nadeln, unl. in k. A. und W., l. beim geringen Erwärmen. — *Methylbrucin- α -guajacolsulfonat*, aus W. oder A., kubische Krystalle, unl. in k. A., l. in W., l. in h. A. oder W. — *Strychnin- α -guajacolsulfonat* erhält man aus konz., wss. Lsg. als dicke, gelbliche Fl., unl. in W., unl. in A. Ein Überschuß an S. verringert die Löslichkeit in W. Aus einer kaltesättigten Lsg. kann das Salz auch krystallinisch erhalten werden. — *Brucin- α -guajacolsulfonat*, kleine, weiße Krystalle aus W. und A., unl. in W. und A. Trotz des großen Unterschiedes in der Alkohollöslichkeit der Strychnin- und Brucinsalze ist es nicht möglich, die α -Guajacolsulfonate zur Trennung von Strychnin und Brucin zu verwenden. Verss. haben ergeben, daß die Löslichkeit des Brucinsalzes in Ggw. des Strychninsalzes bedeutend wächst. — *Cocain- α -guajacolsulfonat*, amorphes Pulver (aus A. + A.), unl. in W. und A. — Kaffein bildet kein richtiges Salz, aus seiner Lsg. in Guajacolsulfosäure krystallisiert reines Kaffein aus. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 928—93. 15/S. 1141. 15/10. New-York.)

BLACHE.

A. Beckel, *Über das Oxylupanin*. (Vgl. G. F. BERGER, Arch. der Pharm. 242. 416; C. 1904. II. 782.) Das Oxylupanin ist in saurer Lsg. gegen KMnO_4 beständig und verhält sich bei der Titration wie eine einsäurige Base. Die Reduktion des Oxylupanins zum δ -Lupanin gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man die Methode von WILSTÄTTER benutzt. Man kocht 5 g Oxylupaninhydrat, F. 93—94°, wasserfrei 154—156°, 24 Stdn. mit 25 g konz. HJ und 3,8 g rotem P am Rückflußkühler, filtriert, trägt unter starkem Köhlen allmählich 4 g Zinkstaub ein und macht die Base in üblicher Weise frei. Ein Teil des Oxylupanins entzieht sich der Reduktion. — Das natürliche Oxylupanin ist also ein Monohydroxyderivat des δ -Lupanins. (Arch. der Pharm. 248. 451—57. 13 S. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBERG.

W. Pauli und R. Wagner, *Die innere Reibung von Albuminlösungen. Zugleich Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von L. Michaelis und B. Mostynski*. (Vgl. S. 322.) Vt bemängeln die Versuchsmethode von MICHAELIS u. MOSTYNSKI als fehlerhaft und bestätigen ihre früheren Angaben über die Existenz eines Reibungsmaximums bei einer Konzentration von 0,015-n. HCl durch neue Verss. Ferner bestreiten sie die Brauchbarkeit der Best. des „isoelektrischen Punktes“ am Eiweiß durch MICHAELIS. (Biochem. Ztschr. 27. 296—303. 19 S. [10.6.] Wien. Physik.-chem. Abt. d. biol. Versuchsanstalt.)

RONA.

H. Stendel und P. Brigl, *Über die Guanylsäure aus der Pankreasdrüse. II. Mitteilung. (I. Mitteilung. STENDEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 588; C. 1908. I. 142.)* Betrachtet man die Guanylsäure analog der Inosinsäure als einen aus Guanin, Pentose und Phosphorsäure bestehenden Komplex, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5\text{P}$, so bleibt nach der Formulierung von BANG (S. 964) ein unaufgelöster Rest $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Die vom Vt. aus Pankreasnukleoprotein dargestellte Guanylsäure zeigte nach Lösen in KOH und Ausfällen mit Essigsäure einen K-Gehalt von 6,68%. Dies, sowie die Elementaranalyse und die Umsetzbarkeit mit Ba-Acetat deutet darauf hin, daß die β -Guanylsäure BANGS in Wirklichkeit ein saures guanylsäures Kaliumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{KN}_4\text{O}_5\text{P}$, ist. Die durch HCl gefällte α -Guanylsäure stellt dann vielleicht die dazu gehörige freie S. dar, für welche nun nach Hinfall des eingangs erwähnten Widerspruchs die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5\text{P}$ angenommen werden kann. Für diese Formulierung sprechen auch die gefundenen Werte von Guanin und Pentose. 4 g guanylsäures

K in 100 ccm drehen im 22 cm-Rohr bei $80^{\circ} 3,1^{\circ}$ nach links, in verd. Mineralsäuren schwache Rechtsdrehung.

Die *Spaltung der Guanylsäure* mit starker HNO_3 ergibt Guanin und einen reduzierenden Rest mit organisch gebundener Phosphorsäure. Das von LEVENE, JACOBS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2473; C. 1909. II. 833) beschriebene *Guanosin* konnte nicht erhalten werden. Es wurden nur Fl. erhalten, die entweder noch allen P in organischer Bindung enthielten, oder bei denen neben der Phosphorsäureabspaltung eine weitgehende Guaninabspaltung eingetreten war. Zur *Darst. der Guanylsäurepentose* wurden 50 g guanylsaurer Ba mit verd. H_2SO_4 gespalten, vom Guaninsulfat abfiltriert, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ schwach alkal. gemacht, filtriert, eingengt und von den letzten Resten Guanin mit Ag_2SO_4 befreit. Die Ag- u. H_2SO_4 -freie Fl. enthält eine stark linksdrehende, reduzierende Substanz, die mit 99%ig. A. aufgenommen wurde, das aus dem sirupösen Rückstand dargestellte p-Bromphenylosazon sintert bei 177° , schmilzt bei 180° . Danach wäre die Pentose *Arabinose* (nicht l-Xylose). (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 40—51. 31/8. [18/7.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

W. Palladin, *Synergien, das Prochromogen des Atmungspigments der Weizenkeime*. Das Prochromogen der Weizenkeime wird durch W. extrahiert und durch Emulsion unter B. eines Chromogens zers., das durch Peroxydase ohne Zusatz von H_2O_2 oxydierbar ist. Das Prochromogen wird aus den Keimen auch durch Äthyl- und Methylalkohol (nicht durch A.) extrahiert u. kann aus der alkoh. Lsg. durch Aceton gefällt werden. Pepsin ist nicht imstande, das Prochromogen der Weizenkeime zu zers., wohl aber Takadiastase. — Das Chromogen ist kein oxydabler Stoff, sondern nur ein Sauerstoffüberträger. — Das in sd. Methylalkohol aufgenommene u. durch Aceton gefällte Prochromogen bildet einen voluminösen, weißen Nd., der beim Stehen unter Aceton eine kompakte, klebrige M. wird. An der Luft zerfließlich, ll. in W. (unter Hydratisierung?). In der Asche viel P, Ca, wenig Fe. — Es ist ein Phosphatid mit einer Kohlenhydratgruppe. (Biochem. Ztschr. 27. 442—49. 3/9. [22/6.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Weigel, *Zur Kenntnis des Scammonium- und Jalapenharzes*. Aus seinen Erfahrungen zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die als Resina Scammoniae in den Handel gelangenden Harze von *Convolvulus Scammonia* L. und *Ipomoea Orizabensis* Led. lassen sich durch ihre VZ. nicht voneinander unterscheiden. Die VZ. ist infolge der beträchtlichen Schwankungen, denen sie unterworfen ist, zur Identifizierung und auch zur Prüfung auf fremde Harzbeimengungen überhaupt wenig geeignet. Dasselbe gilt von der VZ. des Jalapenharzes. 2. Dagegen ist die SZ. zur Prüfung sowohl des Scammonium- wie Jalapenharzes sehr geeignet. Die SZ. beträgt bei beiden nie mehr als 30, bei Resina Jalapae in der Regel nicht mehr als 20, während die zur Verfälschung dienenden Harze eine weit höhere SZ. aufweisen. 3. Guajacharz läßt sich wie folgt nachweisen: Man löst etwas arabisches Gummi in ca. 20 ccm k. W. und mischt zu dieser Lsg. eine Auflösung von ca. 0,5 g des zu prüfenden Scammonium-, bezw. Jalapenharzes in 5—10 ccm A. Tritt nach einiger Zeit Blaufärbung ein, so liegt ohne Zweifel ein mit Guajacharz versetztes Prod. vor. 4. Die Löslichkeit des Jalapenharzes in Chlf. beträgt weit mehr als 10%, wie in einigen Arzneibüchern irrtümlich angegeben wird. Die Chloroformprobe ist durch die Ätherprobe zu ersetzen, welche zwecks Unterscheidung des Jalapenharzes vom Scammoniumharz maßgebend ist. Ersteres ist zu höchstens 10% in Ä. l., letzteres

dagegen fast völlig, mindestens aber zu 80%. 5. Zur weiteren Prüfung der beiden Harze ist der Aschegehalt heranzuziehen, der 1% nicht übersteigt. Auch die Unlöslichkeit in W. ist zu berücksichtigen, um zu erkennen, ob die Harze von den wasserlöslichen Substanzen der Convolvulaceenwurzeln genügend befreit sind. (Pharm. Zentralhalle 51. 721—27. 11/8.) HEIDUSCHKA.

A. Wohl und E. Glimm, Zur Kenntnis der Amylase (Diastase). Vff. unterwerfen die Frage, auf welche Ursache die Unvollständigkeit der enzymatischen Spaltung der Stärke zurückzuführen ist, einer experimentellen Prüfung. In den mitgeteilten Verss. war eine Reversionswrkg. auch nicht spurenweise auffindbar; vielmehr ist die erwähnte Erscheinung mit der Annahme einer Bindung des Enzyms an den Zucker im besten Einklang. Diese Bindung der Amylase an Zucker wächst mit der Konzentration der Lsg. u. wird in einer 15%ig. Maltoselsg. so vollständig, daß dann die Zuckerbildung aus Stärke in den Verss. unmerklich geworden ist. Statt einer 15%ig. Maltoselsg. bedarf es nur einer 10%ig. Dextroselsg. zur Bindung der angewandten Diastasemenge (0,025%). — Lsgg. käuflicher Dextrine (15%) setzen die Wirksamkeit der Amylase nur bis auf 25% des Urwertes herab. Eine 20% Galaktoselsg. vermindert die Amylasewrkg. nur um $\frac{1}{3}$, eine 10%ig. Mannoselsg. nur um 15%. Rohrzucker und Lävulose erwiesen sich als völlig ohne Einfluß auf die zuckerbildende Kraft des Enzyms. Demnach ist für die Bindung des Enzyms an Zucker in erster Reihe der Charakter des Zuckers als Aldose bestimmend, für die Stärke der Wrkg. nicht näher bekannte Bedingungen der sterischen Anpassung. — In Lsgg. mit ca. 16% Stärke ist die Verzuckerungsgrenze ca. 80% der Theorie, bei 20% Stärke etwa $\frac{2}{3}$; es sind also, wenn die Amylasewrkg. aufhört, etwa 13 bis 14% Maltose in Lsg., d. i. dieselbe Menge, deren Zusatz Vff. als notwendig für die vollständige Hemmung festgestellt haben. Die Abweichungen der Ergebnisse bei anderen Autoren findet, wie Vff. zeigen, in der Verschiedenartigkeit der Prüfungsverfahren und Versuchsbedingungen ihre vollständige Erklärung.

Einfluß der Maltose auf die Verzuckerung der Zwischendextrine (nach Verss. von **Krumreich**). Die Verss. zeigen in Übereinstimmung mit den bei Stärkelsgg. erhaltenen Ergebnissen, daß Maltosezusatz in der bei der Stärkeverzuckerung entstehenden Konzentration den weiteren Fortgang der Verzuckerung so verlangsamt, wie es der aus der Praxis bekannten Amylasehemmung entspricht; ferner, daß eine solche Hemmung auch bereits durch sehr viel geringere Maltosekonzentrationen herbeigeführt wird, wenn dem Enzym nicht frische Stärkelsg. dargeboten ist, sondern nur die Einw. auf das bereits entstandene Dextrin zur Beobachtung kommt. Dies scheinbare Gleichgewicht wird durch Zugabe frischer Stärkelsg. ebenso wie durch frische Amylase gestört.

Was den Einfluß der Zuckerarten auf die Hitzebeständigkeit der Amylase anlangt, so weist die Maltose die größte Wrkg. auf, indem sie bereits in 10%ig. Lsg. bei 10 Min. Erhitzungsdauer auf 60° vollständige Erhaltung der enzymatischen Kraft ermöglicht. Für die untereinander ziemlich gleich wirkenden Zusätze, Traubenzucker, Invertzucker und Dextrin, ist die doppelte Konzentration erforderlich; schwächer schützt Rohrzucker, am geringsten Stärke. In allen Fällen nimmt die Schutzwrgk. mit der Konzentration des Zusatzes in der Lsg. zu. — Bei diesen Verss. zeigte sich regelmäßig, daß auch in ganz gleicher Abstufung mit wachsender Konzentration des Zusatzes die Eiweißkoagulation in diesen Lsgg. verhindert wird.

Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich unter dem Gesichtspunkte zusammenfassen, daß die *Amylase* einen kolloidalen Katalysator von einem den Eiweißstoffen ähnlichen chemischen Charakter darstellt. Amylase hat, wie die Eiweißkörper, den Charakter einer amphoteren S., bei der die Säureeigenschaften überwiegen. Die

negativ geladene Stärke und die positiv geladene Amylase verteilen sich beim Zusammentreffen aufeinander kolloidal; bei einer optimalen H-Ionenkonzentration ladet sich die amphotere Diastase so, daß durch die Fällung der entgegengesetzt geladenen Stärke ein isoelektrischer Punkt erreicht wird. Die nicht mehr (oder in geringerem Grade) kolloidalen Zwischendextrine werden durch Absorption an das Enzym gebunden; ebenso wird Maltose etc. adsorbiert. Der Fortgang der primären Stärkespaltung und der weiteren Zuckerbildung wird also bedingt sein durch die Verteilung des kolloidalen Enzyms zwischen diesen Bindungsmöglichkeiten. (Biochem. Ztschr. 27. 349—75. 3/9. [30/6.] Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

RONA.

Alice F. Blood, *Das Erepsin des weißen Kohls*. Durch Zerreiben und Auspressen etiologierter Blätter von *Brassica oleracea* wurde ein trüber Saft erhalten, welcher bei Ggw. von Toluol der Dialyse durch Pergament gegen fließendes W. unterworfen wurde; das Dialysat wurde filtriert, mit NH_4 -Sulfat gesättigt, und der nach 24-stdg. Stehen in einem k. Raum ausgeschiedene Nd. abfiltriert. Löste man den Nd. in W. und dialysierte in Ggw. von Toluol gegen fließendes W., bis die Lsg. frei von NH_4 -Sulfat war, so resultierte eine klare, schwach gelb gefärbte, gegen Lackmus neutrale Fl., die noch 0,1% koagulierbares Eiweiß enthielt, im übrigen aber eine verhältnismäßig konz. Lsg. des im Kohl enthaltenen *Erepsins* darstellte. Aus WITTESCHEM Pepton oder Casein spaltet sie Tryptophan, aus Pepton „Roche“ Tyrosin ab. Sie bringt Milch zum Gerinnen u. verflüssigt Gelatine; dagegen ist sie nicht imstande, Fibrin oder koaguliertes Hühnereiweiß zu verdauen oder Edestin aus Hanfsamen zu hydrolysieren. Ebenso wenig vermag das Erepsin das zugleich mit ihm durch NH_4 -Sulfat aus dem Kohl niedergeschlagene Pflanzeneiweiß anzugreifen, denn nach 3-tägiger Autolyse war kein Tryptophan in der Lsg. nachzuweisen. Die Aktivität des Erepsins kommt innerhalb eines beträchtlichen Aciditäts- u. Alkalinitätsgrades zur Geltung; erst wenn die Lsg. gegen Methylorange sauer reagiert, wird das Erepsin unwirksam. Durch hohe Temp. oder durch HCN wird die durch das Erepsin bewirkte Hydrolyse nicht begünstigt. (Journ. of Biol. Chem. 8. 215—25. Sept. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Oscar Keller, *Untersuchungen über die Gruppe der Helleboreen*. I. Mitteilung. Um einen Einblick in die Beziehungen zwischen den Alkaloiden der Helleboreen zu gewinnen, hat Vf. zunächst die Arten *Helleborus*, *Aquilegia*, *Caltha* und *Delphinium* näher studiert. In *Helleborus niger*, *Helleborus viridis*, *Aquilegia vulgaris* und den Blüten von *Delphinium Consolida*, den früher officinellen *Flores Calceatrippae*, konnten keine Pflanzenbasen gefunden werden. Dagegen führt das blühende Kraut von *Caltha palustris* kleine Mengen eines mit Nicotin nicht identischen Alkaloids. Die Samen von *Delphinium Consolida* enthalten ziemlich beträchtliche Mengen von Alkaloid, und zwar mindestens 3 verschiedene Alkaloide. — Aus den Wurzeln von *Helleborus niger* isolierte Vf. nach vorausgegangener Perkolation mit Ä. 0,045% *Helleborin*, prismatische Nadeln, F. 269—270°. (Arch. der Pharm. 248. 463—67. 13/8. Gießen. Pharm. Abt. d. chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Oscar Keller, *Untersuchungen über die Gruppe der Helleboreen*. II. Mitteilung. Aus den Samen von *Delphinium Consolida* konnte Vf. durch salzsäurehaltigen Ä. eine durch Ä. extrahierbare, krystallinische Base A, eine in Ä. fast unl., amorphe Base B und eine in Ä. ll., amorphe Base C isolieren. Die Basen B und C sind wahrscheinlich Gemenge mehrerer Körper, aber auch die Einheitlichkeit der Base A ist noch nicht sicher erwiesen. Die Base A krystallisiert aus A. in farblosen, dicken, meist 6-seitigen Tafeln, F. 195—197°, ll. in A., Chlf., Aceton, zwl. in Ä. und Essigester, swl. in W.; sämtliche Lsgg. reagieren gegen Lackmus stark alkal.

Krystallinische Salze ließen sich nicht erhalten. Charakteristische Farbenrkk. zeigen die Basen A und B nicht; am empfindlichsten sind sie gegen Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Kaliumwismutjodid. Die Zus. der Base A ergab im Mittel von 15 Analysen 62,67% C, 8,69% H und 3,68% N; die Base scheint mit dem Delphinin aus Delphinium Staphysagria nicht identisch zu sein. Nach Verss. von GÜRBER ist die Base A für Kaltblüter sehr giftig, und zwar tritt bei subcutaner Einspritzung eine ausgesprochen eurareartige Wrkg. ein, während bei Einführung in den Magen mehr das Zentralnervensystem und das Herz beeinflußt wird. Warmblüter scheinen gegen das Alkaloid weniger empfindlich zu sein.

Das *Delphinium purum crystallisatum* Merck ist kein einheitliches Prod. und läßt sich durch Umkrystallisieren aus A. in farblose, 6-seitige Tafeln, F. 187,5°, die beim Stehen über CaCl_2 unverändert bleiben und bei der Analyse im Mittel 65,35% C, 7,39% H und 2,80% N lieferten, und in spitze, kurze, sich über CaCl_2 gelb färbende Nadeln ohne scharfen F. trennen. (Arch. der Pharm. 248. 468—75. 13/8. Gießen. Pharm. Abt. d. chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEEN.

Kiyohisa Yoshimura, Über Fäulnisbasen (Ptomaine) aus gefaulten Sojabohnen (*Glycine hispida*). Vf. konnte aus gefaulten Sojabohnen (1 kg lufttrockenes Material) folgende Basen isolieren: β -Imidazolyläthylamin ca. 0,18 g, Tetramethyldiamin (Putrescin) ca. 0,25 g, Pentamethyldiamin (Kadaverin) ca. 0,53 g, Trimethylamin ca. 0,23 g, NH_3 ca. 4,60 g. Histidin, Arginin, Lysin waren nicht vorhanden. (Biochem. Ztschr. 28. 16—22. 10/9. [5/7.] Halle a/S. Univ.-Lab. f. Nahrungsmittelchemie.) RONA.

J. F. Hoffmann und S. Sokolowski, Vergleichende Atmungsversuche mit verschiedenen Kartoffelsorten. Mit Hilfe einer durch Abbildungen verdeutlichten Apparatur, die eine geregelte Luftdurchleitung gestattete, wurden an großen, rund 10 kg wiegenden Proben die CO_2 -Abgabe und die Haltbarkeit geprüft. Die Verss. ergaben: 1. H_2O - und N-Gehalt beeinflussen die Atmung in keiner gesetzmäßigen Weise; die verschiedene Beschaffenheit des Individuums, die Art und Stärke der Schale und besonders die Mikroben lassen die erwartete Abhängigkeit der Atmung vom H_2O - und N-Gehalt nicht zum Ausdruck kommen. — 2. Kartoffeln, die stark atmen, zeigen in der Regel eine schlechte Haltbarkeit gegenüber den weniger CO_2 ausatmenden; diese Regel ist jedoch nur innerhalb einer und derselben Versuchsreihe zu bemerken. Deutliche Schimmelbildung und eintretende Fäulnis werden stets von einer starken Steigerung der CO_2 -Abscheidung begleitet, doch erhöht sich auch zuweilen die Atmung ohne sichtbare Veränderung der Kartoffel. — 3. Die großen Knollen atmen am schwächsten, die kleinen am stärksten. Die Atmung ist also eine Funktion der Oberflächengröße. — 4. Die Atmung zeigte in den verschiedenen Monaten und Jahrgängen verschiedene Zahlen; die Verschiedenheit der Temp. dürfte nur sekundär durch ihre Wrkg. auf die Schimmelpilze von Bedeutung gewesen sein. — 5. Die Stärke des Luftstromes bleibt zwischen 1 und 10 l pro Stunde für 10 kg Kartoffeln ohne wesentlichen Einfluß auf die Atmung, doch ist die Menge der durchgeleiteten Luft nicht ohne Bedeutung für die Haltbarkeit. — 6. Im allgemeinen war es zweckmäßig, bei 10 kg Kartoffeln 2 l Luft pro Stunde durchzuleiten. Eine geringere Luftmenge lieferte bedeutende Wasserniederschläge und beförderte damit die Fäulnis. — 7. Die fortgeführte Luft war in der Regel mit Wasserdämpfen gesättigt, auch dann, wenn durch 1 kg Kartoffeln das Maximum von 1 l Luft geleitet wurde. — 8. Mit Salpeter gedüngte und ungedüngte Kartoffeln zeigen in der CO_2 -Entw. und Haltbarkeit keinen einseitigen Unterschied. — 9. Eine zuverlässige Best. des Temperatureinflusses ist nicht gelungen; zwar steigt und

fällt die Atmung mit der Temp., das Gesamtbild wird aber durch die Ggw. der Mikroben so stark beeinflusst, daß keine Temperaturkurve aufgestellt werden konnte. — 10. Eine für den Praktiker beobachtbare verschiedene Temperatursteigerung bei Verwendung verschiedener Kartoffelsorten konnte auch bei den mit Wärmeisolierung durchgeführten Verss. kaum herausgefunden werden. — 11. Das Verhalten der einzelnen Sorten wird tabellarisch wiedergegeben. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 391—93. 18/8. 404—5. 25/8. 416—17. 421 u. 423. 1/9. 432—33. 8/9. 445 u. 451. 15/9. 462. 465—66. 22/9.)

MACH.

W. Zaleski und **A. Reinhard**, *Zur Frage der Wirkung der Salze auf die Atmung der Pflanzen und auf die Atmungsenzyme*. Die Verss. zeigen (Methodik vgl. Original), daß nur die basischen Phosphate die *Atmungsenzyme* stimulieren, andere Salze hingegen ihre Fähigkeit vielmehr herabsetzen. Die Phosphate üben ferner auf Zymase wie auch auf die Oxydasen, Katalasen und Reduktasen einen stimulierenden Einfluß aus. (Biochem. Ztschr. 27. 450—73. 3/9. [25/6.] Charkow. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.)

RONA.

H. C. Bradley, *Mangan in den Geweben niederer Tiere*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 3. 151; C. 1907. II. 418.) Die Unters. zahlreicher nordamerikanischer Süßwassermuscheln, hauptsächlich von Anadonta und Unio, ergab, daß dieselben beträchtliche Mengen *Mangan*, im Durchschnitt etwa 1%, enthalten, u. daß Mn als normaler Bestandteil der Gewebe dieser Tiere zu betrachten ist. Auch in Modiola modiolus wurde stets Mn gefunden. — Zur *Best. von Mn in tierischen Geweben* erhitzt man ca. 0,2 g des getrockneten u. gepulverten Gewebes in einem Pt-Tiegel, bis die organische Substanz in der Hauptsache verbrannt ist, fügt KNO_3 hinzu, bis eine homogene Schmelze hinterbleibt, läßt erkalten, löst in sd. verd. HNO_3 , gibt NH_4 -Persulfat u. einige Tropfen einer 10%ig. AgNO_3 -Lsg. hinzu, erhitzt zum Sd., bis die Rk. beendet ist, läßt erkalten und titriert die erhaltene Übermangansäurelsg. mit einer Lsg. von As_2O_3 . (Journ. of Biol. Chem. 8. 237—49. Sept. Madison, Wisconsin. Univ.)

HENLE.

G. Totani, *Über das Vorkommen von Cholin in Stierhoden*. Aus wss. Hodenextrakt konnte nach Tannin- und Silberbarytfällung *Cholin* als Phosphorwolframat gefällt und über das HgCl_2 -Salz als PtCl_4 -Verb. identifiziert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 86—87. 31/8. [27/7.] Kyoto. Med. chem. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

Kenro Kondo, *Zur Kenntnis des Essigätherextrakts der Organe und seines Verhaltens bei der Autolyse*. 4. Mitteilung. *Untersuchungen an Nieren und Milz*. In ähnlicher Weise wie für die Leber (vgl. S. 668), suchte Vf. auch für Niere und Milz von Rind u. Pferd festzustellen, ob sie ein Enzym enthalten, das Cholesterinester zu spalten vermag. FNa-Extrakte dieser Organe wurden nach Zusatz einer Cholesterinester-Öl-Ölsäureemulsion 48 Stdn. in der Wärme stehen gelassen, dann untersucht, ob die Menge der acetylierbaren Substanzen bei der Digestion zunahm. Eine solche Zunahme trat auch ein, sie konnte jedoch nicht ohne weiteres als Beweis für eine Spaltung der Cholesterinester betrachtet werden, da in den Nieren- u. Milzextrakten neben Cholesterin noch andere Körper mit OH-Gruppen enthalten sind — vermutlich Oxyfettsäuren — deren Menge beim Stehen in der Wärme zunimmt. (Biochem. Ztschr. 27. 427—35. 3/9. [22/6.] Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.)

RONA.

Kenro Kondo, *Zur Kenntnis des Essigätherextrakts der Organe und seines Verhaltens bei der Autolyse*. 5. Mitteilung. *Versuche mit Blut*. Weder im Blut-

plasma, noch in den roten Blutkörperchen ist ein cholesterinesterspaltendes Enzym nachweisbar. (Biochem. Ztschr. 27. 436—41. 3/9. [22/6.] Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.) RONA.

Wilhelm Spät, *Untersuchungen über die Präcipitationshemmung durch Präcipitoide*. Die Verss. sollten die Frage der Existenz der sogen. freien Receptoren und die Verhältnisse aufklären, die bei den Rkk. zwischen gel. Bakterienbestandteilen (Extrakten) und den homologen Immuneris auftreten. Die mit Cholera und Typhus angestellten Verss. zeigten, daß die durch inaktiviertes Imm- oder n. Serum bewirkte Hemmung der Präcipitation nicht auf eine Bindung zwischen dem inaktiven Serum (Präcipitoid) u. den Bakterienextrakt zurückgeführt werden kann. Es wäre sonst nicht möglich gewesen, nach erfolgter Einw. dieser beiden Reagenzien aufeinander, ein jedes von ihnen von neuem zu anderweitigen Rkk. heranzuziehen. Beide Stoffe erweisen sich aber nach entsprechender Einwirkungsdauer als vollkommen frei. So konnte der Immkörper durch Bakterien entzogen werden, der Extrakt gibt mit dem aktiven Serum eine Präcipitation. (Biochem. Ztschr. 28. 7—15. 10/9. [4/7.] Prag. Hyg. Inst. d. Deutsch. Univ.) PROSKAUER.

Wladislaw Skworzow, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. XI. Mitteilung. Eine vergleichende Untersuchung der stickstoffhaltigen Extraktivstoffe des Kalb- und Rindfleisches*. (10. Mitteilung, KRIMBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 466; C. 1908. II. 81.) N-Bestst. der durch Anwendung entsprechender Fällungsmittel (Methodik vgl. Original) erhaltenen Fraktionen (Ausgangsextrakt I und II, Phosphorwolframniederschlag, Phosphorwolframfiltrat, I und II, Silberbarytniederschlag und -filtrat, Wismutjodid- und Sublimatniederschlag) geben einen Überblick über die *quantitative N-Verteilung zwischen den Extraktivstoffen des W-Extraktes von Kalb- und Rindfleisch*. Der Prozentgehalt des N im wss. Extrakt verschiedener Rindfleisch- und Kalbfleischmuster war ziemlich beständig (0,38—0,42%), die Verteilung des N in den verschiedenen Niederschlägen zeigt jedoch bei den Extrakten der verschiedenen Fleischsorten Unterschiede. Aus den I-Silberbarytniederschlägen des Kalbfleischextraktes wurde *Carnosin* (0,176% des Fleischgewichtes) isoliert. Aus dem II. Silberbarytniederschlag ergab sich für das Kalbfleisch 0,022% *Methylguanidin*, aus den HgCl₂-Verbb. 0,019% *Carnitin*. Aus dem II. Phosphorwolframsäureniederschlag wurde *Kreatin* erhalten. Im Phosphorwolframsäurefiltrat konnten keine *Monoamino-säuren* nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 26—39. 31/8. [11/7.] Moskau. Med. chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Raffaele Paladino, *Zur Kenntnis der Leberpigmente der wirbellosen Seetiere*. Aus den Wirbellosen mit besonderem Leberorgan (Weichtiere, Schaltiere) kann man durch einfaches Zerquetschen der Leber zwei voneinander verschiedene Pigmente erhalten: das wasserlösliche und das chloroform- oder alkohollösliche. Ersteres ist meist reich an Eisen, gibt ein kontinuierliches Spektrum, letzteres enthält kein oder nur Spuren von Eisen und zeigt ein Spektrum mit isolierten Streifen. Beim Octopus vulg. hat das chloroformlösliche Pigment vier charakteristische Absorptionsstreifen. — Bei den Schaltieren hat man dieselben Leberpigmente wie bei den Kopffüßern; sie sind identisch mit denen der Wirbeltiere. (Biochem. Ztschr. 28. 56—59. 10/9. [12/7.] Neapel. Chem. physiol. Inst. d. K. Univ. u. chem. Abt. der zool. Station.)

RONA.

Felix Stern, *Zur Ausscheidung der Ätherschwefelsäure und Glucuronsäure nach Eingabe aromatischer Substanzen*. (Vgl. TOLLENS S. 820.) Beim Kaninchen gaben die indoxylbildende *Orthonitrophenylpropionsäure*, *Indol*, *Phenol* und *Kresol* eine zum Teil beträchtliche Steigerung der Ätherschwefelsäureausscheidung. Bis-

weilen, besonders nach Eingabe von Phenol findet eine reichliche Vermehrung der Glucuronsäurebildung statt. Die im Tagesharn ausgeschiedene Glucuronsäure zeigt beim Kaninchen eine viel erheblichere Inkonzanz als beim Menschen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **68**. 52—68. 31/8. [18/7.] Kiel. Städt. Krankenhaus.) GUGGENHEIM.

W. Sawitsch, *Zur Frage über die Identität des Pepsins und Chymosins*. Das wichtigste Charakteristikum für das *Chymosin* ist das für seine Wrkg. streng gültige Labgesetz. Bei 38° erwirbt das Chymosin Eigenschaften (Empfindlichkeit gegen Alkaliwrkg., größere Beschleunigung durch CaCl₂), die es dem Parachymosin BANGS nahebringen. Bei Hinzufügung genügender Menge CaCl₂ und passender Säuremenge (0,1‰) zeigt sich das Labgesetz wieder gültig. Das Verf. HAMMARSTENS (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 18; C. **1908**. II. 428) zur Isolierung des Pepsins von Chymosin gründet sich demnach nicht auf die Vernichtung des Chymosins, sondern auf die Veränderung der Fermenteigenschaften, infolgedessen man bei den gewöhnlichen Proben eine bloß scheinbare Vernichtung der Labwrkg. beobachtet. — Die Fermentlsgg. verschiedener Tiere besitzen infolge der verschiedenen Natur des Mediums, in dem sie sich befinden, verschiedene Eigenschaften. So ist die Temp., bei der das Labgesetz gültig ist, für die verschiedenen Tiere verschieden. Der Einfluß der Temp. ist bedingt durch ihre Wrkg. auf die Rk. der Milch, die bei Erhöhung der Temp. mehr für das Labferment schädliche H-Ionen enthält. Die Temp., bei der das Labgesetz auftritt, ist demnach ein Indicator der Empfindlichkeit des Ferments gegenüber den Alkalien. — Wählt man ein passendes Medium, so kann man die Fermente der verschiedenen Tiere dahin bringen, daß sie gleichmäßig wirken. Z. B. entfalten der Magensaft des Hundes und des Ziegenbockes bei ca. 0,16‰ Säuregehalt eine gleichartige Wrkg. Vf. hält es für möglich, daß die Mannigfaltigkeit der Eigenschaften der verschiedenen Fermentlsgg. von den verschiedenen Verb. eines und desselben Pepsins mit verschiedenen Substanzen, vielleicht mit Eiweiß, abhängt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **68**. 12—25. 31/8. 1910. [1/7. u. 18/11.* 1908.] Petersburg. Physiol. Lab. der Kais. militärmed. Akademie.)

GUGGENHEIM.

Goichi Hirata, *Über die Mengenverhältnisse der Diastase in den einzelnen Organen verschiedener Tierarten*. Es konnte festgestellt werden, daß den relativ höchsten Gehalt an *Diastasen* in ihren Organen aufzuweisen haben Meerschweinchen u. Hund, dann folgen Huhn, Kaninchen, Katze, Fisch, Frosch, endlich der Mensch. Was die einzelnen Organe anbetrifft, so ergibt sich, daß bei allen Tierarten die absoluten Diastasemengen am höchsten sind im Pankreas, dann folgen Muskeln, Leber, Nieren und Milz. Zwischen dem Diastasegehalt der Organe wie den des Blutes und der Art der Ernährung besteht keinerlei Zusammenhang, nur das Pankreas der mit Brot und Hafer gefütterten Ratten wies gegenüber dem Pankreas der mit Fleisch oder Speck gefütterten Ratten einen ganz enorm gesteigerten Wert an Diastase auf. (Biochem. Ztschr. **27**. 385—96. 3/9. [19/6.] Berlin. Exper. biolog. Abt. des pathol. Inst. der Univ.)

RONA.

Goichi Hirata, *Über die Beziehungen zwischen dem Antitrypsingehalt des Blutes und dem des Urins*. Unter dem Einfluß der experimentellen Nephritis beim Kaninchen, steigt, sobald dieselbe einen größeren Umfang angenommen hat, der Antitrypsingehalt des Blutes sowohl wie der des Urins erheblich gegen die Norm. (Biochem. Ztschr. **27**. 397—404. 3/9. [19/6.] Berlin. Exper. biol. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Leonor Michaelis und **Heinrich Davidsohn**, *Die isoelektrische Konstante des Pepsins*. Als isoelektrische Konstante (d. i. diejenige H⁺-Konzentration, bei

dem positive und negative Ionen des betreffenden Körpers an Menge einander gleich sind, u. die Summe beider Ionen ein Minimum darstellt) des Pepsins wurde durch Überführungsverss. $5,5 \cdot 10^{-3}$ gefunden, demnach ist die relative Aciditätskonstante $5 \cdot 10^{+9}$. Ist $[H^+]$ merklich größer als die isoelektrische Konstante (J), so ist das Pepsin eindeutig kathodisch, ist es kleiner, so ist es anodisch. Bei stärkerer Überschreitung von J ist die Wanderung infolge B. von undissoziiertem Pepsiniumchlorids doppelsinnig. — Die Verss. zeigen aufs neue, daß die proteolytische Wrkg. des Pepsins nur dann eintritt, wenn es positive Ionen enthält, und zwar entspricht das Optimum der proteolytischen Wrkg. dem Maximum an positiven Pepsinonen (bei $[H^+] = 1,5 \cdot 10^{-2}$). (Biochem. Ztschr. 28. 1—6. 10/9. [4/7.] Berlin. Biol. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Goichi Hirata, *Beitrag zum Verhalten der Diastase im Blut und im Urin beim Kaninchen*. Die Verss. zeigten, daß bei (künstlicher) Nephritis der Kaninchen eine Abnahme der Diastasemenge im Urin auftritt. Gleichzeitig, wohl als sekundäres Symptom, ist eine Vermehrung der Diastase im Blut zu beobachten. (Biochem. Ztschr. 28. 23—28. 10/9. [6/7.]) RONA.

Filippo Bottazzi und Noè Scalinci, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse. XIII. Einfluß verschiedener Salze in verdünnter Lösung auf die Wasseraufnahme der Linse*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 423; C. 1910. I. 752.) Es werden Kalium-, Natrium-, Magnesium- u. Calciumchloride, -nitrate, -acetate, -tartrate untersucht; die Konzentrationen liegen zwischen $\frac{1}{5}$ - u. $\frac{1}{200}$ -n. Neutralsalze, in kleiner oder großer Menge, drücken die Wasseraufnahme der gesunden Linse, verglichen mit der in reinem W., deutlich herunter. In verd. Lsgg. steigt der hindernde Einfluß der Ionen nach folgender Reihe: $K < Na < Ca < Mg$; bei den Anionen ist die Wrkg. zu verschiedenen Zeiten verschieden: nach 24 Stdn. ist die Reihenfolge: Acetat $<$ Tartrat $<$ Sulfat $<$ Nitrat $<$ Chlorid. In den $\frac{1}{5}$ -n. Lsgg. ist die Reihenfolge anders: nach 3 Stdn.: $Ca < Na < Mg < K$, nach 24 Stdn.: $Na < K < Mg < Ca$, die der Anionen nach 3 Stdn.: $Cl <$ Tartrat $<$ $SO_4 <$ $NO_3 <$ Acetat, nach 24 Stdn.: $Cl <$ $SO_4 <$ Tartrat $<$ $NO_3 <$ Acetat. Im einzelnen beobachten die Vff. noch manche sonderbare Unregelmäßigkeit. Die zweiwertigen Kationen drücken die Wasseraufnahme mehr herab als die einwertigen, während die Anionen Unregelmäßigkeiten aufweisen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 162—69. [21/8.*] Neapel. Lab. f. experim. Physiologie d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. V. Hill, *Eine neue mathematische Behandlung der Veränderungen der Ionenkonzentration beim Muskel und Nerven unter der Wirkung der elektrischen Ströme mit einer ihre Reizwirkung betreffenden Theorie*. NERNSTS physikalische Theorie der elektrischen Erregung lebender Gewebe (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 3; C. 1908. I. 586), sowie deren Modifikation von LAPIQUE (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 871; C. 1910. I. 552) erhält in der vorliegenden Arbeit eine weniger beschränkte Form. Die Annahme, daß die Membranen, an welchen bei Stromschluß reizverregende Ionen mit entgegengesetzten Zeichen konzentriert werden, unendlich weit voneinander entfernt sind, wird verworfen, und in die Gleichungen eine Konstante eingeführt, welche die Entfernung zwischen den Membranen repräsentiert. Das Resultat dieser Neueinführung ist, wie Vf. durch Berechnung der Experimente verschiedener Beobachter zeigt, eine allgemeine Anwendbarkeit der ursprünglichen NERNSTSchen Hypothese zur quantitativen Berechnung der Reizungsphänomene konstanter Ströme verschiedener Dauer. (Journ. of Physiol. 40. 190—224. 11/5. Cambridge. Trinity College.) GUGGENHEIM.

Keith Lucas, *Eine Analyse der Veränderungen und Unterschiede beim Erregungsprozeß der Nerven und Muskeln, gegründet auf der physikalischen Erregungstheorie.* Bei Anwendung der HILL'schen Gleichung (vgl. das Ref. auf S. 1315) auf verschiedene Reizphänomene zeigt sich der für verschiedene Gewebe charakteristische Zeitfaktor der elektrischen Erregung bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit der in Betracht kommenden Ionen. Diese Geschwindigkeit wiederum ist bedingt durch die Diffusionskonstante der in Betracht kommenden Ionen und die von HILL postulierte Entfernung zwischen den Membranen. Verschieden erregbare Gewebe besitzen eine weitgehende Divergenz der Diffusionsgeschwindigkeit, deren ungewöhnliche Größe wahrscheinlich durch den Umstand bedingt ist, daß die durch die Erregungsströme konz. Ionen die Diffusionsgeschwindigkeiten in viel weiteren Grenzen verändern können als gewöhnliche Ionen. Die Analyse der durch Entfernung des Ca aus der Badeflüssigkeit bewirkten Reizbarkeitsveränderung des Muskels zeigt, daß die Entfernung des Ca das Vermögen zur Konzentration der Ionen durch eine Verlangsamung ihrer Diffusion bedeutend erhöht. (Journ. of Physiol. 40. 225—49. 11/5. Cambridge. Trinity College.) GUGGENHEIM.

A. Krontowski, *Zur Morphologie der lipoiden Substanzen autolyzierter und fettig degenerierter Organe.* Unter Hinweis auf das Original kann hier von den Ergebnissen mitgeteilt werden, daß die morphologischen Zellveränderungen bei der antiseptischen *Autolyse* bedeutend langsamer verlaufen als bei der aseptischen, und bei derselben in der Regel kein Austritt des Kerninhaltes im Zellprotoplasma stattfindet, was so charakteristisch für die aseptische Autolyse ist. (Ztschr. f. Biologie 54. 479—526. 30/9. Kiew. Lab. d. allgem. Pathologie d. St. Wladimir-Univ.) RONA.

Jacques Loeb, *Über die Hemmung der zerstörenden Wirkung neutraler Salzlösungen auf das befruchtete Ei mittels Cyankalium.* Die Verss. zeigen, daß die giftige Wrkg. isotonischer, neutraler Lsgg. von NaCl, KCl, LiCl, RbCl, CsCl auf das befruchtete Seeigellei durch Zusatz einer Spur von KCN gehemmt wird. Dieses Resultat läßt sich unter der Annahme verstehen, daß nur der hydrolytisch dissoziierte Teil eines Salzes mit der Zelle in Aktion tritt. Die Hydroxyde der einwertigen Metalle bilden mit einem oder mit mehreren sauren Bestandteilen der Zelle Salze, und es sind vermutlich diese Salze oder ihre Anionen, die der Oxydation verfallen. Es bilden sich bei der Oxydation einerseits cytolytisch wirkende Stoffe, die, wenn sie nicht durch zweiwertige Metallionen, wie Ca oder Mg, gefällt werden, die Zelle zerstören; andererseits bilden sich Stoffe, die sich mit K verbinden müssen, um unschädlich zu werden. (Biochem. Ztschr. 27. 304—10. 19/8. [14/6.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

T. G. Brodie und H. Vogt, *Der Gaswechsel des Dünndarmes. I. Teil. Der Gasaustausch während der Absorption von Wasser und verdünnten Salzlösungen.* (Vgl. Zentralblatt f. Physiol. 23. 324; C. 1910. I. 670.) Zu den l. c. allgemein skizzierten Befunden sind folgende Zahlen nachzutragen. Im Ruhezustand: O-Aufnahme 0,0056—0,0313 cem per g pro Minute, CO₂-Abgabe 0,0089—0,0321 cem per g pro Minute, Respirationsquotient 1,11, Zirkulationsgeschwindigkeit 0,169—0,503 cem per g pro Minute. Bei Tätigkeit: O-Aufnahme 131% des Ruhewertes, CO₂-Abgabe 94%, Zirkulationsgeschwindigkeit 139% des Ruhewertes. Die O-Aufnahme und CO₂-Abgabe der Dünndarmepithelzellen sind höher als beim gesamten Dünndarm. (Journ. of Physiol. 40. 135—72. 11/5. London. Physiol. Lab. of the London School of Med. for Women and of the Royal Veterinary Coll.) GUGGENHEIM.

T. G. Brodie, W. C. Cullis und W. D. Halliburton, *Der Gaswechsel des Dünndarmes. II. Teil. Der Gasaustausch während der Absorption von Wittes*

Pepton. Die Injektion der Peptonlg. bewirkte eine Steigerung der O-Aufnahme auf 160%, der CO₂-Abgabe auf 153%, der Zirkulation auf 166%, der entsprechenden Ruhewerte. Aus der Peptonlg. wurden 7—10 mg N mit durchschnittlich 1 cem Fl. pro Minute absorbiert. Während des Absorptionsprozesses erfolgte eine Konzentrierung des N-Gehaltes der Durchströmungsflüssigkeit. (Journ. of Physiol. **40**. 173—89. 11/5. London. Physiol. Lab. of the London School of Med. for Women, of the Royal Veterinary Coll., and of Kings Coll.) GUGGENHEIM.

A. J. Ewins und P. P. Laidlaw, *Die angebliche Bildung von Adrenalin aus Tyrosin.* Die von HALLE (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 276; C. **1906**. II. 140) vermutete fermentative B. von Adrenalin aus Tyrosin in der Nebenniere konnte nicht bestätigt werden, indem weder Tyrosin, noch das bei der postulierten Umwandlung in Betracht kommende *p*-Oxyphenyläthylamin und Dioxyphenyläthylamin bei der Digestion mit Nebennierenbrei eine Zunahme der anfangs vorhandenen blutdrucksteigernden Wrkg. verursachte. (Journ. of Physiol. **40**. 275—78. 11/5. WELLCOMES Physiol. Unters. Lab.) GUGGENHEIM.

H. Jastrowitz, *Über Oxalsäurebildung im Organismus.* Nach den angestellten Verss. kann die Oxalsäure verschiedenster Herkunft sein, speziell können Harnsäure, die Aminocarbonsäuren, sowie auch Kohlenhydrate Oxalsäure liefern. — Im intermediären Stoffwechsel findet, wie Digestionsverss. zeigen, eine Oxalsäurebildung vorwiegend in Milz, wahrscheinlich auch in Leber und Muskeln (mindestens bei Hunden) statt. — Bei Anomalien des Nucleinstoffwechsels (Gicht, Leukämie) läßt sich meist nur selten eine Oxalsäurebildung nachweisen; auch beim Diabetes scheint eine vermehrte Oxalsäureausscheidung unter Umständen vorzukommen, was auf eine mangelhafte Oxydation der Kohlenhydrate zu beziehen sein dürfte. (Biochem. Ztschr. **28**. 34—47. 10/9. [8/7.] Halle a. S. Mediz. Poliklinik d. Univ.) RONA.

Giovanni Piantoni, *Physiologische Wirkung des Nitrodimethylins in Gegenüberstellung zur Nitroglycerinwirkung.* Das Nitrodimethylin, (CH₃O)·CH₂·CH(ONO₂)·CH₂(OCH₃), hat eine dem Nitroglycerin analoge Wrkg., es vermindert wie dieses das Oxydationsvermögen des Blutes, beschleunigt anfänglich die Respiration und hemmt sie nachher, es setzt den Blutdruck herab, erweitert die Gefäße, vermehrt den Puls. Während aber das Nitroglycerin neben der paralyisierenden Wrkg. konvulsiv wirkt, ist das Nitrodimethylin ein bloßes Paralyticum, ohne Wrkg. auf das Herz, nicht explosiv u. besser dosierbar. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 495 bis 504. 1/6. Rom. Physiol. Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Rost und Fritz Jürss, *Über die Wirkungen der schwefligen Säure auf das überlebende Warmblüterherz.* Zu den vorliegenden Verss. wurden neben dem neutralen Natriumsulfit die Natriumsalze der formaldehyd-, acetaldehyd-, benzaldehyd-, arabinose- und glucoseschwefligen S. verwendet. Auch auf das isolierte Warmblüterherz wirken diese Verb. nach Maßgabe der Abspaltung von H₂SO₃. Um die wirksame Dosis zu einer für das Herz letalen zu steigern, sind große Mengen der Verb. der SO₂ und hohe Konzentrationen ihrer Lsgg. erforderlich. Untereinander unterscheiden sich die untersuchten Verb. der SO₂ nur durch die Schnelligkeit der Wrkg., die entsprechend dem Grade ihres Komplexzerfalles verläuft. Sie lassen sich hinsichtlich der Stärke der Wrkgg. etwa in eine Reihe einordnen, an deren Anfang das formaldehydschweflige Natrium als das schwächstwirkende zu stehen kommt, an das sich die Acet- und Benzaldehydverb. anschließt, etwa in der Mitte steht das neutrale Natriumsulfit, es folgt die arabinose- u. endlich das glucoseschweflige Natrium, das als das stärkstwirkende Präparat die Reihe

schließt. Die Eigenart der Verbb. der H_2SO_3 in freier und gebundener Form, bei Berührung mit Geweben und Fl. des Organismus rasch in das pharmakologisch indifferente Oxydationsprod. überzugehen, hat sich auch bei den vorliegenden Verss. am isolierten Kaninchenherzen dartun lassen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 34. 377 bis 390. September. Berlin.) PROSKAUER.

Ernst Mayerhofer und Ernst Stein, *Über den Einfluß von Zucker auf die Permeabilität tierischer Darmmembranen*. Die Verss. zeigen, daß ein dextrosehaltiges, wss. Milieu die Permeabilität tierischer Darmmembranen (für $NaCl$, NH_4Cl) sehr stark erhöht. (Biochem. Ztschr. 27. 376—84. 3/9. [15/6.] Wien. Kinderabt. des Franz Joseph-Spitals u. Serotherapie. Inst.) RONA.

G. Quagliariello, *Über die Imbibition der Darmschleimhaut mit $NaCl$ - und Na_2SO_4 -Lösungen verschiedener Konzentrationen*. Die Verss. zeigen, daß das Na_2SO_4 bis zu einer gewissen Konzentration (ca. 0,5-n.) eine weniger intensive herabdrückende Wrkg. auf die Imbibition der Darmmucosa ausübt als das $NaCl$. Jenseits dieser Konzentration wird seine Wrkg. viel größer als die des Chlorids, so daß es möglich ist, mit dem Sulfat einen Wasserverlust von seiten des Darmes zu erhalten, der mit dem $NaCl$ nie eintritt. (Biochem. Ztschr. 27. 516—30. 3/9. [4/7.] Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Ferdinand Blumenthal, *Atoxyl*. 4. Mitteilung. Vf. berichtet über die Wrkg. einer Anzahl Kombinationsprodd. des *Atoxyls* auf Kaninchen (untersucht wurden p-jodphenylarsinsaures Na, Hg und Ag, p-aminojodphenylarsinsaures Na, Hg und Ag, p-aminodibromphenylarsinsaures Natrium) und weist auf die Kombination der aromatischen Arsenkörper, wie sie im *Atoxyl* vorliegen, mit Hg, bzw. Jod für die Syphilisbehandlung hin. (Biochem. Ztschr. 28. 91—96. 10/9. [6/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

Lafayette B. Mendel und Alice F. Blood, *Einige Besonderheiten der proteolytischen Wirkung von Papain*. An der Sonne getrockneter, pulverisierter Latex von *Carica papaya* wurde mit der 100-fachen Menge einer 1%ig. $NaCl$ -Lsg. behandelt, welche die Hauptmenge des Pulvers löste; durch Filtrieren der Fl. wurde eine klare Lsg. von *Papain* erhalten. Ließ man diese Lsg. in Ggw. eines der gebräuchlichen Antiseptica auf WITESches Pepton einwirken, so erfolgte nur langsam Verdauung; die Hydrolyse verlief aber sehr rasch, wenn dem Gemisch *Cyanwasserstoff* zugesetzt wurde. Die beschleunigende Wrkg. des HCN auf die Proteolyse durch *Papain* zeigte sich auch bei der Verdauung von rohem oder koaguliertem Hühnereiweiß, Fibrin, Edestin u. Exealsin; sie äußerte sich in dem Auftreten von Tryptophan, Leucin und Tyrosin, in dem Auftreten von Prodd., die durch h. Trichloressigsäure nicht mehr ausgefällt werden, und in einer außerordentlich raschen Umwandlung unlöslicher Proteinkörper in lösliche. Auch die Gerinnung von Milch und die Verflüssigung von Gelatine unter der Einw. von *Papain* wurde durch HCN beschleunigt.

Um festzustellen, ob die Beschleunigung der durch *Papain* bewirkten Proteolyse durch HCN auf einer besonders günstigen Konzentration von H-Ionen beruht, versuchte man, HCN durch Borsäure und durch H_2S , zwei SS. von annähernd der gleichen Stärke wie HCN , zu ersetzen. Borsäure zeigte keinerlei günstigen Einfluß auf die Proteolyse, H_2S einen wesentlich geringeren als HCN . Weitere Verss. ergaben, daß die Wirksamkeit des HCN auch nicht auf einer Zerstörung einer im *Papain* oder im Substrat enthaltenen, die Proteolyse hindernden Substanz beruhen kann; weiter ließ sich zeigen, daß eine chemische Veränderung des Substrats unter

der Einw. von HCN nicht eintritt, und daß auch keine Aktivierung eines Papainzymogens erfolgt. Vorläufig läßt sich das Verhalten des HCN nur mit dem der sogen. Koenzyme vergleichen.

Wurden Gemische von Papain u. Hühnereiweiß zum Sd. erhitzt, so trat außerordentlich rasch Verdauung ein; bei 80° wurden auch Excelsin und Edestin durch Papain sehr rasch verdaut. Setzte man HCN zu, so ging die Verdauung bei 80° bis zur B. von Aminosäuren. — Eine durch die Ggw. von Hühnereiweiß bedingte Schädigung des Papains beim Stehen mit unkoaguliertem Hühnereiweiß wurde nicht beobachtet. — Frischer Latex von *Carica papaya* verhielt sich ebenso wie das getrocknete Material. — Durch Extrakte von *Ascaris*, die bekanntlich ausgeprägte antiseptische u. antitryptische Wrkgg. haben, wurde die Proteolyse unter Einw. von Papain nicht beeinträchtigt. (Journ. of Biol. Chem. 8. 177—213. Sept. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

G. Totani, *Über das Verhalten der Phenyllessigsäure im Organismus des Huhnes*. An Hühner verabreichte Phenyllessigsäure wird im Harn als *Phenacetornithursäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(NHCO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)CO_2H$, ausgeschieden. Die Isolierung aus dem Harn erfolgte durch Extraktion mit A. u. Extraktion des Alkoholrückstandes mit Ä. Aus der äth. Lsg. scheidet sich die Phenacetornithursäure in Blättchen ab. F. 139—139,5°, wl. in W. und Ä., ll. in A., ll. in verd. Alkalien. Die alkoh. Lsg. ist rechtsdrehend. Ca-Salz, $C_{21}H_{23}N_2O_4$. Prismen. Bei der Hydrolyse entsteht Phenyllessigsäure und Ornithin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 75 bis 78. 31/8. [27/7.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

I. Yoshikawa, *Über das Verhalten der Benzoesäure im Organismus des Huhnes bei gleichzeitiger Glykokollzufuhr*. Aus den Verss. geht hervor, daß der Hühnerorganismus nicht imstande ist, die Synthese der Hippursäure aus gefütterter Benzoesäure und Glykokoll auszuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 79—82. 31/8. [27/7.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. Totani und Z. Hoshiai, *Über das Verhalten des Pyridins im Organismus der Ziege und des Schweines*. Beide Tiere schieden verfüttertes Pyridinacetat als Methylpyridin (vgl. HOSHIAI, Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 118; C. 1909. II. 1578) aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 83—84. 31/8. [27/7.] Kyoto. Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Friedmann und C. Maase, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper*. XII. Mitteilung. *Über eine neue Bildungsweise der β -Oxybuttersäure im Tierkörper*. (X. u. XI. vgl. S. 1073 u. 1074.) Die von EMBDEN u. MICHAUD beim Digerieren von *Acetessigsäure* mit Organbrei beobachtete Abnahme dieser Substanz könnte auf die Entstehung von l- β -Oxybuttersäure durch asymmetrische Reduktion der *Acetessigsäure* zurückgeführt werden. Diese Vermutung konnten Vff. sowohl in Durchströmungsverss. (an der Leber) wie auch in Digestionsverss. bestätigen. Die Substanz, die den erwähnten Übergang vermittelt, weist in ihren Eigenschaften erhebliche Analogien zu dem Verhalten der Fermente auf: sie wird durch längeres Liegen wie durch Erwärmen auf 56° zerstört, durch Antiseptica in ihrer Wirkung beeinträchtigt. Vff. nennen sie *Ketoreduktase*. Die Größe der Reduktion der *Acetessigsäure* in den Durchströmungsverss. (62,6%, bzw. 42,5%) spricht dafür, daß ein wesentlicher Teil des Abbaues der *Acetessigsäure* über die Zwischenstufe der β -Oxybuttersäure erfolgt. Andererseits wird β -Oxybuttersäure durch die überlebende Leber zu *Acetessigsäure* oxydiert; die Bedingungen für die Reduktion der

Acetessigsäure scheinen aber günstiger zu liegen. (Biochem. Ztschr. 27. 474—90. 3/9. [25/6.] Berlin. Lab. d. I. med. Univ.-Klinik.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Lang, *Über die Einwirkung der Pankreasdiastase auf Stärkearten verschiedener Herkunft.* Die Wrkg. des diastatischen Fermentes der Pankreasdrüse (Extrakt, Preßsaft) auf verschiedene Stärkearten (Reis-, Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Hafer- und l. Stärke) wurde mit der Jodrk. und durch Best. der gebildeten Endprodd. (Maltose + Dextrose) verfolgt. Urteilt man nach dem Ausfall der Jodrk., so werden Hafer- u. Reisstärke am schwersten von der Diastase angegriffen, dann folgt die Weizenstärke, die Mais- und die l. Stärke. Zwischen letztere beiden ist die Kartoffelstärke zu reihen, welche nicht direkt untersucht werden konnte, da von ihr keine vergleichbare, genügend stark konz. Lsg. (0,2—4⁰/₁₀₀) hergestellt werden konnte. — Während bei den anderen Stärkearten in verd. Lsgg. bei genügend langer Fermentwrkg. das Maltosestadium ein vorübergehendes ist, und nur Traubenzucker aufgefunden wird, erscheint bei der Haferstärke auch in verd. Lsgg. und bei langdauernder Fermentwrkg. als Endprod. vorwiegend *Maltose*. Bestimmt man Maltose und Traubenzucker nebeneinander (durch Berechnung aus den Polarisations- und Titrationswerten), so zeigt sich für die untersuchten Stärkearten die Schnelligkeit der Umwandlung zu l. einfachen Kohlenhydraten indirekt proportional der im Verhältnis zur Maltosemenge gebildeten Traubenzuckermenge, und zwar resultiert für die Umwandlungsgeschwindigkeit folgende aufsteigende Reihe: Kartoffel-, l., Mais-, Weizen-, Haferstärke. Die Reisstärke konnte nicht mit Sicherheit eingeordnet werden. Für die Diätetik der Darmerkrankungen wären nicht die mittels der Jodrk. verfolgbaren Zwischenkörper, sondern die Mengen der Endprodd. in Betracht zu ziehen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 279—307. 29/7. Berlin. 2. Med. Klinik.)
GUGGENHEIM.

Arthur W. Dox, *Verhalten von Schimmel gegen stereoisomere ungesättigte zwibasische Säuren.* Lsgg., die 0,1% KH_2PO_4 , 0,05% MgSO_4 , 0,1% NaNO_3 u. außerdem je $\frac{1}{5}$ Mol. des sauren NH_4 -Salzes der Fumar-, Malein-, Mesacon-, Citracon- u. Itaconsäure enthielten, wurden in sterilen Glasgefäßen mit Sporen verschiedener Penicillium- und Aspergillusarten inokuliert; nachdem die Gefäße 3 Wochen lang im Thermostat einer Temp. von 20° ausgesetzt gewesen waren, prüfte man, ob Wachstum stattgefunden hatte. Nur Fumarsäure zeigte die Fähigkeit, als C-Quelle für Schimmel zu dienen; Malein- und Itaconsäure ermöglichten in einigen Fällen ein spärliches Wachstum; Mesacon- u. Citraconsäure wurden überhaupt nicht verwertet. (Journ. of Biol. Chem. 8. 265—67. Sept. Storrs Agricultural Experiment Station.)
HENLE.

H. Will und Hans Leberle, *Beiträge zur Gattung Mycoderma.* (Vgl. S. 486.) Die Unterss. wurden an 4 Mycodermaformen angestellt, welche aus Bieren verschiedener Gegend isoliert waren. Nach Schilderung der allgemeinen u. speziellen Morphologie der Zellen, der Wachstumserscheinungen auf verschiedenen flüssigen und festen Nährboden wurde das Verhalten gegen verschiedene Zuckerarten untersucht. Die Arten der Gattung Mycoderma, in der hier abgesteckten Begrenzung sind nicht imstande Dextrose, Levulose, Galaktose, Saccharose, Maltose, Milchezucker, gehopfte Bierwürze zu vergären und in A . und CO_2 zu zerlegen. Treten Spuren von A . auf, so sind diese nur als ein Zwischenprod. im Stoffwechsel zu betrachten. Die Arten der Mycodermagattung assimilieren gewisse Zucker, aber

nicht gleichmäßig, womit meist eine geringe Erhöhung des Säuregehaltes verbunden ist. — Die *Oxydation* von A. zu S. durch die untersuchten Mycodermiformen geht unter sehr üppigem Wachstum vor sich; ist der A. völlig verbraucht, so greifen die Mikroorganismen die gebildete S. an und verzehren sie bis auf Spuren. Äußerlich ist dieses Moment durch das Durchfallen der Kahlhaut gekennzeichnet. Hinsichtlich des Oxydationsvermögens machen sich sowohl bei der A.- als auch bei der S.-Oxydation merkbare Unterschiede bei den 4 Formen geltend. Von organischen SS. werden Citronen- und Weinsäure so gut wie nicht assimiliert, am stärksten wird die *Essigsäure* assimiliert, dann folgt *Bernsteinsäure*, *Äpfelsäure* und *Milchsäure*. Ein Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und ihrer Abbaufähigkeit durch Mycoderma ist nicht zu erkennen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 28. 1—37. 3/9. Weihenstephan. Kgl. Akad. f. Landw. u. Brauerei.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Paechtner, *Über den Einfluß von Glas- und Tongefäßen auf die Beschaffenheit des darin aufbewahrten Mineralwassers*. Der Vorzug, den Steinzeugkrüge gegenüber Glasflaschen in bezug auf Schutz ihres Inhaltes gegen Erwärmung zu besitzen scheinen, wird im wesentlichen dadurch vorgetäuscht, daß die Krüge mehr Inhalt haben und wesentlich schwerer sind, als die Flaschen, daher auch mehr Wärme bei der Temperaturerhöhung aufnehmen müssen. Sonstige Vorzüge der Krüge, welche die Nachteile der größeren Schwere derselben u. der Schwierigkeit ihrer sicheren Reinigung aufwiegen könnten, z. B. besserer Schutz gegen CO₂-Verluste, wurden nicht gefunden. Im speziellen besteht kein Unterschied im Verhalten beider Gefäße gegenüber radioaktiver Substanzen. (Ztschr. f. Balneolog. Klimatolog. u. Kurorthygy. 3. 263—68. 15/8. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. K. Landw. Hochschule.)

PROSKAUER.

Loock, *Bedeutung des Säuregrades bei der Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln*. Der Säuregrad ist ein Mittel, das zahlenmäßig und im Gegensatz zur Sinnenprüfung rein objektiv Auskunft über Spaltungs- u. Zersetzungs Vorgänge gibt und unter Umständen wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung der Verdorbenheit eines Fettes liefert. Die Bewertung des Säuregrades hinsichtlich seiner Eignung hierfür bei Butter, Schweinefett, Wurstwaren sowie Pflanzenfetten und -ölen wird eingehend dargelegt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 330—36. 15/9. [3/9.] Düsseldorf.)

RÜHLE.

L. Frank, *Über den Einfluß kalkarmen Futters auf den Kalkgehalt der Kuhmilch*. Der Kalkgehalt der Milch von Kühen, die mit kalkarmem Futter (Gras und Heu von Rieselgütern) gefüttert worden waren, erwies sich als durchaus n.; Beigabe von Schlammkreide zu kalkarmem Futter führte offenbar keine wesentliche Erhöhung des Kalkgehaltes herbei. (Chem.-Ztg. 34. 978—79. 17/9. Berlin. Chem. Abt. d. Unters.-Amtes d. Stadt.)

RÜHLE.

Adolph Kreikenbaum, *Kennzahlen von chinesischem Holzöl*. Das chinesische Holzöl des Handels ist, wie die Unters. des Vf. an Durchschnittsproben von zehn Schiffsladungen zeigen, ein ziemlich einheitliches Prod., dessen Kennzahlen nur in engen Grenzen schwanken. Gefunden wurden folgende Zahlen: D.^{15,5}_{15,5} 0,941 (pyknometrische Best.; in Berührung mit Luft wird das Öl spez. schwerer); SZ. 1,7 bis 7,1 (im Mittel 4,4); VZ. im Mittel 190,9; Jodzahl nach HÜBL (bei 6—7-stdg.

Einw. der Jodlsg.) im Mittel 170,4. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 205—8. Mai. [11/3.] Cleveland, O. The Glidden Varnish Co. Chemical Lab.) HELLE.

Franz Schneider, *Ergebnisse des Weinjahres 1909 im Versuchsweingarten der K. K. höheren Lehranstalt für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg*. Vf. berichtet über das Wachstum der Versuchsreben im Jahre 1909, über die Unters. der Moste von 31 Rebsorten, das Verhalten der Moste bei der Gärung und hinsichtlich des Säurerückganges und schließlich über die chemische Zus. von 18 Weinen von 1909 (im Februar 1910 untersucht). Einzelheiten s. Original. (Allg. Wein-Ztg. 1910. Nr. 28 u. 29. 14. u. 21/7. Klosterneuburg. Chem. Versuchs- u. Hefereinzuchtlab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau. Sep. v. Vf.) MACH.

Loock, *Zur Frage der Medizinalweine*. Es werden zunächst die für die Bezeichnung Tokayer in Österreich-Ungarn und Deutschland in Frage kommenden gesetzlichen Bestst. erörtert, einige Analysen unzweifelhaft echter Tokayerweine angegeben und dann die ungesunden Verhältnisse berührt, die zurzeit im Handel mit Medizinalweinen bestehen, und die es im Hinblick auf den redlichen Verkehr geboten erscheinen lassen, die Bezeichnung „Medizinal“ überhaupt fallen zu lassen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 336—41. 15/9. [5/9.] Düsseldorf.) RÜHLE.

H. A. Edson, *Der Einfluß von Mikroorganismen auf die Beschaffenheit von Ahornsirup*. Der beim Anschneiden von Ahornbäumen abgesonderte Saft hat, je nachdem die Jahreszeit vorgeschritten ist, verschiedenes Aussehen und verschiedene Eigenschaften; der zuerst gewonnene ist klar und durchsichtig und hat angenehm süßen Geruch, wenn aber die Tage wärmer werden, und die Kälte in den Nächten nicht mehr so groß und nicht mehr häufig ist, wird er oft trübe u. mißfarbig und riecht dann unangenehm. Obwohl dieser Saft frei von Säure ist, wird er im Volksmunde dennoch als sauer bezeichnet, und die Zuckerfabrikanten unterscheiden verschiedene Arten dieses schlechten Saftes, der natürlich auch geringwertigen Zucker liefert. Vf. vermutete, daß die Veränderung des Saftes auf Bakterienwrkg. zurückzuführen sei, und es gelang ihm, das dadurch zu beweisen, daß gute Säfte durch Impfung mit aus veränderten Säften gewonnenen Reinkulturen die Eigenschaften schlechter annahmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 325—27. Juli. [23/4.] Burlington, Vt. University of Vermont.) HELLE.

W. H. Kendell, *Mikroskopische Untersuchung von Zubereitungen aus Cerealien*. Die Ergebnisse der mikroskopischen Unters. des Zustandes der Stärkekörner (unverändert, mehr oder weniger gequollen und deformiert oder völlig aufgelöst) und des Zellgewebes verschiedener, aus Weizen, Mais, Hafer, Reis u. Gerste bereiteter und als „breakfast foods“ bezeichneter Nahrungsmittel werden, übersichtlich zusammengestellt, angegeben. (The Midland Druggist and Pharmaceutical Review 44. 419—22. Aug.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Gaubert, *Die weichen Krystalle und das Maß ihrer Brechungsindices*. Bienenwachs, Wallrat, Áthal, Paraffin, Ozokerit, Hatchettin und viele andere organische Körper sind nicht amorph, sondern bilden Krystalle, welche durch Lösungsmittel isoliert oder durch Erstarrenlassen einer dünnen Schicht auf einer Glasplatte gezeigt werden können und mit den fl. Krystallen LEHMANN'S große Ähnlichkeit haben. Die meisten dieser Substanzen bilden sehr gestreckte rhombische Formen,

können durch Druck miteinander verschmelzen u. die gleiche optische Orientierung annehmen, was sich namentlich bei Vers. nahe F. leicht zeigen läßt. Bei einer dünnen auf den Objektträger gestrichenen Schicht erweisen sich nämlich im konvergenter Licht einzelne Partien isotrop und senkrecht zu einer optisch positiven Achse angeordnet, andere sind doppeltbrechend und zeigen bisweilen zwei mehr oder weniger von einer positiven Bisektrix entfernte, optische Achsen. Das Gleiche wird erzielt, wenn man Wachs, Paraffin, Äthyl, Ozokerit etc. zwischen zwei Objektträgern drückt und einen derselben etwas dreht. Vom Lecithin hat LEHMANN bereits nachgewiesen, daß sich die Moleküle leicht senkrecht zu einer Glasplatte anordnen. Bei dem mitunter ähnlich der als Tigerauge bekannten Krokydolithvarietät struierten Ozokerit nähern sich durch Druck die optischen Achsen, welche in der Faserrichtung liegen, und der Krystall wird fast optisch einachsigt u. positiv. An einem quer zur Faserrichtung gelegten Dünnschnitt beobachtet man erst regellose Auslöschung, erreicht aber durch Druck gleichmäßige Orientierung. Man kann die Eigenschaft der krystallinen Partikel der genannten Substanzen, sich so anzuordnen, daß die optische Achse senkrecht zum Objektträger steht, benutzen, um die Brechungsindices mit dem KLEINSchen Refraktometer zu messen. Vf. erhielt folgende Resultate:

	Bienenwachs	Ammoniumoleat	Ozokerit	Paraffin	Lecithin
n_g	1,538	1,470	1,54	1,52	1,49
n_p	1,49	1,447	1,51	1,49	1,473.

Gewisse Substanzen bilden nach alledem Krystalle, welche, besonders in der Nähe des F., unter dem Einfluß von Druck miteinander verschmelzen u. sich, wie die Krystalle des Ammoniumoleates und der Cholesterinsalze, zwischen Glasplatten optisch gleich orientieren lassen, welche also eine Mittelstellung zwischen den festen Krystallen und den fließenden Krystallen LEHMANNs einnehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 532—34. [5/9.*]) ETZOLD.

Paul Hermann, *Beiträge zur Geologie von Deutsch-Südwestafrika*. Eine Reihe von Kalaharikalken wurden chemisch und auf ihre organischen und anorganischen Beimengungen untersucht. Es wird jungdiluviales Alter und das Fehlen einer Pluvialzeit in der deutschen Kalahari angenommen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 260—62. Juli. Mannheim.) ETZOLD.

Ernesto Manasse, *Mizzonit von Capo d'Arco (Insel Elba)*. Das dem Vf. von FERNANDO TONIETTI überwiesene Mineral der Skapolithgruppe, D. 2,6, Härte 5—6, erwies sich als *Mizzonit* der Zus. (in %): SiO_2 54,4, Al_2O_3 24,44, Fe_2O_3 Spuren, CaO 10,19, MgO Spuren, Na_2O 7,59, K_2O 1,69, Cl 1,53, Verlust durch Glühen 1,43. Das Mineral ist als eine isomorphe Mischung von Ma_3Me_2 anzunehmen, worin $\text{Ma} = \text{Na}_4(\text{AlCl})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_8)_3$ und $\text{Me} = \text{Ca}_4(\text{AlO})\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{AlO}_8)_3$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 211—15. 21/8.*) ROTH-Cöthen.

B. Granigg, *Über die Beurteilung des wirtschaftlichen Wertes des Gelmagnesites von Kraubath (Obersteiermark)*. Der Magnesit bildet 1. praktisch wertlose Netzwerke von schwachen Adern, 2. Linsen, die zwar bauwürdig, aber rasch erschöpft sind, 3. echte Gänge von rasch schwankender Mächtigkeit, die jedoch kaum in beträchtliche Tiefe setzen und daher auch keinen Großbetrieb ermöglichen. Wertvoll, und zwar wertvoller als der krystalline ist der Gelmagnesit für Zement, wo rasches u. gutes Abbinden erforderlich ist (fugenlose Fußböden, feuerfeste Kassenbelege etc.). (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 58. 483—86. 27/8. 497—99. 3/9. Leoben.)

ETZOLD.

Hans Leitmeier, *Opale aus Kleinasien, Kupfererze aus Bulgarien und Kacholong aus Steiermark*. Der *Opal* tritt in Gestalt aller möglichen Spielarten in einem völlig verkieselten Gestein (Trachyt?) der Vorberge des Shaphanégebirges unweit Smyrna auf und zeigte keine Spannungsdoppelbrechung. Auch edler *Hydrophan* war unter den Stücken, der in W. innerhalb einer Minute sein prächtiges Farbenspiel wieder erhielt, um es nach dem Trocknen sofort erneut einzubüßen. — Die Kupfererze der Mine Progreß bei Zagora in Bulgarien (Kupferkies, Bornit, Kupferglanz u. Kupferpecherz) treten in einem Dolomit auf und bilden keine Krystalle. — *Kacholong* von Weitendorf in Steiermark bildet Zwischenlagerungen in den Chalcedoneinschlüssen der Basalte und zerfällt oft zu einer weißlichen, fast völlig wasserfreien, halb krystallin bis amorphen, pulverigen M. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 561—64. 15/9. Wien.)

ETZOLD.

Heß von Wichdorff, *Die Antimonerzlagerstätten der Umgegend von Schleiz und Greiz im reußischen Vogtlande*. Eine geologisch-archivalische Studie, in der auf Grund von Analysen auf die seltene Reinheit (Bleifreiheit und verschwindender As-Gehalt) des Antimonglanzes von Schleiz hingewiesen wird. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 240—49. Juli. Berlin.)

ETZOLD.

J. Kuntz, *Über Goldvorkommen und Goldgewinnung in Madagaskar*. Gold ist zwar häufig, aber nirgends angereichert in den Gesteinen, namentlich ist noch kein Goldquarzgang von Wert aufgefunden worden. Beachtung können nur die im ganzen aber auch wenig ausgedehnten u. weit zerstreuten Seifen finden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 249—54. Juli.)

ETZOLD.

K. A. Redlich, *Zwei Limonitlagerstätten als Glieder der Sideritreihe in den Ostalpen*. Die erneute Unters. der Lagerstätten Brandberg bei Leoben und Höllen bei Werfen verweist dieselben in die Reihe der Kupferkies-Sideritlagerstätten, die sich in den Ostalpen vom Archaeicum bis in die mittlere Trias lagerartig in die Schichten einschieben. Neuere Analysen sind beigegeben. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 258—60. Juli. Leoben.)

ETZOLD.

Georges Claude, *Über die Zusammensetzung der Atmosphäre nach dem Durchgang des Halleyschen Kometen*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 573—74. August. — C. 1910. II. 243.)

DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

A. Cobenzl, *Einfache Mischungsberechnung*. Angabe eines rein schematischen Verf. für die beiden Fälle, in denen es sich darum handelt, eine Lsg. durch Vermischen mit einer indifferenten Fl. zu verdünnen oder aus 2 Lsgg. verschiedenen %-Gehaltes eine solche mit dazwischenliegendem %-Gehalte zu bereiten (vgl. MAGER, S. 833). (Chem.-Ztg. 34. 954—55. 10/9.)

RÜHLE.

Walther Hempel und Ralph L. von Klemperer, *Über quantitative Spektralanalyse*. Die Vff. haben eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, das Emissionsflammenspektrum einer Substanz zur quantitativen Best. derselben zu benutzen. Eine Knallgasflamme von konstanter Größe (die Menge des zuströmenden H und O ist durch einfache Vorrichtungen reguliert; Abbildung der gesamten Apparatur s. Original) werden durch elektrolytische Zerstäubung gleich bleibende Mengen von Fl. beigemischt. Man vergleicht in derselben Knallgasflamme Lsgg. von bekanntem

Gehalt mit den zu untersuchenden Lsgg., indem man bestimmt, wie weit solche Lsgg. verd. werden müssen, damit die am besten sichtbaren charakteristischen Linien der fraglichen Substanz eben noch gesehen werden. Die zu vergleichenden Lsgg. müssen möglichst dieselbe Temp. haben, da die bei der Elektrolyse einer Fl. entstehende Staubmenge von der Temp. abhängig ist. Zweckmäßig verwendet man einen Spektralapp., bei dem sich durch Abblendung nur der für die Unters. in Frage kommende Teil des Spektrums beobachten läßt. Kleine Quantitäten von anderen flammenfärbenden Salzen sind ohne Einw. auf die Genauigkeit der Best., große Mengen beeinflussen die Resultate, wenn es sich um Ermittlung von in geringer Menge vorhandenen Bestandteilen handelt; zur Best. hochprozentiger Prodd. ist die Methode unbrauchbar. Sehr verwendbar ist sie zur Ermittlung des *Kaligehalts von Ackerböden*. Man setzt zu 50 g der ausgeglühten Erde 200—250 g rohe HF, dann 100 g konz. H_2SO_4 , läßt bei mäßiger Wärme 12 Stdn. stehen, raucht die HF bei 200° ab u. verd. auf ein bestimmtes Volumen. Neben dem K läßt sich leicht das stets auch im Ackerboden vorhandene *Lithium* bestimmen. — Der Zerstäuber kann von C. WIEGAND, Dresden-N., bezogen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1756—59. 16/9. [4/7.])
HÖHN.

F. Henrich, *Antwort an E. Hintz und L. Grünhut* betreffend den Wiesbadener Kochbrunnen (vgl. S. 593). Weitere Auseinandersetzung. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1809—10. 23/9. [25/7.] Erlangen.)
RÜHLE.

H. Cormimbeuf, *Analyse des Amblygonits*. Der gegenwärtig auf dem Markt erscheinende Amblygonit besitzt nicht immer die von RAMELSBERG und PISANI ermittelte Zus., sondern enthält häufig größere Mengen von SiO_2 . — Man mischt 2 g des Minerals mit 4 g CaO, erhitzt die M. $\frac{1}{4}$ Stde. im Pt-Tiegel auf helle Rotglut und behandelt sie so lange mit ca. 250 cem HNO_3 -haltigem W., bis völlige Lsg. eingetreten ist. Diese Lsg. dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in HNO_3 -haltigem W. wieder auf und bringt die zurückbleibende SiO_2 zur Wägung. Das mit W. auf etwa 1 l verd. Filtrat versetzt man in der Siedehitze mit 100 cem einer Lsg. von 70 g Wismutnitrat und 70 cem HNO_3 von 36° Bé. in W. ad 1000 cem, läßt einige Augenblicke kochen, sammelt den Nd. von $BiPO_4$ nach dem Erkalten, verascht Filter und Nd. getrennt und wägt. Durch Multiplikation mit 0,2343 erhält man die Phosphorsäuremenge als P_2O_5 . Das Filtrat vom $BiPO_4$ -Nd. befreit man durch H_2S vom Bi, fällt die Tonerde durch NH_3 , wäscht den Nd. mit sd. W. aus, löst ihn auf dem Filter in verd. HCl wieder auf, verd. die Lsg. auf ein bestimmtes Vol. und fällt in einem aliquoten Teil der Fl. die Tonerde von neuem durch NH_3 in der Hitze.

Aus dem Filtrat und den Waschwässern des Tonerdeniederschlages entfernt man durch 10 g Ammoniumoxalat in der Siedehitze den Kalk, dampft das Filtrat nach Zusatz von 10—15 cem konz. H_2SO_4 ein, erhitzt den Rückstand allmählich, um das Ammoniumnitrat zu zers. und die H_2SO_4 zu verjagen, und nimmt die M. in etwas W. (nicht über 100 cem) wieder auf. Man überzeugt sich durch einige Tropfen Ammoniumoxalatlsg. von der Abwesenheit des Ca, dampft nach Zusatz von 0,5 cem H_2SO_4 in einer Pt-Schale ein, erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen und wägt den aus $Li_2SO_4 + Na_2SO_4$ bestehenden Rückstand. Man löst dieses Gemisch wieder in 10—15 cem W., filtriert, wenn nötig, versetzt die Fl. in der Siedehitze mit einer Lsg. von 4 g Dinatriumphosphat in etwas h. W. und einigen Tropfen Natronlauge, erhitzt das Ganze in einer Pt-Schale so lange auf dem Wasserbade, bis sich das Lithiumphosphat abgesetzt hat, gießt den Inhalt der Schale in ein Becherglas, gibt ca. $\frac{1}{4}$ Vol. wss. NH_3 hinzu, filtriert nach 12 Stdn., wäscht den Nd. mit schwach ammoniakalischem W. aus und verascht Filter und Nd.

getrennt. Durch Multiplikation mit 0,3879, bezw. 2,466 erhält man die Menge an Li_2O , bezw. Li_2CO_3 . Ist A das Gewicht an $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ und a dasjenige an Li_2O , so gibt $A - (a \times 3,666)$ das Gewicht an Na_2SO_4 , $A - (a \times 0,4366)$ dasjenige an Na_2O an. Der Fluorgehalt ergibt sich aus der Differenz. — Von der Best. des K_2O , welches sich in dem Mineral gewöhnlich nur in Spuren vorfindet, ist hier Abstand genommen worden. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 295—98. 15/8. Lab. von POULENC frères.) DÜSTERBEHN.

M. Holliger, Zur Bestimmung des Schwefels im Koks. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 22. 436 und 493; C. 1909. I. 1265.) Der Vf. empfiehlt für Laboratorien, in denen viele Schwefelbest. in Koks auszuführen sind, die alte ESCHKASche Methode, bei welcher noch bedeutend an Zeit gewonnen werden kann, wenn die Schwefelsäure titrimetrisch in der von ANDREWS (Amer. Chem. Journ. 11. 567; C. 90. I. 495) zuerst angegebenen und vom Vf. abgeänderten Arbeitsweise ausgeführt wird. Man versetzt die neutrale, vom Brom befreite Lsg. mit 1 cem konz. HCl, erhitzt zum Sieden, setzt dann 5 cem — bei Koks, der mehr als 2% S enthält, 10 cem — der vorher gut umgeschüttelten Bariumchromataufschlammung zu und kocht einige Minuten. Hierauf setzt man ungefähr 3 Tropfen einer annähernd norm. Eisenchloridlsg. hinzu und verfährt weiter wie früher (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 84; C. 1910. I. 863) angegeben. Die Ergebnisse stehen den gewichtsanalytisch erhaltenen in keiner Weise nach. (Stahl u. Eisen 30. 1376—78. 10/8. Eidgen. Prüfungsanstalt für Brennstoffe. Zürich.) BLOCH.

J. Brand, Zur Wertbestimmung von saurem Ammoniumfluorid. (Vgl. DEUSSEN, S. 837.) Vf. betont, daß es sich bei der von ihm beschriebenen Methode (Ztschr. f. ges. Brauwesen 27. 115; C. 1904. I. 984) zur Best. des Fluors nicht um die Feststellung der Gesamtmenge des Fluors, sondern der an H gebundenen Menge handelt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 23. 444—45. 10/9.) ALEFELD.

Glycerinbestimmungsmethoden. Die umfangreiche Arbeit enthält die Ergebnisse einer Diskussion und einer Umfrage des Glycerinkomitees der American Chemical Society [Vorsitzender LANGMUE] über die gebräuchlichen Methoden zur Bewertung des Rohglycerins. Die größere Zahl der Glycerinchemiker zieht die Bichromatmethode der Acetinmethode vor, doch wird erstere sehr verschieden ausgeführt. Eine erneute Konferenz war in dieser Frage für den 7. Juni vorgesehen. Bezüglich der bisher erhaltenen, vergleichenden Analysenresultate und der Antworten auf das Rundschreiben des Glycerinkomitees betr. Glycerinanalyse muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Ind. Eng. Chem.; Seifensieder-Ztg. 37. 697—98. 29/6. 746—47. 6/7. 772—73. 13/7. 832. 27/7. 880—81. 10/8. 900—1. 17/8. 963—64. 31/8. und 986—88. 7/9.) ROTH-Cöthen.

A. Bandrexel, Bestimmungsmethoden zur Ermittlung des Äthylalkoholgehalts. Vf. beschreibt ausführlich die Methoden zur Best. des Alkoholgehalts. (Wehschr. f. Brauerei 38. 471—73. 17/9. 486—89. 24/9. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) ALEFELD.

H. Fincke, Ameisensäure in Eisessig. Vf. hat Eg. von mehreren Drogen- und Chemikalienhandlungen untersucht und bis zu 0,806 g Ameisensäure in 100 cem Eg. gefunden (vgl. auch OST und KLEIN, Chem.-Ztg. 32. 815; C. 1908. II. 936). Vf. empfiehlt folgende Prüfung: 10 cem Essigsäurelsg. (1 : 10) werden mit 1 g Na-Acetat und 5 cem HgCl_2 -Lsg. (1 : 20) $\frac{1}{2}$ Stde. im sd. Wasserbad erhitzt. Alsdann darf weder Trübung, noch Nd. eintreten. Die Grenze des hierbei erkennbaren Gehalts an Ameisensäure liegt bei etwa 0,2%. (Apoth.-Ztg. 25. 727—28. 21/9.) ALEFELD.

P. Rona, *Notiz zur Kreatininbestimmung*. Die vorbereitende Enteiweißung mit kolloidalem Eisenhydroxyd nach MICHAELIS u. RONA liefert ein vollkommen farbloses Filtrat, das — da Eisenhydroxyd nichts vom Kreatinin adsorbiert — sich vortrefflich für die colorimetrische Kreatininbest. nach FOLIN eignet. — Gleichzeitig weist Vf. auf zwei störende Druckfehler hin in seiner Beschreibung der FOLINschen Methode in ABDERHALDENs Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. (Biochem. Ztschr. 27. 348. 19/8. [6/8.]) RONA.

H. J. Van Giffen. *Die Vortmannsche Nitroprussidreaktion auf Cyanwasserstoff*. Bei Ggw. von Alkohol empfiehlt sich folgende Modifikation des VORTMANNschen Verf.: Man löst in der zu untersuchenden Fl. etwas NaNO_2 , fügt 2—3 Tropfen FeCl_3 hinzu, schüttelt, säuert vorsichtig mit verd. H_2SO_4 an, erhitzt zum Sd., fällt das überschüssige Fe mit NH_3 aus, filtriert, dampft zur Trockne, nimmt mit W. auf, kühlt mit Eis ab u. fügt einen Tropfen Schwefelammoniumlsg. hinzu, wodurch bei Ggw. von HCN eine violette Färbung erzeugt wird, die darauf in Blau, Grün und Gelb übergeht. (Pharmaceutisch Weekblad 41. 1043—44. 24/9. Malang.) HENLE.

C. Reichard, *Über die Reaktionen der Salicylsäure*. (Neue Farbenreaktionen.) Vf. berichtet über das Verhalten der Salicylsäure folgenden Stoffen gegenüber: konz. H_2SO_4 , 25%ig. HCl , 25%ig. HNO_3 , Molybdänsäure, Chromsäure, metavanadinsaures Ammonium, Wolframsäure, pikrinsaures Na, Titansäure, Ferrocyanokupfer, rotes u. gelbes Blutlaugensalz, Nitroprussidnatrium, Harnsäure, Phenanthrenchinon, Kupfersulfat, Kupferchlorür, Doppelsalze des Hg, HgCl_2 . Die nähere Ausführung der Rkk. ist im Original einzusehen. (Pharm. Zentralhalle 51. 743—49. 18/8.) HEIDUSCHKA.

C. S. Hudson, *Die quantitative Bestimmung von Rohrzucker mittels Invertase*. Über die Bereitung der Invertaselsg. s. S. 111; als Fällungsmittel für das überschüssig zugesetzte Bleiacetat ist statt Calciumoxalat, wie in dem Ref. angegeben, Kaliumoxalat zu verwenden. Zur Ausführung der Zuckerbest. löst man 26 g der zu untersuchenden Substanz in W., klärt die Lsg. in üblicher Weise und füllt bei 20° auf 100 cem auf; man filtriert u. bestimmt das Drehungsvermögen des Filtrates, S , im 200 mm-Rohr. Ist als Klärungsmittel neutrales oder basisches Pb-Acetat benutzt worden, so fällt man nun den Überschuß davon mit Na_2CO_3 oder K-Oxalat aus und filtriert; 50 cem des Filtrates versetzt man mit einigen Tropfen Essigsäure bis zur schwach sauren Rk. auf Lackmus, fügt 5 cem Invertaselsg. hinzu und füllt auf 100 cem auf. Durch einige Tropfen Toluol verhindert man das Wachstum von Mikroorganismen; man schüttelt die Lsg. kräftig damit durch u. läßt sie dann bei 20 — 40° über Nacht stehen (in etwa 6 Stdn. ist die Hydrolyse gewöhnlich beendet). Danach bestimmt man das Drehungsvermögen der (auf 20° temperierten) Lsg., I , im 400 mm-Rohr und berechnet den Gehalt an Rohrzucker nach der Formel:

$$\% = \frac{S - I}{141,7 - \frac{T}{2}} \times 100,$$

in der S und I den abgelesenen Wert für das Drehungsvermögen der ursprünglichen und dann invertierten Lsg., T die Temp. und 141,7 die Inversionskonstante bei Benutzung von Invertase bedeutet. Anstatt durch Polarisation kann man den Zuckergehalt auch nach der Reduktionsmethode ermitteln, indem man erst die ursprüngliche, dann die invertierte Lsg. mit Kupferlsg. erhitzt.

Das Invertaseverf. ist jedoch nicht anwendbar bei Ggw. von Raffinose, da auch diese durch Invertase hydrolysiert wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 143 bis 146. April. [17/1.] U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Chemistry.) HELLE.

L. von Udránszky, *Notiz zur α -Naphtholschwefelsäurereaktion des Traubenzuckers*. Genaue Vorschrift zur Hervorrufung des violetten Ringes an der Berührungsfäche einer mit konz. H_2SO_4 unterschichteten Traubenzuckerlsg. u. einer alkoh. α -Naphthollsg. Beanstandung des GOLDSCHMIEDT'schen Glucuronnachweises (S. 844). (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 88—92. 31/8. [6/7.]) GUGGENHEIM.

Temistocle Jona, *Über den Oxydationsindex der Milch*. Im Anschluß an die Unterss. von COMANDUCCI (Rend. della R. Accad. delle Science fisiche e matem. di Napoli 1906; C. 1906. I. 1908) hat Vf. den Oxydationsindex für Milch aus der Umgebung von Pavia festgestellt, und zwar nicht nur für die Milch, sondern auch für ihr Serum. Dabei ergab sich, daß eine entrahmte Milch einen erniedrigten Gesamtoxydationsindex, aber einen normalen Oxydationsindex des Serums aufweist, daß dagegen bei gewässerter Milch der Oxydationsindex der Milch u. der des Serums erniedrigt sind. Bei gleichzeitiger Entrahmung und Wässerung sind beide Oxydationsindices niedrig, aber ihre Differenz, die in n. Fällen innerhalb bestimmter Grenzen schwankt, wird weit geringer als sonst. Durch diese zweifache Best. des Oxydationsindex in der Milch und ihrem Serum gelingt es auch eher, die Ggw. fremder, der Milch behufs Verdeckung der Wässerung oder Entrahmung zugesetzter Stoffe zu erkennen. Zur Best. selbst bringt man 5 ccm Milch auf 500 ccm mit W., fügt zu 10 ccm dieser Lsg. 20 ccm H_2SO_4 (1:5), erhitzt auf dem Wasserbade auf 60—70° und gibt dabei tropfenweise $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ hinzu, bis die rote Färbung 10 Min. bestehen bleibt. Die verbrauchte Zahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ gibt, bezogen auf 1 ccm Milch, ihren Oxydationsindex an. In gleicher Weise verfährt man mit 5 ccm Serum, das man sich bereitet, indem man 100 ccm Milch nach Zusatz von 2 ccm 20%ig. Essigsäure 10 Min. in ein sd. Wasserbad mit Rückflußkühler bringt, rasch abkühlt und durch ein trockenes Filter filtriert. Aus der Unters. von Proben Milch von 200 verschiedenen Kühen zu den verschiedenen Jahreszeiten ergab sich für die Umgebung von Pavia als Durchschnitt ein Oxydationsindex von 43—45 für Milch und von 36—38 für das Serum. Die Grenzwerte für Milch einzelner Kühe waren 48, bzw. 41 für Milch, 40, bzw. 32 für Serum. Bei alleiniger Entrahmung sank nur der Milchindex auf 42, 40 bis herab auf 37, bei Wässerung wurden im Durchschnitt folgende Zahlen erhalten:

% Wasser	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Index von Milch	38	33	28	24	20	16	12	8	4	0
„ „ Serum	33	29	25	21	17,5	14	10,5	7	3,5	0

(Boll. Soc. Medico-Chirurgica di Pavia 1910. 12/3.* Pavia. Chem.-pharmazeut.-toxi-kolog. Univ.-Inst. 8 Seiten. Sep. v. Vf.) ROTH-Cöthen.

Temistocle Jona, *Neue Methode zur Ermittlung der Lactose und des Fettes in der Milch*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. bestätigte seine früheren Ergebnisse hinsichtlich des Verhaltens von $KMnO_4$ gegen Milch und ihr Serum und fand, daß das aus der Milch direkt extrahierte Fett so viel $KMnO_4$ verbrauchte, als der Differenz zwischen der von der Gesamtmilch (43—45) und dem Serum (36—38) angegriffenen Menge entsprach, daß demnach nur das Fett oxydiert wird. Man kann daher umgekehrt aus der Differenz der von der Gesamtmilch und der vom Serum verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ die Menge Fett in einer Milchprobe annähernd bestimmen, wenn man ein für allemal ermittelt hat, wieviel Fett 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ entspricht. Dieser Faktor wurde vom Vf. an 11 verschiedenen Milchproben, die einen Fettgehalt von 0,68—11,88% (durch Entrahmung, bzw. Rahmzugabe) aufwiesen, zu 0,0049 bestimmt. Den Fettgehalt einer Milchprobe erfährt man demnach in der Weise, daß man, um den %-Fettgehalt zu erhalten, die Differenz

zwischen der Zahl der für Milch und der für das Serum verbrauchten cem $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 (immer genau gleiche Färbung unter gleichen Bedingungen vorausgesetzt) mit 0,49 multipliziert. Im Serum wird die Lactose von $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 angegriffen und daher kann man auch den Lactose-%-Gehalt im Serum ermitteln, wenn man die Zahl cem $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 , die verbraucht sind, um 1 cem Serum unter den angegebenen Bedingungen zu oxydieren, mit 0,1401 multipliziert. Vf. stellte noch fest, daß 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 annähernd gleiche Mengen Lactose, Saccharose und Glucose oxydiert. (Boll. Soc. Medico-Chirurgica di Pavia 1910. 12/3.* Pavia. Chem.-pharmazeut.-toxikol. Univ.-Inst. 9 Seiten. Sep. v. Vf.)
ROTH-Cöthen.

G. Diesselhorst, *Beitrag zur Fettbestimmung im Fleisch*. Vf. zeigt, daß bei der DORMEYERschen Methode der *Fettbest.* auch Substanzen mitbestimmt werden, die nichts mit Fett zu tun haben und ursprünglich in dem Fleisch noch garnicht vorhanden waren. Es ist demnach nicht zulässig, den nach diesem Verf. bestimmten Fettgehalt bei der Elementaranalyse eines Fleisches zur rechnerischen Berichtigung der unmittelbar gefundenen Zahlen zu benutzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 134. 496—500. 26/9. Berlin. Zootechn. Inst. d. landw. Hochschule.)
RONA.

H. C. Bradley, *Einige Lipasereaktionen*. Es wurde die Einw. von *Lipase* auf Äthylbutyrat und auf Triolein in der Weise studiert, daß man Gemische von menschlichem Pankreassaft, W. und Äthylbutyrat oder Triolein in wechselnden Mengenverhältnissen bei Zimmertemp. sich selbst überließ und von Zeit zu Zeit durch Titration eines aliquoten Teils der Mischung ermittelte, wieviel Ester hydrolysiert worden war. Bei Ggw. von überschüssigem W. veranlaßte eine Vermehrung der anwesenden Lipasemenge regelmäßig eine Zunahme der Hydrolyse; die Geschwindigkeit dieser Zunahme läßt auf eine Massenwrkg. der Lipase auf das Reaktionsgleichgewicht schließen. Bei Ggw. einer genügenden Menge Lipase war die Hydrolyse eine vollständige. Unter günstigen Bedingungen konnte eine bestimmte Menge Lipase eine bestimmte Menge Fettsäure aus Triolein oder Äthylbutyrat freimachen; wieviel Ester zugegen war, war dabei gleichgültig. Bestand das Reaktionsgemisch zu mehr als 50% aus W., so kam ein umgekehrter Reaktionsverlauf nicht in Betracht, und die Rk. verlief in der Richtung der vollständigen Hydrolyse des Esters; nur wenn die Konzentrationsbedingungen derartig waren, daß das Gemisch sich der Austrocknung näherte, trat in merklicher Ausdehnung eine Umkehr der Rk. ein. — So wichtig die der Lipase bei der Hydrolyse und Resorption der Fette zukommende Rolle ist, so ist sie andererseits doch für deren Synthese u. Aufspeicherung in der Zelle möglicherweise ohne Bedeutung. (Journ. of Biol. Chem. 8. 251—64. Sept. Madison, Wisconsin. Physiol. Abtlg. der Univ.)
HENLE.

Hesse, *Die Bestimmung des Fettgehaltes in der Butter nach der Salzmethode*. Das von der Firma Dr. N. GERBERS Co. m. b. H. unter Verwendung des Salzverfahrens (vgl. WINDISCH, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 344; C. 1909. II. 937) ausgearbeitete Verf. ist dem FUNKESchen Ausschüttungsverf. (Milch-Ztg. 36. 592; C. 1908. I. 301) gleichwertig. Gegenüber dem Verf. nach RÖSE-GOTTLIEB wurden im Durchschnitt 0,13% zu wenig gefunden; größte Abweichung nach unten war 0,87%, nach oben 0,29%. Das Verf. ist sehr zu empfehlen, wieweil es auch hinsichtlich Handlichkeit u. Schnelligkeit der Ausführung hinter dem FUNKESchen Verf. (l. c.) zurücksteht. (Jahresbericht der Milchwirtschaftl. Zentralstelle zu Güstrow; Milch-Ztg. 39. 449—50. 17/9. Güstrow.)
RÜHLE.

A. Hubert und F. Alba, *Über den Nachweis von Schwefelsäure und Phosphorsäure im Wein*. Die Verff. haben Analysen von gegipsten u. vor u. nach der Ver-

gärung geschwefelten Weinen ausgeführt, um sich über die Veränderungen Rechenschaft zu geben, welche die Zus. durch diese Zusätze erfährt. Das Ergebnis war, daß das Gipsen zur B. von saurem Kaliumsulfat führt, und daß eine Anreicherung an Calciumtartrat stattfindet. Bei geschwefelten Weinen, ausgenommen die bei der Weinernte geschwefelten, ist der Gehalt an Ca-Sulfat und Ca-Tartrat sehr gering. Bei Weinen, die mit CaHPO_4 behandelt worden sind, entsteht kein l. Ca-Tartrat. Ausgenommen ist der Fall gleichzeitigen Gipsens und Phosphatierens, wobei Weine entstehen, die mehr Ca enthalten als nur gegipste Weine. Weine, die mit Phosphorsäure behandelt wurden, verhielten sich ebenso wie die mit CaHPO_4 versetzten. Die Gesamtalkalität scheint bei den ersteren etwas erhöht zu sein, in beiden Fällen aber ist sie schwächer als in gegipsten Weinen. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 223—28. 15/6.)

BLOCH.

A. Hubert und F. Alba, Der Nachweis von Mineralsäuren in Weinen. Die Verf. beschreiben eine Anzahl von Methoden zum Nachweis von Schwefelsäure, welche angewendet wurden, um den Einfluß des Gipsens, des Zusatzes von Phosphaten oder Phosphorsäure u. von HCl oder Salz zum Wein festzustellen. Bei zu hohem Gehalt an Sulfaten kann man aus den angestellten Verss. folgende Schlüsse ziehen: 1. Der Wein enthält mehr als 0,1 g Phosphorsäure im Liter: Bei weniger als 0,2 g CaCO_3 im Liter, und wenig oder keinem K-Gehalt in der unl. Asche ist der Wein geschwefelt, und die Phosphorsäure ist entweder als solche oder als Ammoniumphosphat bei der Ernte hinzugefügt. Wenn die unl. Asche mehr als 0,1 g Kalium und weniger als 0,2 g Ca enthält, ist der Wein geschwefelt, und die Ernte phosphatiert. Bei einem Gehalt von mehr als 0,1 g K und 0,2 g Ca ist die Ernte gegipst, und der Wein oder die Ernte mit Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat behandelt worden. Ist der Gehalt an unl. K und Ca sehr erhöht, so hat Gipsen und Phosphatieren gleichzeitig bei der Ernte stattgefunden.

2. Der Wein enthält weniger als 0,1 g Phosphorsäure im Liter und weniger als 0,1 g Ca. Ungegipste Weine erreichen selten einen Gehalt von 0,2 g Ca. Das Schwefeln ändert diesen Gehalt nicht. Gegipste Weine erhöhen ihn dagegen um einige Dezigramme. Man muß sich daher Rechenschaft geben über den Zustand des Calciums, und feststellen, ob es in Form von Sulfat vorliegt. Dazu gelangt man, wenn man die Asche mit Bromwasser und Ammoniumcarbonat behandelt, u. indem man genügende Menge Wasser anwendet, um das gesamte Calciumsulfat zu lösen. Alles Ca existiert nicht als Sulfat, man muß auch das Ca bestimmen, welches als Tartrat vorhanden ist, und wovon gegipste Weine viel enthalten. Man könnte auf Grund der erhöhten Acidität gegipster Weine an eine größere Löslichkeit nicht nur des Gipses, sondern auch des Calciumtartrats glauben. Ca findet sich in der unl. Asche als Carbonat, das ist bewiesen durch die Gesamtalkalität, die in geschwefelten Weinen gewöhnlich erhöht ist. Der Gehalt an Kalium wird durch das Schwefeln nicht erhöht und beträgt ungefähr 1 g im Liter. Das Gipsen erhöht den Gehalt merklich. In geschwefelten Weinen übersteigt der Betrag der unl. Asche kaum 0,5 g, das Gipsen steigert ihn bis zu 1 g. Die l. Alkalinität ist um soviel geringer, als der Wein saures Kaliumsulfat enthält. Ein geschwefelter Wein muß demnach bei gleicher Sulfatmenge geringere Alkalinität zeigen als ein gegipster Wein.

Die Verf. geben darauf eine ausführliche Beschreibung des Gipsens u. Phosphatierens, worüber im vorbergehenden Referat schon berichtet worden ist. Es folgt noch ein drittes Verf., der Zusatz von Salzsäure oder Salz, welches aber weniger gebräuchlich ist. (Moniteur scient. [4] 24. II. 578—95. September.)

BLOCH.

Frederick B. Power und Harold Rogerson, *Chemische Prüfung der Knollen von Ipomoea Horsfalliae, Hooker*. Die getrocknete und gepulverte Knolle wurde mit h. A. extrahiert und der vom A. befreite Extrakt mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat enthielt nur Spuren von Ameisen- und Buttersäure. Der Rückstand bestand aus einer dunkelroten wss. Fl. u. geringen Mengen harziger MM. Dieses von der Fl. befreite bei 100° getrocknete Harz war braun und schwammig, etwas klebrig und in Ä. fast vollständig l., $[\alpha]_D = -28,4^\circ$. Der PAe.-Extrakt dieses Harzes enthielt eine krystallinische Substanz, F. 132—133°, welche die Rkk. des Phytosterins gab, eine ölige ungesättigte S. u. eine feste S. vom F. 56—58°. Aus dem Ä.-Extrakt ließen sich geringe Mengen einer Substanz isolieren, die wahrscheinlich aus dem Ipuranol und Ipurganol ähnlichen Stoffen bestand. Der alkoh. Extrakt enthielt ein Glucosid. — Der von dem ursprünglich gewonnenen Harz abfiltrierten Fl. ließ sich durch Ä. ein fluoreszierender Stoff, wahrscheinlich β -Methyläskuletin, entziehen, ferner war darin Zucker nachweisbar. — Medizinisch verwertbare Stoffe enthalten die Knollen nicht. (Amer. Journ. Pharm. 82. 355—60. August. London. Chem. Unters.-Lab. Wellcome.) HEIDUSCHKA.

Robert A. Hatcher und J. G. Brody, *Die biologische Einstellung von Drogen*. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Katze läßt sich zu einer einfachen Wertbest. der Drogen der Digitalisgruppe verwenden, sie kann als Vergleichsobjekt für die Wrkg. der verschiedenen Digitalisstoffe auf das menschliche Herz dienen. Das ist bei den jetzigen Methoden mit dem Frosch nicht möglich. Für Digitalisstoffe, z. B. Digitoxin, wird die kleinste tödliche Dosis auf folgende Weise bestimmt: Eine halbe tödliche Dosis des Stoffes wird einer Katze in eine Vene eingespritzt, nach 20 Min. spritzt man noch so viel Ouabain (sogenanntes krystallinisches Strophanthin) in die Venen, bis das Tier stirbt. Ouabain ersetzt die Digitalisstoffe in bezug auf seine tödliche Wrkg., und $\frac{1}{2}$ tödliche Dosis Ouabain mit $\frac{1}{2}$ tödlichen Dosis eines Digitalisstoffes, in die Venen eingespritzt, bewirkt nach kurzer Zeit den Tod. — Da die Aufnahme von Digitalis und Strophanthin durch den Verdauungskanal sehr verschieden ist, so läßt sich auf diese Weise ihr Wirkungsgrad nicht feststellen. — Tiere, die für die Digitalisprüfungen einmal gebraucht wurden, lassen sich erst nach vielen Wochen dazu wieder verwenden. (Amer. Journ. Pharm. 82. 360—72. August. Pharmakol. Lab. Cornell Univ.) HEIDUSCHKA.

K. A. Hasselbalch und J. Lindhard, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Zuckers im Harn*. Eine alkal. Safraninlg. wird in der Wärme von Traubenzucker (und mehreren anderen Zuckerarten) reduziert, wodurch sie entfärbt wird. Die Rk. läßt sich zu quantitativer Zuckerbest. des Harns benutzen und bietet mehrere Vorzüge von den bisher bekannten Methoden dar: sie erfordert keine vorhergehende Ausfällung von Eiweiß, ferner ist die „Eigenreduktion“ des Harnes selbst ohne Entfärbung wesentlich geringer (etwa $\frac{1}{4}$) als bei den bisherigen Zuckerbest. des Harnes, da Harnsäure u. Kreatinin alkal. Safraninlg. nicht reduzieren. — Die Ausführung der Probe ist die folgende. Mittels einer Pipette oder aus einer Bürette mißt man gleiche Teile einer Safraninlg. 1:10000 und einer Lsg. KOH 1:100 in ein enges Reagensglas ab; zu diessr Mischung setzt man mit Hilfe des Normaltropfenzählers eine Zuckerlg., bezw. Harn. Nach dem Schütteln bringt man das Glas 3 Min. lang ins sd. Wasserbad, worauf man das Resultat bewertet. — Hat man vorher gefunden, daß 1 Safranin (d. h. 1 cem der Safraninlg. u. 1 cem KOH-Lsg.) durch 0,25 mg Traubenzucker reduziert wird, u. erhält man durch 2 Safranine mit 10 Tropfen positive Rk., so findet man den Zuckergehalt der betreffenden Lsg.

in mg pro ccm zu $x = \frac{20 \cdot 2 \cdot 0,25}{10}$, d. h. 0,1% Zucker. — Die Safraninbest. ergibt einen ebenso großen physiologischen Zuckergehalt des Harnes, wie die älteren Methoden. Wegen der geringen „Eigenreduktion“ vermag man durch eine einzige Unters. den Zuckergehalt des Harnes mit großer Annäherung zu bestimmen. Namentlich für die Versicherungsmedizin ist deshalb die Safraninbest. zu empfehlen. Das Reagens ist in geeigneter Konzentration unbegrenzt haltbar, muß aber zu Anfang auf eine bekannte Traubenzuckerlsg. eingestellt werden. (Biochem. Ztschr. 27. 273—95. 19/8. [18/7.] Kopenhagen. Lab. des FINSSENSchen Inst.) RONA.

G. Otto Gaebel, *Das Reischauersche Titrationsverfahren zur Bestimmung des Harnzuckers*. Um die bei dem REISCHAUERSchen Verf. durch kolloidartig sich abscheidendes Kupferoxydul manchmal entstehenden Ungenauigkeiten zu beseitigen, verfährt Vf. folgendermaßen: Man führt zunächst in der üblichen Weise (SCHMIDT, Lehrb. d. pharmaz. Chemie, 5. Aufl. 2. 979) die Reduktion aus. Zur Prüfung des Inhaltes eines Reagensglases auf gel. Cu kühlt man auf Zimmertemp. ab. Ein Schütteln des noch warmen Reagensglases ist unbedingt zu vermeiden. Dann setzt man ca. 0,5 g in wenig W. gel. KJ hinzu, schüttelt einmal durch, säuert mit 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 5) an, schüttelt wieder einmal kräftig durch und fügt etwas Stärkelsg. zu. Sofort eintretende mehr oder weniger intensive Blaufärbung zeigt freies J und damit vorhandene Cupriionen an, bleibt die Farbe unverändert, so hat die in das Reagensglas gegebene Harnzuckermenge zur vollständigen Abscheidung des Cu ausgereicht. Auch in diesem Falle tritt ziemlich schnell beim Stehen Bläuung ein, die aber nicht zu berücksichtigen ist. In einer 2. Versuchsreihe führt man darauf mit niedriger abgestuften Harnmengen die genauere Best. der Zuckermengen in derselben Weise aus. Wichtig ist bei dem Verf. die Verwendung von nitritfreiem NaOH. (Apoth.-Ztg. 25. 614—15. 20/8. Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

W. B. Bloor, *Eine Methode zur Bestimmung von Saccharin im Harn*. Man dampft eine ca. 0,003 g Saccharin enthaltende Menge Harn auf ca. 5 ccm ein, läßt erkalten, säuert mit 18 Tropfen konz. H_2SO_4 an, fügt Quarzsand hinzu und erwärmt das Ganze 2 Stdn. lang am Rückflußkühler mit ca. 125 ccm Bzl. Man gießt das Bzl. ab, extrahiert nochmals mit ca. 100 ccm Bzl., gießt wieder ab, saugt den Quarzsand in einem BUCHNERSchen Trichter ab, wäscht mit Bzl. nach, filtriert die vereinigten Benzollsgg., destilliert das Bzl. vorsichtig ab, fügt zu dem Rückstand ca. 5 ccm eines Gemisches gleicher Gewichtsteile von Phenol und konz. H_2SO_4 , erhitzt 2 Stdn. lang auf 140—150°, wodurch Saccharin in Phenolsulfonphthalein, $SO_2 \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ O \end{array} \right\rangle C(C_6H_4OH)_2$, verwandelt wird, läßt erkalten, löst in 150 ccm h. W., neutralisiert mit kristallisiertem Na-Acetat, bis die Fl. hellgelb gefärbt ist, läßt über Nacht stehen, füllt auf 500 ccm auf, filtriert 25—50 ccm ab und vergleicht die Farbe des Filtrats mit der Farbe einer Lsg., die man erhält, wenn man 0,003 g Saccharin mit 5 ccm eines Phenol- H_2SO_4 -Gemisches 2 Stdn. lang auf 145—150° erhitzt und das Reaktionsprod. in der angegebenen Weise weiter behandelt. (Journ. of Biol. Ch. 8. 227—31. Sept. HARVARD Medical School.) HENLE.

Alfred J. Wakeman, *Bestimmung von Saccharin im Harn und in den Faeces*. Die von BLOOR (vorst. Ref.) angegebene Methode ist in der Weise modifiziert worden, daß als Extraktionsmittel an Stelle von Benzol Essigester, u. als Neutralisationsmittel an Stelle von Na-Acetat Pb-Acetat verwandt worden ist. Man sättigt eine 0,003—0,004 g Saccharin enthaltende Menge Harn mit NaCl, fügt 1 ccm 50%ig.

H_2SO_4 hinzu, extrahiert 3-mal mit je 25—15 ccm Essigester, wäscht die Essigesterlösung mit gesättigter NaCl-Lsg. aus, destilliert den Essigester ab, erhitzt mit 5 ccm des Phenol- H_2SO_4 -Gemisches 2 Stdn. lang auf 150° , löst in W., fügt 30 ccm einer 40%ig. Bleiacetatlg. hinzu, füllt auf 500 ccm auf, titriert einen Teil der Fl. und vergleicht die Farbe des Filtrats mit der Farbe einer in derselben Weise aus normalem Harn nach Zusatz von 0,003 g Saccharin erhaltenen Lsg.

Zwecks Ermittlung des Saccharingehalts von Faeces werden 2 g feingepulverter und getrockneter Faeces mit 200 ccm mit $NaHCO_3$ gesättigten, 50%ig. Alkohols bei mäßiger Hitze digeriert; man dampft die Lsg. auf 50 ccm ein, verd. mit W. auf 200 ccm, filtriert, fügt zu 100 ccm des Filtrats 5 ccm verd. H_2SO_4 + 30 g NaCl, verd. auf 125 ccm, filtriert, schüttelt 50 ccm des Filtrats (= $\frac{1}{5}$ der ursprünglich angewandten Faeces) mit Essigester aus und verfährt weiter wie oben angegeben. Die Standardlg. wird bereitet, indem man zu 2 g getrockneter Faeces eine bestimmte Menge Saccharin zusetzt und dies Gemisch ebenso behandelt wie das zu untersuchende Muster. (Journ. of Biol. Chem. 8. 233—36. Sept. New York. Lab. von HERTER.)

HENLE.

W. Autenrieth und Th. Tesdorpf, *Über eine colorimetrische Bestimmung des Traubenzuckers im Harn*. Hinsichtlich der Endrk. bei der Zuckertitrierung im Harn nach BANG (Biochem. Ztschr. 2. 271; C. 1907. I. 375) bemerken Vff., daß eine völlige Entfärbung des Cu-Harngemisches durch die Hydroxylaminlg. überhaupt nie eingetreten ist und zwar auch dann nicht, als der Harn mit Blutkohle bei Ggw. von 25%ig. HCl behandelt wurde. Vff. haben stets auf ein schwaches Gelbbraun titriert. Bei Verwendung der Methode von BANG wird das Resultat außerdem noch durch verschiedene äußere Umstände, wie Temp., Schnelligkeit des Arbeitens, Flüssigkeitsvolumen beeinflusst. Das von AUTENRIETH u. KOENIGSBERGER (Münch. med. Wchschr. 57. 998; C. 1910. I. 2032) beschriebene Colorimeter (zu beziehen bei FR. HELIGE & Co. in Freiburg i. Br.) eignet sich dazu, die nach dem Kochen einer Traubenzuckerlg. oder eines zuckerhaltigen Harns mit einem Überschuß von BANGScher Cu-Lsg. bleibende blaue Färbung der Lsg. zu bestimmen, so daß man darauf die Feststellung des Zuckergehaltes zu begründen imstande ist. Vff. beschreiben die Eichung des Keils vom Colorimeter und die Herst. der Zuckerkurve. Diese zeigt, daß die Reduktion der Kupferlg. ganz proportional der Konzentration der Traubenzuckerlg. verläuft. Die colorimetrische Best. des Zuckergehaltes geschieht in der Weise, daß 10 ccm des betreffenden Harnes mit 50 ccm BANGScher Lsg. 3 Min. in der Sd. erhalten und nach dem raschen Abkühlen auf Zimmertemp., in einem Meßkölbchen mit Rhodankalium- oder gesättigter K_2CO_3 -Lsg. auf 50 ccm verd. werden. Es wird dann am Colorimeter der Skalenteil ermittelt, bei welchem Farbengleichheit vorhanden ist; an der Kurve ist zu ersehen, welchem Zuckergehalte dieser Skalenteil entspricht. Die Eigenfarbe des Zuckerharns beeinträchtigt die Zuckerbest. nicht. Liegt ein zuckerreicherer Harn vor, so muß mit W. vor dem Erhitzen so verd. werden, daß er höchstens 0,4—0,5% (in 10 ccm 40—50 mg) Traubenzucker enthält; es empfiehlt sich nicht, eine größere Menge davon mit 50 ccm $CuSO_4$ -Lsg. zur Einw. zu bringen.

Das Verf. von BANG und BOHMANSSON (Biochem. Ztschr. 19. 218; Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 443; C. 1909. II. 871; 1910. I. 577) mittels Blutkohle vor der Zuckerbest. reduzierend wirkende Stoffe, wie Urochrom, Harnsäure, Kreatinin zu entfernen, ist nicht zu empfehlen, da Blutkohle Traubenzucker in erheblicher Menge zurückzuhalten vermag und zwar selbst dann, wenn das Ausschütteln bei Ggw. von HCl geschieht. Eine Absorption von Traubenzucker findet auch durch „Tierkohle“ statt.

In einem Nachtrag machen Vff. darauf aufmerksam, daß sich die BANGSche

Cu-Lsg. beim Stehen und Kochen etwas verändert; die Selbstreduktion der BANGSchen Cu-Lsg. ist eine ziemlich konstante Größe, wenn man genau nach Vorschrift 3 Min. lang kocht; sie beeinflußt daher in keiner Weise die colorimetrische Zuckerbest. Es wurde wegen dieser Ermittlung eine neue Zuckerkurve aufgestellt. (Münch. med. Wehschr. 37. Nr. 34. Freiburg i. Br. Med. Abt. d. chem. Lab. d. Univ.)

PROSKAUER.

C. H. Boehringer Sohn, Über Apomorphin. Die sicherste Gewähr dafür, daß ein Apomorphin nicht mit dem gefährlichen polymeren, sogenannten amorphen Apomorphin vermischt ist, bietet eine einheitliche, deutliche Krystallform der Ware. — Zur Prüfung auf β -Chloromorphid schlägt Vf. folgendes Verf. vor: 0,1 g salzsaures Apomorphin werden in 10 ccm W. gel., mit 20 ccm Ä. überschichtet, mit 5 ccm einer k. gesättigten Sodalsg. versetzt und bis zur Lsg. des entstandenen Nd. geschüttelt. Nun wird die wss. Schicht abgelassen, der Ä. noch 3 mal mit je 20 ccm W. gründlich gewaschen und dann im Reagensglase verdampft. Der abgekühlte Rückstand wird mit 5 ccm konz. HNO_3 , die 0,5% AgNO_3 enthält, übergossen und nach 10 Minuten für eine Stunde in ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach dieser Zeit dürfen am Boden der klaren, unverdünnten, braunen Fl. keine oder höchstens eben wahrnehmbare Klümpchen von AgCl sich befinden. (Pharm. Zentralhalle 51. 730. 11/8.)

HEIDUSCHKA.

Ed. Schaer, Über Alkaloidreaktionen mit Perhydrol. Das Reagens wurde durch vorsichtiges Mischen von 1 Vol. Perhydrol mit 10 Vol. reiner H_2SO_4 frisch bereitet. Die Rkk. wurden mit 1 ccm des gekühlten Reagenses und 5–10 mg Alkaloid im Porzellannapf oder -schälchen angestellt. Keinerlei Färbungen traten selbst in Ggw. kleiner Mengen des BREDIGSchen Platinsols ein bei Atropin, Cocain, Coniin, Aconitin und Pilocarpin, ebenso bei Digitoxin, Digitalin und Santonin. — *Chinin* oder ein Salz desselben erzeugt mit dem Reagens eine intensive citronen- bis kanariengelbe Färbung, die tief orangerot wird, wenn dem Reagens vor dem Chinin etwas Ferricyankalium zugesetzt worden ist. — *Chininidin* verhält sich wie Chinin, während Cinchonin und Cinchonidin keinerlei Färbung hervorrufen. — *Strychnin* ruft in dem Reagens, welchem etwas kolloidale Platinslg. zugesetzt worden ist, langsam eine sehr beständige, schwach purpurrote Färbung hervor. — *Brucin* erzeugt eine intensiv rötlichgelbe, in Ggw. von etwas Platinsol eine mehr orangerote Färbung ohne blutrote Anfangsfärbung. — Die *Opiumalkaloide*, insbesondere Morphin, Kodein, Narkotin, Narcein u. Papaverin, ebenso Apomorphin, rufen orangerote bis purpurrote, zum Teil auch nur dunkel braungelbe, bald verschwindende Färbungen hervor. — Durch *Berberin* wird das Reagens dunkel kirschrot gefärbt, welche Färbung allmählich in Braunrot übergeht. — *Hydrastin* u. *Nicotin* erzeugen eine intensiv schokoladenrote Färbung. — Käufliches *Emetin* ruft eine intensive dunkelorange-rote Färbung hervor. — Wird *Veratrin* in reiner konz. H_2SO_4 gel., so nimmt die anfänglich rein gelbe u. fluoreszierende Lsg. auf Zusatz kleiner Mengen Perhydrol sofort eine intensive blutrote bis kirschrote Färbung an, die übrigens auch dann auftritt, wenn man anstatt Perhydrol eine entsprechend kleine Menge W. zufügt. Diese Perhydrolfärbung geht relativ rasch in Gelbbraun über.

Werden kleine Mengen von *Kaffein* oder *Theobromin* mit einer Mischung von reiner HCl u. etwas Perhydrol, am besten in Ggw. von etwas Platinsol, auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt der bekannte, hellzwiebelrote Rückstand, der bei Berührung mit NH_3 die purpurrote Färbung annimmt. — Behandelt man Chinin oder Chininidin in der gleichen Weise, so erhält man einen hellcitronengelben Rückstand, der beim Befeuchten mit NH_3 zunächst eine holzbraune, später eine

reine dunkelsepiabraune Färbung annimmt, welche sehr beständig ist. (Arch. der Pharm. 248. 458—62. 13/8. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Roberto Lepetit, *Versuche mit einer Methode zur Gerbstoffbestimmung ohne Verwendung von Hautpulver*. (Bericht auf der Versammlung der italienischen Sektion zu Turin.) Die Verss. hatten den Zweck, an Stelle des Hautpulvers eine wohl definierte chemische Verb. zu setzen, ohne die zurzeit anerkannten Verf. zu ändern. Als solche Verb. wird das aus Zinkacetat u. Ammoniumacetat entstehende Doppelsalz verwendet. Seine Lsg. wird dargestellt durch Vermischen einer Lsg. von 20 g reinsten Zinkacetats in 80 ccm w. W. mit 12 ccm einer Lsg. von Ammoniumacetat; letztere wird erhalten durch Sättigen von reinstem Eg. mit konz. NH_3 , bis die Lsg. gegen Lackmus neutral reagiert. Zur Lsg. beider Salze werden allmählich 8 ccm konz. NH_3 hinzugefügt. Die so erhaltene klare, neutrale Lsg. (von 12° Be.) wird durch einen leichten Überschuß von NH_3 nicht gefällt; ein Tropfen der Lsg. gibt jedoch infolge Dissoziation in destilliertem W. einen Nd. Unter Verwendung der Lsg. dieses Doppelsalzes gestaltet sich die *Best. der Nichtgerbstoffe* wie folgt: 100 ccm der nach Vorschrift hergestellten Gerbstofflg. werden allmählich unter heftigem Schütteln mit 6 ccm der Zn-Lsg. versetzt und filtriert. Das Filtrat ist farblos und klar. Zur Entfernung des Zn werden 65 ccm Filtrat mit 4 Tropfen Essigsäure und danach mit 1,5 ccm Schwefelammonium versetzt. Das Filtrat ist klar und frei von Zn; 50 ccm davon werden zur Best. der Nichtgerbstoffe bei 102 bis 105° im luftverdünnten Raume bis zur Gewichtskonstanz eingedampft und getrocknet. Da Ammoniumacetat und Schwefelammonium hierbei einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, ist von dem Gewichte der Nichtgerbstoffe ein entsprechender Abzug zu machen; Vf. fand hierfür in 4 Fällen: 0,0140, 0,0141, 0,0127 u. 0,0138 g. Bei einigen vergleichenden Verss. wurden mit diesem Verf. gut übereinstimmende Werte erhalten, die sich sehr den nach dem gegenwärtig offiziellen Verf. erhaltenen Werten näherten (Collegium 1910. 375—79. 17/9.) RÜHLE.

Albert Sommer, *Methoden der Asphaltuntersuchung*. Vf. gibt eine kurze Beschreibung derjenigen Methoden der Unters., die entweder ganz neu sind oder erst seit kurzem auf Asphaltmaterialien angewendet werden. Einen App. zur Best. der D., der diese schnell und genau zu bestimmen gestattet, hat Vf. vor kurzem angegeben; das Prinzip der vom Vf. befolgten Methode besteht darin, daß man den Asphalt in einem aus zwei Teilen bestehenden Gefäße erstarren läßt, dessen oberer, wegen der Zusammenziehung des Asphalts nur teilweise gefüllter Teil entfernt wird. Der voll gefüllte untere Teil faßt genau 10 ccm; die D. kann nun entweder durch direkte Wägung in der Luft oder aber in W. bei 15,5° bestimmt werden. Die sonst noch bei der Unters. zur Anwendung gelangenden Verf. sind die Best. des Asphaltgehaltes mittels PAe. (D. 0,648) oder eines Gemisches von A. (4 Tle.) und und Ä. (3 Tle.) oder, bei weichen Materialien, durch Abdampfen, bis eine bestimmte Konsistenz erreicht ist; letztere Methode ist die am allgemeinsten in Amerika angewendete. Wird diese Methode angewendet, so sind allemal anzugeben die Menge des in Arbeit genommenen Asphaltes, die Form des benutzten Gefäßes, die Temp., bei welcher abgedampft wurde, u. die Zeit, während welcher die Temp. eingehalten wurde, schließlich ob das Abdampfen im geschlossenen oder offenen Ofen, mit oder ohne Rühren geschah. Zur Best. des Paraffingehaltes unterwirft man den Asphalt der Dest. und bestimmt im Destillate gegebenenfalls das Paraffin nach den Verf. von ZALOZIECKI oder HOLDE; es empfiehlt sich nach Vf., stets den F. des abgeschiedenen Paraffins anzugeben, da ein gewisses Verhältnis zwischen F. des Paraffins und dem Prozentgehalt daran zu bestehen scheint. Zur Bestimmung des F. bedient sich Vf. der Capillarenmethode. Den Gehalt an Teer im Asphalt

bestimmt man in der Weise, daß man das Bitumen bis zur Verkokung destilliert und dann auf das Destillat Dimethylsulfat einwirken läßt; dieses löst Prodd. von Benzolcharakter, läßt dagegen Paraffin und olefinische KW-stoffe ungelöst. — In einem Anhang beschreibt Vf. noch kurz Verff. zur Best. von W. u. Schwefel in Asphalt; beide sind Modifikationen der von E. GRAEFE für Öle und Kohlen empfohlenen Methoden. Die Best. des W. geschieht durch Dest. des Asphaltes mit der gleichen Menge Petroleumdestillat (Handelsbezeichnung Texen; Kp. etwa 170 bis 290°), die Best. des Schwefels durch Verbrennung des Bitumens in einer Sauerstoffatmosphäre. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 181—87. Mai. [16/3.])

HELLE.

Wilhelm Vaubel, *Die Jod- und Bromzahlen der Harze, Kopale und Balsame*. Kopale u. Harze ändern, wie LEWKOWITSCH (The Analyst 26. 37; C. 1901. I. 765) gezeigt hat, beim Erhitzen auf höhere Temp. ihre Konstanten infolge Verflüchtigung von Kopal-, bezw. Harzöl. Vf. gibt zunächst die von ihm an nicht erhitztem Material erhaltenen Brom- und Jodzahlen an, denen er die von LEWKOWITSCH (l. c.) u. RUDLING (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10. 51; C. 1903. I. 1098) festgestellten gegenüberstellt. Zur Best. der Bromzahl werden zur Lsg. der in CCl_4 , Chlf. oder Bzn. gel. Substanz KBr-Lsg. und HCl zugefügt und mit KBrO_3 -Lsg. titriert, bis Br überschüssig vorhanden ist; diese Best. ist leichter u. sicherer auszuführen als die der Jodzahlen, die außerdem aus den Bromzahlen berechnet werden können. (Vgl. nachfolgendes Ref.) (Chem.-Ztg. 34. 978. 17/9. Darmstadt.)

RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Die Analyse des Schellacks*. Einleitend werden verschiedene Arbeiten über Schellack besprochen, die sich mit seiner Zus. (ENDEMANN, Journ. Franklin Inst. 165. 217; C. 1908. I. 1861), seinen Fälschungsmitteln (UMNEY, Pharmaceutical Journ. [4] 21. 653; C. 1906. I. 98) u. seinen Ersatzmitteln (ANDÉS, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11. 192; C. 1904. II. 964) beschäftigen. Zur quantitativen Best. des Harzgehaltes in Schellack kann benutzt werden: 1. Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. Schellack ist außer in A. in fast allen gewöhnlich angewandten Lösungsmitteln nur swl. — 2. Verwendung von Boraxlsg. Schellack und Kolophonium sind in Alkalien l., in Boraxlsg. dagegen nur Schellack. — 3. Benutzung der SZ., VZ. und EZ. Diese Werte schwanken innerhalb weiter Grenzen, so daß mit ihrer Hilfe ein Harzzusatz von 10—20% nicht nachzuweisen ist. — 4. Best. der Jod- u. Bromzahl (vgl. vorstehendes Ref.). Vf. zieht die Best. der Bromzahl vor, während LANGMUIR (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 12; C. 1905. I. 568) die Best. der Jodzahl mit WIJSScher Lsg. empfiehlt. (Chem.-Ztg. 34. 991—92. 20/9. 1008—9. 22/9. Darmstadt.)

RÜHLE.

Max Bottler, *Über Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 73—77. April. 102—5. Mai. 131—34. Juni. 159—61. Juli. 183—87. August. 209—12. September und 229—33. Oktober.)

ROTH-Cöthen.

P. H. Conradson, *Laboratoriumsproben für Schmieröle; Deutung der Analysen*. Bei der Prüfung von Schmierölen sind nicht nur die physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Öle zu berücksichtigen, sondern es ist auch die Art der Maschine in Betracht zu ziehen, für die das Öl als Schmiermittel verwendet werden soll; die Prüfungen sind also möglichst den in der Praxis sich ergebenden Bedingungen anzupassen. Um auch nach dieser Richtung hin allen Anforderungen genügen zu können, hat Vf. eine Maschine bauen lassen, mit deren Hilfe Schmieröle an allen Arten von Lagern, Stopfbüchsen etc. erprobt werden

können. Die Ergebnisse sowohl dieser Unters., als auch der physikalisch-chemischen Prüfung verschiedener Schmiermittel werden vom Vf. eingehend besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 171—81. Mai. [14/3.] Franklin, Pa. Galena-Signal Oil Co.) HELLE.

Paul Lemaire, *Offizielle alkalimetrische Bestimmung des Pyramidons*. Die Angabe des Codex, wonach 0,5 g chemisch reines Pyramidon in Ggw. von Helianthin 21,75 ccm n.-S. zur Sättigung verbrauchen, beruht auf einem Versehen. Tatsächlich sind zur Neutralisation nur 2,16 ccm n.-S. notwendig, so daß also entweder 5 g Pyramidon zu verwenden sind, oder, besser, mit $\frac{1}{10}$ -n.-S. zu titrieren ist. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 307—8. 15/8.) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier, *Analytische Chemie der Metalloide*. Bericht über die wichtigsten Arbeiten der letzten 10 Jahre. (Chem.-Ztg. 34. 985—86. 20/9. 1007—8. 22/9. 1017 bis 1018. 24/9. 1029—30. 29/9. 1038—40. 1/10.) HÖHN.

Nic. Teclu, *Über die Entzifferung von Schriftzeichen auf verkohlten und verbrannten Papieren*. Vf. unterwarf Papier einmal der trockenen Dest., wobei das Papier zwischen zwei je 1 mm dicken Eisenplatten entsprechenden Größe von beiden Seiten mit je einem weißen, nicht zu dünnen Blatte Saugpapier eingebettet und durch einen Brenner Bruchteile einer Minute oder auch paar Minuten erhitzt wurde. Bei einem zweiten Vers. wurde das Papier ohne Saugpapier zwischen durch Klemmen aneinander befestigten feinmaschigen Eisendrahtnetzen erhitzt, u. schließlich wurde die Probe zwischen der Eisenplatte und dem oben aufliegenden Drahtnetze, die aneinander geklemmt sind, gewissermaßen unvollkommen verbrannt. Die Verss. ergaben, daß durch die trockne Dest. wie durch die Verbrennung die Schrift- und Druckzeichen meist nur verändert, nicht zerstört werden, so daß eine Entzifferung auf diese Weise möglich ist. Zur Hervorhebung der Druckzeichen bei verkohlten Druckschriften empfiehlt sich, das verkohlte Blatt in einem Glas- oder Porzellanbehälter mit W. oder besser mit 10%ig. Glycerinlg. zu übergießen. Bei der Einäscherung eines bedruckten Blattes ist auf der Asche die Druckschrift auch einigermaßen sichtbar. Bei Tintenschrift, die meist Eisenverb. enthält, empfiehlt sich, das verkohlte Blatt, nachdem es vorher 2—3 Stdn. in einer KMnO_4 -Lsg. gelegen, mit einer schwach mit HCl versetzten Ferrocyankaliumlg. zu entziffern. Die auf dem verkohlten Blatte unsichtbaren Schriftzeichen können, ebenso die Druckzeichen, auch durch unvollkommene Verbrennung in der ursprünglichen schwarzen Schrift erhalten werden. Um die Schriftzeichen weiß zu erhalten, kann man auch das verkohlte vorbehandelte Blatt etwa 12 Stdn. in einer 25%ig. H_2O_2 -Lsg. liegen lassen. Handelt es sich um durch irgend einen Brand verkohlte Blätter, so legt man sie 3—4 Stdn. in etwa 20%ig. Glycerinlg., trocknet mit Filtrierpapier ab u. setzt sie etwa 24 Stdn. zwischen Glasplatten einer größeren Belastung aus. Falls nur auf einer Seite Druckzeichen waren, bestreicht man eine Glas- oder Celluloidplatte mit Chlf., legt auf die bestrichene Stelle Guttaperchapapier, bestreicht dieses mit Chlf. und klebt darauf das verkohlte Blatt, bezw. seine Bruchteilchen mit den Druckzeichen nach oben. In dieser Zurichtung können sie dann durch das physikalische Verf. entziffert werden. Zur Aufnahme von auf beiden Seiten zu entziffernden Blättern verwendet Vf. zwei gleichgroße, rechteckige, unter Umständen vergoldete Messingrahmen, von denen der eine der Länge nach, der andere nach der Breite auf je einer Seite mit Kupferdrähten in Abständen von 5—10 mm versehen ist, derart, daß beim Aufeinanderlegen Quadratfelder entstehen. (H. GROSS'

Technische Chemie.

A. Hoffmann, *Über ein beim Gaillard-Konzentrationsbetrieb auftretendes saures Zinksulfat*. Die S. einer Kammer, in welcher Zinkblenderöstgase verarbeitet werden, wurde konz.; sie floß vollkommen klar ab, setzte aber beim Abkühlen große weiße krystallinische Flocken ab. Diese stellen ein saures Zinksulfat dar von der Formel $ZnSO_4 \cdot 3H_2SO_4$, ziehen an der Luft begierig Feuchtigkeit an und werden hierbei unter starker Erwärmung in $ZnSO_4$ u. H_2SO_4 zerlegt. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1672—73. 2/9. [9/7.] Lazyhütte [O.-Schl.]) BLOCH.

P. Werner, *Über Achesongraphit als Schmiermittel*. Eingehende Beschreibung des Verfahrens von ACHESON zur technischen Herstellung von Graphit aus kohlehaltigen Materialien. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 161—67. September. [11/8.]) GROSCHUFF.

August Voelker, *Quarzgut und Quarzglas aus weißem Sande, deren Eigenschaften und Verwendungsarten*. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1857—61. 30/9. 1874 bis 1879. 7/10. Bonn-Beuel. — C. 1910. II. 1001.) BLOCH.

S. Keisermann, *Über die Hydratation und Konstitution des Portlandzements*. Vf. ergänzt die bisher üblichen kristallographischen und mikrochemischen Untersuchungsmethoden der Zemente durch ein Tinktionsverfahren: Als Reagens auf Tonerde dient Patentblau, auf Kalk alkoh. Anthrapurpurin, auf freie amorphe Kieselsäure (nicht Quarz) neutrales, auf gebundene (in den beim Zement in Betracht kommenden Silicaten) essigsäures Methylenblau. Nach diesem Verf. untersuchte Vf. die Hydratationsprod. einer Reihe von Schmelzen bekannter Zus. (Zemente, Calciumaluminat-, -silicate, -chromite, -ferrite): Die bei *Calciumsilicaten* auftretenden feinen Nadeln sind wasserhaltiges Calciummonosilicat (bilden sich bei der Hydratation der Calciumsilicate und auch aus dem Prod. von Kalk und Kieselsäurehydrat). Die Gelmasse des Zements ist ebenfalls hydriertes Monocalciumsilicat (vielleicht mit ein wenig freiem Kalk inkrustiert; bildet sich unter denselben Bedingungen wie die Nadeln und unterscheidet sich von diesen durch den Wassergehalt). Die großen hexagonalen Krystalle bestehen aus Kalkhydrat (bilden sich aus reinen Kalksgg.). Die kleinen hexagonalen Plättchen sind wasserhaltiges *Tricalciumaluminat* (Schmelzen von der Zus. des Tricalciumaluminats hydratisieren ausschließlich unter B. der Plättchen; bei geringerem Kalkgehalt treten außerdem Al-haltige Gelmassen auf). — *Calciumchromitschmelzen* der Zus. $CaO \cdot Cr_2O_3$ hydratisieren sich nicht. Schmelzen der Zus. $CaO \cdot 2Cr_2O_3$, mehr noch $CaO \cdot 3Cr_2O_3$ zeigten bei der Hydratation grüne, dem Tricalciumaluminat analoge hexagonale Plättchen. — *Calciumferrite* hydratisieren sich nicht.

Die Unters. von Klinkerdünnschliffen ergab, daß der *Klinker* ein Konglomerat sehr wahrscheinlich von Dicalciumsilicat und Tricalciumaluminat im Mengenverhältnis $4[2CaO \cdot SiO_2] + [3CaO \cdot Al_2O_3]$ darstellt. Freier Kalk bildet keinen wesentlichen Bestandteil des Zements; die bei der Hydratation spärlich auftretenden Kalkhydratkrystalle stammen von zersetztem Dicalciumsilicat. Die Hydratation des Dicalciumsilicats bedingt das Abbinden und leitet das Erhärten ein. Das Tricalciumaluminat ist für diese beiden Vorgänge ohne wesentliche Bedeutung. Ent-

sprechend binden auch Eisenzemente gut ab, ohne daß sich das Eisen an der Wasseraufnahme beteiligt. Durch die Ggw. des Tricalciumaluminats wird im wesentlichen der F. des Zements herabgesetzt, das Zerfallen der erkaltenden Schmelze verhindert und die Hydratationszeit verringert. (Kolloidchem. Beihefte 1. 423—53. 25/8. [Mai.] Jena. Inst. für techn. Chemie u. Mikroskopie der Univ.) GROSCHUFF.

O. Kröhnke, *Über die verschiedene Art der Rostung von Guß- und Schmiederohren*. Der Rostvorgang ist ein elektrolytischer Prozeß, der sich durch die von NERNST dargelegten elektroosmotischen Theorien erklären läßt. Je höher dissoziiert das Ionisationsmedium ist, desto mehr Eisen wird gel. Hierdurch findet auch die große Gefahr CO₂-haltiger W. für eiserne Rohrleitungen ihre Erklärung, weil der saure Charakter des Mediums die H-Ionenkonzentration vermehrt. Tritt freier O hinzu, und wird durch Oxydation eine schnelle Entfernung des ausgetauschten H bewirkt, so erfolgt eine Lösungsbeschleunigung. Gleichzeitig gehen die Ferroionen in den 3-wertigen Zustand über, und es bildet sich Fe₃(OH)₃. Der Sauerstoff spielt beim Rostprozeß des Eisens eine zwar ausschlaggebende, aber sekundäre Rolle. Alle jene Wrkgg., welche die Schnelligkeit der Entfernung des H erhöhen, wie z. B. die leitende Verb. des Fe mit Pt, werden die Rostung steigern, während andererseits leitende Verb. mit Zn die Schnelligkeit der Rostung vermindert. Das technische Eisen enthält aber fremde Bestandteile u. nimmt durch diese den anderen Metallen gegenüber eine besondere Stellung ein. Daher tritt die Lösungstension auf der Oberfläche des Eisens nicht gleichmäßig auf, sondern macht sich an einzelnen Punkten stärker, an anderen entsprechend schwächer bemerkbar. Es werden sich, vorausgesetzt, daß das Eisen von einem elektrolytisch leitenden Medium umgeben ist, Potentialunterschiede auf der Eisenoberfläche bilden, die, je höher der Gehalt des Eisens an fremden Bestandteilen, und je unregelmäßiger ihre Verteilung ist, in desto größerem Maße sich bemerkbar machen und eine umso erheblichere, bzw. schnellere Lsg. des Eisens zur Folge haben. Zur Unterstützung der elektrolytischen Theorie des Rostens haben CUSHMAN u. WALKER die sog. *Ferroylrk.* eingeführt. An den Stellen mit höherer Lösungstension, an welcher Eisen als Ferroion in Lsg. geht, muß bei Ggw. von Ferricyankalium infolge der eintretenden B. von Turnbulls-Blau die bekannte Färbung entstehen. An den Stellen mit geringerer Lösungstension, an welchen auf Grund der erörterten Prinzipien eine Ansammlung von OH-Ionen stattfindet, muß bei Ggw. von Phenolphthalein Rotfärbung eintreten (vgl. CUSHMAN, Journ. Franklin Inst. 165. 111; Journ. of the Iron and Steel Inst. 79. 33; C. 1908. I. 1339; WALKER, Metallurgie 6. 338; C. 1909. II. 387). Vf. demonstriert die Ferroylrk. an Photogrammen. Die Probe gestattet in gewissem Sinne einen direkten Rückschluß auf die Qualität der betreffenden Eisensorte, welche sich als direkte Folge der Ggw. größerer oder geringerer Gleichmäßigkeit darstellt. Die Farben erreichen ihren höchsten Ausdruck nach 3—4 Tagen.

Die vom Vf. erhaltenen Ergebnisse waren die folgenden: Die Materialunterschiede der zur Herstellung von Rohren verwendeten Eisensorten bedingen keine unterschiedliche Art der Rostung. Ohne Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit der Rohre müßten alle eisernen Rohre, die sich dann nur durch Verschiedenheiten in der chem. Zus. unterscheiden, gleichmäßig rosten. Je höher der Gehalt einer Eisensorte an fremden Stoffen ist, desto größer ist die anfängliche Rostgeschwindigkeit. Demgemäß zeigt Gußeisen eine höhere Rostungsanfangsgeschwindigkeit als Schmiedeeisen. Lokale Rostungen, insbesondere das Durchrosten von Rohrleitungen an einzelnen Stellen, sind in erster Linie die Folge von Beschädigungen der Rohroberfläche. In dieser Beziehung weist das gußeiserne Rohr dem schmiedeeisernen gegenüber insofern einen Vorteil auf, als die einen natürlichen Bestandteil des Rohres bildende Gußhaut weniger Verletzungen zu-

gänglich ist, als die oxydische Walzhaut der Schmiederohre, welche eine mehr mechanisch aufgelagerte Schicht darstellt.

Da das Schmiedeeisen infolge seines geringeren Gehalts an fremden Bestandteilen ein anfänglich langsamer rostendes Material darstellt, u. die Gußhaut der Gußrohre sich als eine Ausbildungsform der Oberfläche erwiesen hat, welche lokalen Abrostungen weit weniger zugänglich ist als die mit Verletzungen versehene Walzhaut des Schmiederohres, so müßte eine zweckmäßige Vereinigung dieser Vorzüge, d. h. die Herst. eines Rohres aus reinem Schmiedeeisen bei gleichmäßiger, unbeschädigter Oberfläche ein besonders rostwiderstandsfähiges Rohr liefern. (Gesundh.-Ingenieur 33. 393—404. 28/5. [März.] Berlin. Chem. Lab. d. K. Bergakad.) PROSKAUER.

E. Groschuff, Über Metallbeizen. 2. Mitteilung. Schwarzfärben von Kupfer und Kupferlegierungen mit alkalischer Persulfatlösung. (1. Mitteilung: Über Metallbeizen, s. MYLIUS u. v. LIECHTENSTEIN, Deutsch. Mechan.-Ztg. 1908. 133 u. 142.) *Natron* und *Kalilauge* allein geben auf *Kupfer* und kupferreichen Legierungen keine erkennbare Färbung; erst bei *Gegenwart oxydierender Stoffe* (O_2 , H_2O_2 , Na_2O_2 , Kaliumpercarbonat, Kaliumperborat, $K_2S_2O_8$, $KMnO_4$, K_2CrO_4) zeigen sich braune bis schwarze Färbungen. Das Kupfer wird im allgemeinen um so leichter schwarz gefärbt, je leichter zersetzlich das Oxydationsmittel ist. Zum Schwarzfärben von *Kupfer* und solchen *Legierungen, in denen Kupfer vorherrscht*, wird empfohlen, das Metallstück in 5%ig. NaOH unter öfterem Zusatz von ca. 1% $K_2S_2O_8$ einige Minuten auf etwa 100° zu erhitzen, bis die gewünschte Farbe erreicht ist. Zn, Sn, Al, Fe, Ni, Neusilber, Konstantan, Hart- u. Weichlot lassen sich durch diese Beize nicht schwarz färben; für Messing und Aluminiumbronze muß 10%ig. Natronlauge benutzt werden. Bezüglich der technischen Einzelheiten, insbesondere auch der Haltbarkeit muß auf das Original verwiesen werden.

Reine, wss. Lsgg. von *Kaliumpersulfat* greifen das Kupfer u. seine Legierungen verhältnismäßig wenig an (bunte, meist blauschwarze Anlauffarben); in dem Maße, wie sich die wss. Lsg. zers. und dabei unter Entw. von O_2 sauer wird, wird die zuerst entstandene dünne Oxydschicht wieder aufgelöst (bei den Legierungen bildet sich dabei, solange die Lsg. nur schwach sauer ist, vorübergehend eine matte Verkupferung) und allmählich auch das Metall angegriffen (Mattierung). Durch Zusatz von Alkali und Erhöhung der Temp. wird die Zersetzlichkeit des $K_2S_2O_8$ sehr gesteigert; gleichzeitig nimmt die Geschwindigkeit der *Oxydation des Kupfers* mit der Temp. zu, mit zunehmendem Alkaligehalt aber nur bis zu einem gewissen Maximum (für Cu und Tombak zwischen 5 u. 10%, Messing, Aluminiumbronze bei 10%, Zinnbronze bei 5% NaOH), nach welchem die Oxydationsgeschwindigkeit mit weiterer Zunahme des Alkaligehaltes infolge B. von passivem Kupfer (vgl. ERICH MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. 13. 137; C. 1907. I. 1486) allmählich abnimmt. Die Oxydation des Kupfers hört auf, sobald der Oxydüberzug vollkommen dicht ist. *Passives Kupfer* wird daher nicht gefärbt. Die Beizgeschwindigkeit nimmt mit dem $K_2S_2O_8$ -Gehalt erst schnell (bis etwa 1%), dann immer langsamer zu. Die mit dem Cu legierten Metalle setzen die Oxydationsgeschwindigkeit ebenfalls herab. Manche Verunreinigungen (Cu, Zn, Al) beschleunigen die Zers. des $K_2S_2O_8$ katalytisch. Störende Flecke (Lötflecke, passives Cu) lassen sich am einfachsten durch galvanische Verkupferung entfernen. Kupferoxydulüberzüge werden schneller als metallisches Cu geschwärzt. — *Zink* u. *Zinn* überziehen sich in alkal. Persulfatlsg. rasch mit einer leicht abwischbaren Schicht von ZnO, resp. SnO; Al veranlaßt stürmische O_2 -Entw. und löst sich auf. (Deutsch. Mechan.-Ztg. 1910. 134—38. 15/7. 141—46. 1/8. [10/6.] Sep. v. Vf. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

Dietrich Wegmann, *Beitrag zur Heißwasserweiche*. Vf. hat mit zwei Gerstensorten von außerordentlich hoher diastatischer Kraft die Verss. von MOUFANG (Wehschr. f. Brauerei 26. 350; C. 1909. II. 942) wiederholt, jedoch abweichend von diesem sehr ungünstige Resultate erzielt, die er der Verschiedenheit der Gerste zuschreibt. Vf. hat bei seiner Unters. als Ausdruck für das Enzymleben der Prodd. stets die diastatische Kraft bestimmt, doch ist diese nicht als einziges Kriterium für die Verzuckerungsfähigkeit anzusehen. Es wurde jedesmal (auch bei normaler Weiche) ein starkes Sinken der diastatischen Kraft während der Weiche konstatiert. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 450—54. 17/9.) PINNER.

J. Jais und C. Kreuzer, *Gersten der Ernte 1910*. Aus einer größeren Anzahl von Analysen ergeben sich folgende Mittelwerte:

Zahl	Provenienz	Wasser	Trockensubstanz von		
			Stärke	Stickstoff	Protein
42.	Ungarische (Sloven.) Gersten	14,76	61,48	1,81	11,31
7.	Bayrische Gersten	16,37	61,56	1,87	11,69
8.	Mährische Gersten	14,51	62,05	1,74	10,87
3.	Böhmische Gersten	14,99	63,00	1,67	10,44

(Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 461—62. 24/9. München. Wiss. Station f. Brauerei.) PINNER.

E. Noelting, *Zur Kenntnis der Beizenfarbstoffe*. Anthrachinonderivate fungieren auch als kräftige Beizenfarbstoffe, wenn sie eine Hydroxyl- und eine Aminogruppe in Nachbarstellung enthalten; in anderen Farbstoffklassen ist dieser Einfluß schwächer, aber dennoch merklich. Bis zu einem gewissen Grad, geringer als o-Stellung, kann auch p-Stellung von NH₂ und OH das Anfärben von Beizen bewirken. — Für folgende Anthrachinonderivate sind die auf Scheurerstreifen erzeugten Nuancen im Original tabellarisch zusammengestellt: 1-Oxy-2-aminoanthrachinon, 1-Amino-2-oxyanthrachinon, 1-Oxy-2-aminoanthrachinonimid, 1,8-Dioxy-2,4,5,7-tetraaminoanthrachinon, 1-Amino-2,4-dioxyanthrachinon, 1,3-Diamino-2-oxyanthrachinon, 1-Oxy-4-aminoanthrachinon, 1,5-Dioxy-4,8-diaminoanthrachinon und dessen Sulfosäuren (Alizarinsaphirole), 1,8-Dioxy-5,5-dinitroanthrachinon und 1,8-Dioxy-4,5-diaminoanthrachinon. (Chem.-Ztg. 34. 977—79. 17/9. Mülhausen i/E.) HÖHN.

Leopold Falk, *Zur Theorie der basischen Bleicarbonate*. (Vgl. S. 424 u. 848.) Bei längerer Einw. von zweibasischer Bleiacetatlg. auf Bleicarbonat sinkt die Basizität der Lsg. und erreicht schließlich ein Minimum; die vom Carbonat aufgenommene Menge PbO entspricht der B. einer Verb. 3PbCO₃·Pb(OH)₂·PbO = HO·Pb·O·CO·O·Pb·O·C(O₂Pb)·O·Pb·O·CO·O·Pb(OH) (I). Diese zerfällt bei längerem Kochen mit neutraler Bleiacetatlg. in 2PbCO₃·Pb(OH)₂ und PbO. Das basische Carbonat 5PbCO₃·2Pb(OH)₂·PbO (II.) erleidet in fertigem, getrocknetem Zustande unter denselben Bedingungen keine Spaltung; im Entstehungsmoment, also in Pastenform, liefert es dieselben Spaltungsprodd. wie I., nur reagiert hier das abgespaltene PbO sofort mit dem Carbonat unter B. von 2PbCO·Pb(OH)₂. — Carbonat II. kann als Verb. von 2 Mol. 2PbCO₃·Pb(OH)₂ mit dem hypothetischen Carbonat PbCO₃·PbO aufgefaßt werden.

Die amorphe und die krystallinische Modifikation des neutralen Bleicarbonats unterscheiden sich auch durch ihren chemischen Charakter. Die amorphe Form reagiert nur sehr träge mit PbO bei Ggw. von Bleiacetat, die krystallinische rasch und glatt, verliert aber diese Reaktionsfähigkeit beim Trocknen. Anscheinend be-

steht Polymerie nach PbCO_3 , u. $\text{Pb} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Pb}$. Analoge Beziehungen finden sich bei dem basischen Carbonat $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Beide Modifikationen desselben werden durch CO_2 und verd. NaHCO_3 -Lsg. rasch in neutrales Carbonat verwandelt. H_2S wirkt auf krystallinisches basisches Carbonat in wss. oder alkoh. Suspension nur wenig ein; Bleiweißsorten des Handels werden weitgehend zers., am wenigsten Kammerbleiweiß, da dieses beide Modifikationen des basischen Carbonats enthält. Neutrales PbCO_3 geht rasch in reines PbS über. — Die basischen Bleicarbonate lassen sich in zwei Reihen homologer Verb. ordnen. Zu der ersten gehören die polymeren Verb. $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, $4\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ etc; sie entstehen bei höherer Temp., sind Prodd. der Spaltung höher basischer Carbonate oder Hydrolyse von neutralem Carbonate, und bildet den Hauptbestandteil des *Kammerbleiweißes*. Zu der zweiten Reihe gehören I. und II., die nur in der Kälte beständig sind; II. ist der Hauptbestandteil des nach dem *holländischen* oder *russischen* Verf. erhaltenen *Bleiweißes*. (Chem.-Ztg. **34**. 937—38. 6/9.) HÖHN.

W. Lippert, *Über Verfälschung von Leinölfirnis mit Mineralöl*. Vf. warnt besonders die Maler vor der Verwendung von Ersatzfirnissen u. verfälschten Firnissen. Größere Mengen Harz u. Harzöl im Firnis verraten sich schon beim Verarbeiten, da Bleiweiß und bleihaltige Farben wie Metallfußbodenfarben sich mit den Harzbestandteilen beim Einrühren zu verdicken pflegen. Bei Ggw. von Mineralöl im Firnis scheidet sich beim Trocknen des Anstrichs und beim Einrühren mit Farben das Mineralöl vom Leinöl ab. Bei Ggw. von viel Mineralöl im Firnis kann man deutlich dicke, tropfenartige Ansammlungen auf der Oberfläche der Firnishaut beobachten, die sich auch ganz fettig anfühlt. Wenn ein guter Lackanstrich über einen solchen Firnis kommt, fängt der Lack zu kriechen und zu kleben an; der Anstrich wird bald unansehnlich werden u. schnell zerstört sein. Man wird daher stets sich von der Güte der verwendeten Firnisse überzeugen müssen. (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. **17**. 215—16. Sept. Lab. der Lackfabrik FRANZ ALBERT LIPPERT, Halle a/S.) ROTH-Cöthen.

Eugen Schmidt, *Zur Kenntnis polnischer Leimsorten*. Der mit einem ENGLERschen App. bestimmte Viscositätsgrad schwankte bei 8 Proben von 1,2115—1,6730. (Chem.-Ztg. **34**. 993. Lodz [Russ. Polen]. Lab. d. Firma R. BIEDERMANN.) RÜHLE.

L. E. Andés, *Modelliermassen*. Die seither gebrauchten Modelliermassen bestanden fast durchweg nur aus Wachs, dem härter oder weicher machende Substanzen, bezw. auch ein Farbstoff zugesetzt war. Sogenannte *Plastilina* enthielt neben Wachs und Öl noch Glycerin u. Mineralsubstanz. Die neueren, bei gewöhnlicher Temp. festen, fast harten Modelliermassen bestehen der Hauptsache nach aus Wachs (Bienen-, Japan- und Carnaubawachs), einem Harz (Dammar- oder Manilakopal) und Mineralsubstanz (Talkum) neben einem Teerfarbstoff. Vf. gibt Vorschriften zur Herst. derartiger Massen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 240—41. Oktober.) ROTH-Cöthen.

E. Groschuff, *Das System Öl-Wasser*. Eine allgemeine Aufforderung von VOSMAER (Chemisch Weekblad **7**. 539) zur Unters. des Systems Öl-Wasser, veranlaßt den Vf. zu einer vorläufigen Mitteilung über die *Löslichkeit von Wasser in Öl*. Gereinigtes *Petroleum* nimmt bei 15° etwa 0,005%, *Paraffinöl* etwa 0,003% W. auf. Mit zunehmender Temp. wächst die Löslichkeit, und zwar bei *Petroleum* stärker als bei *Paraffinöl*. (Chem. Weekblad **7**. 687. 30/7. [18/7.] Berlin u. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

A. Vosmaer, *Das System Öl-Wasser*. Da man nach der vorstehenden Mitteilung von GROSCHUFF annehmen könnte, daß ein Feuchtigkeitsgehalt des Öles wegen seiner geringen Menge für Transformatoren belanglos ist, teilt V. Diagramme von TOBEY mit, welche deutlich den schädlichen Einfluß eines Überschusses von 0,01 und mehr % W. auf das Isolationsvermögen von Transformatorölen zeigen. (Chemisch Weekblad 7. 731—32. 13/8. [August.] De Bilt.) GROSCHUFF.

Georg Grasser, *Künstlich gefärbte Gerbstoffextrakte*. Auramin kann Extrakten entzogen werden, indem 5 ccm Extrakt mit 2 ccm NaOH (1 : 10) versetzt und mit 5 ccm Bzl. ausgeschüttelt werden. Der Benzollsg. kann der Farbstoff durch konz. Essigsäure entzogen werden. Pikrinsäure kann, ohne Verwendung von NaOH, ohne weiteres durch Bzl. ausgezogen werden. Bei einigen anderen Farbstoffen, die aber kaum hierfür Verwendung finden dürften, hatte dieses Verf. keinen oder nur schlechten Erfolg. (Collegium 1910. 379—80. 17/9. Graz. Chem. Lab. d. Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 226939 vom 4/5. 1909. [13/10. 1910].

Gustav Brunn, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Schlicht- und Appreturmittels aus Melasse unter Entfärbung durch Säure, Knochenkohle und Zinkstaub*. Die mit Mineralsäure versetzte Melasse wird in bekannter Weise durch andauerndes Erhitzen mit Knochenkohle entfärbt, wobei die Menge der Mineralsäure derart bemessen wird, daß im Reaktionsprod. vornehmlich nur die aus den Salzen der Melasse stammenden organischen SS. vorhanden sind, worauf die S. mit Zinkstaub neutralisiert und hierdurch der Entfärbungsvorgang vollendet wird.

Kl. 8i. Nr. 226866 vom 6/10. 1908. [11/10. 1910].

Josef Kornelius Bleck, Hohenems, Österr., *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder unter Verwendung trocknender Öle*. Man kocht ein Gewebe aus Leinen, Ramiefaser od. dgl. in einer Mischung von Terpentin, Naphthalin, Weingeist, Holzöl, Leinölfirnis, sowie anderen trocknenden Ölen, Gummi arabicum, Öl, bezw. Fett unter Zusatz geeigneter Farbstofflsgg. Der imprägnierte Stoff wird dann mehrmals auf einer Seite mit der Mischung überzogen u. nach dem Trocknen einer längeren Behandlung mit Gerbbrühe unterworfen.

Kl. 8m. Nr. 226790 vom 24/10. 1909. [8/10. 1910].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren, Pelzen u. dgl.* Das Verf. besteht darin, daß man mit oder ohne Anwendung metallischer Beizen mit Lsgg. von Paradiaminen bei Ggw. von *m*-Diaminoanisol oder *m*-Diaminophenetol und oxydierend wirkenden Mitteln behandelt. Man erhält so lebhaft blaueschwarze Töne von großer Beständigkeit.

Kl. 8m. Nr. 226940 vom 29/8. 1908. [10/10. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von echten Färbungen auf der tierischen Faser*. Die Acylaminoanthrachinone eignen sich auch zum Färben der ungebeizten tierischen Faser in der Küpe. Die Patentschrift enthält eine ausführliche Tabelle der Färbungen auf Wolle und auf Seide.

Kl. 8m. Nr. 226941 vom 5/10. 1909. [13/10. 1910].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Aktiengesellschaft, Grünau bei Berlin, *Verfahren zum Färben mit in kolloidaler Lösung befindlichem Alizarin*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Alizarin in Alkali löst u. die alkal. Lsg. mit einer schwachen S. fast oder ganz neutralisiert oder auch in geringem Überschuß, d. h. nur so weit ansäuert, daß keine Fällung des Alizarins eintritt. Die Farbe der Lsg. schlägt von Blau in Rotgelb um. Die Lsg. ist beständig genug, um mit ihr Kreuzspulen im App. färben zu können. Die Nuance ist gelbstichiger als die mit Mononatriumalizarin erzielte; sie wirkt selbst noch lebhafter als der mit dem unl. Alizarin nach dem alten Türkischrotölverf. erzielte Farbton.

Kl. 12n. Nr. 227023 vom 30/11. 1906. [15/10. 1910].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 26/2. 1906 ist anerkannt.)

Bleach and Caustic Process Company, New-York, Einrichtung an elektrolytischen Zellen zur Ausführung des Verfahrens von Hargreaves-Bird oder für ähnliche Zwecke. An der Außenseite der dem Diaphragma anliegenden Elektrode sind schräge Flüssigkeitsableiter angeordnet, durch welche unter dem Einfluß der Schwerkraft die Fl., die durch die Elektrode hindurchdringt, an allen Punkten der Elektrodenfläche unmittelbar abgeleitet wird, wobei die die Flüssigkeitsableiter bildenden Drähte oder Streifen mit einer gelochten Platte Verbindung haben können, welche die von den Ableitungen abgeführte Fl. aufnimmt und zu diesem Zweck mit einer Vorrichtung zum Anpressen gegen die Ableiter und zur Verbindung der Ableiter an den Enden versehen ist.

Kl. 12i. Nr. 226791 vom 17/12. 1909. [8/10. 1910].

Karl von Schmoll, Wien, Verfahren zur Herstellung einer Alkalisilikat-(Wasserglas-)Lösung. Das Verf. besteht darin, daß das betreffende kieselensäurehaltige Material mit einem der bekannten Sinterungsmittel — sehr gut hat sich Borsäure bewährt — im Verhältnis 2 : 1 gemischt u. sodann bis zur Sinterung erhitzt wird. Die so erhaltene M. wird hierauf so rasch als möglich, um Wärmeverluste tunlichst zu vermeiden, in ein passendes Gefäß entleert, mit der kalten Zersetzungsf. übergossen und der möglichst dicht passende Deckel des Gefäßes sogleich geschlossen. Die Zersetzungsf. besteht aus 40 Tln. W., 1—2 Tln. Alkalichlorid und 2 Tln. Ammoniak. Durch die energische Einw. der kalten Zersetzungsf. auf das dunkelrot glühende Sintergut wird die Kieselsäure in kiesel-saures Alkali umgewandelt.

Kl. 12i. Nr. 226792 vom 8/2. 1910. [12/10. 1910].

Theodor Meyer, Offenbach, Einrichtung zur Verstärkung der Wirkungsweise von Tangentialkammern für die Schwefelsäureherstellung. Die Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß an der Kammer außer den vorhandenen Gaszu- und -ableitungsrohren noch ein besonderes Gaszuleitungsrohr und Gasableitungsrohr angebracht wird, und zwar das letztere an einer Stelle nahe über dem Kammerboden an der Außenwand selbst oder in deren Nähe, das erstere an einer höher gelegenen Stelle der Außenwand tangential zu derselben und in gleicher Richtung wie die anderen Tangentialzuleitungsrohre, und daß diese beiden Rohre außen, unter Zwischenschaltung eines Zug- und Druckerzeugers, miteinander verbunden sind. Welche Zirkulation dabei überwiegt, das hängt vom Verhältnis der Leistung der betreffenden Zug- und Druckerzeuger ab, als welche in der Regel Ventilatoren oder Exhaustoren von bekannter Art Verwendung finden.

Kl. 12i. Nr. 226793 vom 21/1. 1909. [10/10. 1910].

Hugo Petersen, Wilmersdorf-Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Absorptionswirkung des Gay-Lussac-Apparates bei der Herstellung von Schwefelsäure nach der Kammermethode*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gase vor ihrem Austritt aus dem Absorptionsssystem nur mit einer Absorptionsäure zusammenkommen, die zuvor zwecks Oxydation vorhandenen Metalloxydsalzes mit Stickstoffoxyde enthaltenden Gasen oder Fl. behandelt worden ist.

Kl. 12i. Nr. 226867 vom 20/9. 1908. [8/10. 1910].

Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf-Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffoxydul (N_2O) und Stickstoffoxyd (NO)*. Es wurde gefunden, daß Stickstoffoxydul in dem Gasgemisch von Stickstoff und Sauerstoff an gewissen Stellen einer sehr heißen Flamme in erheblichen Mengen vorhanden ist. Das Stickstoffoxydul wird aus der Zone der Erhitzung, die wohl die höchste ist, in welcher Stickstoff und Sauerstoff sich zu Stickstoffoxyd vereinigen, entfernt, und zwar mit zugleich erfolgreicher sehr starker Abkühlung, um den Zerfall des Stickstoffoxyduls in seine Komponenten zu verhindern. Es ist für das Verf. gleichgültig, ob die Oxydation des Stickstoffs durch Elektrizität oder durch Verbrennungsprozesse herbeigeführt wird. Wesentlich ist dagegen, daß von einem sehr starken und sehr raschen Temperaturgefälle Gebrauch gemacht wird u. die Abschreckung an derjenigen Stelle der Flamme erfolgt, an welcher das Maximum von N_2O gewonnen wird. Das gewonnene N_2O läßt sich durch die bekannten Mittel zur Verflüssigung von Gasen in eine Fl. verwandeln, die gemischt mit KW-stoffen, z. B. Petroleum, sehr starke u. gefahrlos transportierbare explosive Stoffe liefert. Man kann die Abschreckungsstelle in der Richtung der Flamme weiter verlegen und gewinnt so wiederum empirisch eine bestimmte Stelle, an der sich ein Maximum von Stickoxyd gewinnen läßt. Man kann auch von vornherein ein Gemenge von N_2O und Sauerstoff erhitzen, in dessen Flamme eine kritische Stelle zur Gewinnung von NO zu ermitteln ist.

Kl. 12i. Nr. 226942 vom 16/2. 1909. [13/10. 1910].

E. A. Behrens und **Joh. Behrens**, Bremen, *Verfahren zur Abscheidung von Kohlensäure aus solche enthaltenden Gasgemischen*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch eine dergestalt durchgeführte Kombination von Druckverflüssigung und Druckabsorption, daß das hochkomprimierte Gasgemisch zunächst, zwecks Verflüssigung eines Teiles der Kohlensäure, einer starken Kälte ausgesetzt und darauf mit einer Absorptionsfl. in Berührung gebracht wird, an welche es den Rest der Kohlensäure abgibt, der dann, durch Entlastung wieder abgespalten, als Gas zum Verdichter zurückkehrt, um in Gemeinschaft mit weiter angesaugten Mengen des Gasgemisches von neuem der starken Kälte ausgesetzt und flüssig abgeschieden zu werden.

Kl. 12i. Nr. 227012 vom 22/7. 1908. [13/10. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Stickoxyd im elektrischen Lichtbogen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen einer heißen Kathode und einer gekühlten Anode, welche vorteilhaft zwecks Abführung der Gase hohl ausgebildet ist, einen Gleichstromlichtbogen zweckmäßig unter schwachem Minderdruck erzeugt, wobei der Abstand der Elektroden und die auf die Flächeneinheit derselben entfallende Energie so gering gehalten wird, daß infolge der Wärmeableitung seitens der Elektroden ein relativ kalter Bogen erzeugt wird. Die Kathode kann z. B. aus einem Iridiumblech bestehen, auf welches eine kleine Menge Kalk aufgebracht ist. Sofern der Kathode nicht durch den Strom selbst eine genügend hohe Temp. erteilt wird, wird

sie auf irgendwelchem Wege, z. B. durch einen Hilfsstrom, zur Weißglut erhitzt. Die Strombewegung im Bogen besteht wesentlich in einem Übergange freier negativer Elektronen von der Kathode zur Anode, die auf ihrem Weg durch Ionenstoß B. nitrosor Prodd. bewirken, ohne daß eine extreme Temp. erreicht würde. Denn da die Anode k. ist, die Kathode nicht wesentlich über etwa 1500° h. wird, so macht die Wärmeableitung unmöglich, daß bei dem kurzen Abstand zwischen beiden sich eine wesentlich höhere Temp. herausbildet. Mit dieser Anordnung kann man *Stickoxyde* entweder bei mäßiger Konzentration mit hervorragend günstiger Ausbeute oder bei geringerer Ausbeute mit sehr hoher Konzentration gewinnen.

Kl. 12i. Nr. 227095 vom 2/10. 1909. [15/10. 1910].

Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik, St. Petersburg, Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. Die Vorrichtung betrifft diejenige Art von Kontaktapparaten zur Darst. von *Schwefelsäureanhydrid* aus *Schwefeldioxyd* und *Luft* (Sauerstoff), bei welcher ein vom umzuwandelnden Gasgemisch zu durchströmender Raum (Ausgleichsraum) der Kontaktmasse vorgeschaltet ist, in welchen diese die in ihr freier werdende Wärme (Reaktionswärme) ausstrahlt, und ferner die Kontaktmasse in der Art auf zwei hintereinander geschaltete Reaktionsräume verteilt ist, daß im vorderen Reaktionsraum der Hauptteil der M. in Form einer gleichmäßigen Schicht über eine große Fläche ausgebreitet und der Rest der Masse auf den nachgeschalteten Reaktionsraum verteilt ist.

Der die Hauptschicht der Kontaktmasse tragende durchlässige Boden ist auseinandernehmbar aus einer Anzahl von Elementen oder Teilböden zusammengesetzt und jedes solche Element mit einem vollwandigen hohlen Türmchen von solcher Höhe besetzt, daß es aus der Masseschicht hervorragt. Zugleich ist die Anordnung getroffen, daß der Ausgleichsraum behufs Vermeidung von Wärmeverlusten von einer stehenden heißen Gasschicht umschlossen ist.

Kl. 12m. Nr. 227175 vom 29/8. 1909. [15/10. 1910].

Paul Prior, Frankfurt a. M., Verfahren zum Aufschließen reduzierbarer Salze und Mineralien, insbesondere der Sulfate der alkalischen Erden. Es wird durch ein entzündetes Gemenge des aufzuschließenden Stoffes mit Brennstoff ein Luftstrom hindurchgeleitet. Man kann so Bariumsulfid und Bariumoxyd aus Bariumsulfat gewinnen.

Kl. 12p. Nr. 227013 vom 19/1. 1908. [13/10. 1910].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon und 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4- α -bromisovalerylamino-5-pyrazolon. Läßt man auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon oder dessen Salze, sei es in Lösung oder in Aufschwemmung in unwirksamen Lösungsmitteln, die Halogenide der Isovaleriansäure oder der α -Bromisovaleriansäure einwirken, so entsteht das 4-Isovaleryl-, bezw. das 4- α -Bromisovalerylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon. Beide Körper sollen wegen ihrer wertvollen, therapeutischen Eigenschaften als Arzneimittel angewendet werden. — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isovalerylamino-5-pyrazolon bildet farb- und geruchlose, bitter schmeckende Krystalle, F. 203°; in Methylalkohol u. Chlf. ll., in Äthylalkohol u. Bzl. von Zimmertemp. wl., leichter in sd. Äthylalkohol und Bzl. Die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid blutrot, durch Silbernitrat nach einiger Zeit braun gefärbt; mit verdünnter Salzsäure versetzt u. erwärmt, tritt Geruch nach Isovaleriansäure auf. — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4- α -bromisovalerylamino-5-pyrazolon krystallisiert in glänzenden Blättchen, schm. bei 206° unter Zers.; wl. in W., ll. in h. A. Eisenchlorid färbt die wss. Lsg. gelb.

Kl. 17g. Nr. 227100 vom 29/1. 1909. [14/10. 1910].

Rudolf Mewes, Berlin, *Gastrennungsverfahren für permanente Gase mit oder ohne Beimischung leichter kondensierbarer Gase*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das zu trennende Gasgemisch in einen auf Unterdruck u. einer diesem Drucke entsprechenden Temp. zu erhaltenden Raum einströmen u. darin durch die gekühlten Wandungen (Rippen, Röhren etc.) hindurch so weit abkühlen läßt, bis die Kondensationstemp. und Spannung des leichter kondensierbaren Bestandteiles des Gasgemisches erreicht ist, so daß eine Übersättigung des schwerer kondensierbaren Teiles eintritt und ersterer sich niederschlägt.

Kl. 21b. Nr. 227192 vom 16/3. 1909. [14/10. 1910].

Georges Schauli, London, *Galvanisches Element mit manganoxxydhaltigem Depolarisator und durch Stärke verdicktem Elektrolyten*. Als Depolarisator dient eine Mischung, die durch Schmelzen von *Mangan* in einem Graphittiegel und Erkalten unter Luftzutritt erhalten wird. Wenn man *Phloridzin* oder eines seiner Derivate in Verb. mit dem im Graphittiegel erschmolzenen manganhaltigen Prod. verwendet, so vermag das Element eine größere Menge Sauerstoff aufzuspeichern u. abzugeben.

Kl. 21f. Nr. 226702 vom 24/7. 1909. [8/10. 1910].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Anordnung zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen*. Die Fäden werden von einem durchsichtigen, leicht auswechselbaren Einsatzrohr umgeben in den Rezipienten gebracht. Der Rezipient selbst bleibt dann vollständig klar, während der Einsatz ohne Schwierigkeit ausgewechselt werden kann, sobald der Nd. seine Durchsichtigkeit zu sehr beeinträchtigt.

Kl. 22b. Nr. 226879 vom 5/3. 1909. [8/10. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung grauer bis braunschwarzer Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*. Es wurde gefunden, daß die Mercaptane, bezw. Disulfide des Anthrachinons beim Behandeln mit Alkalipolysulfid bei höherer Temp. in Farbstoffe übergeführt werden, welche sich von den Disulfiden dadurch unterscheiden, daß sie durch alkal. Hydrosulfit nicht zu den Mercaptanen reduziert werden, sondern Küpen liefern, in welchen sie sich auf der Faser fixieren lassen. Durch Spülen oder nachträgliche Oxydation erhält man graubraune bis schwarzbraune Färbungen von hervorragender Echtheit. Die Überführung in die neuen Farbstoffe geschieht durch Schmelzen mit Alkalipolysulfiden mit oder ohne Anwendung von Druck. Man kann die Mercaptane auch durch solche Anthrachinonderivate ersetzen, welche in der Schwefelalkalischmelze primär Mercaptane liefern, wie z. B. Rhodanide und Xanthogenate, oder Halogenide u. Sulfo Säuren. — Die erhaltenen Farbstoffe stellen braune bis schwarze Pulver dar, welche in W., Alkali und Schwefelalkali unl. sind. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Anthrachinon-1-mercaptan*, von *Anthrachinon-2-mercaptan* und *Anthrachinon-1,5-disulfosäure*.

Kl. 22b. Nr. 226957 vom 5/3. 1909. [10/10. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung olive- bis schwarzbrauner Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*. Es wurde gefunden, daß die Mercaptane, bezw. Disulfide des Anthrachinons durch Schmelzen mit Schwefel bei höherer Temp. unter Entw. von Schwefelwasserstoff in Farbstoffe übergeführt werden, welche sich von den Disulfiden dadurch unterscheiden, daß sie durch alkal. Hydrosulfit nicht zu den Mercaptanen reduziert werden, sondern Küpen liefern, in welchen sie sich auf der Faser fixieren lassen. Durch Spülen

oder nachträgliche Oxydation erhält man olive- bis schwarzbraune Färbungen von hervorragender Echtheit. Die neuen Farbstoffe stellen schwarze Pulver dar, welche in W., Alkali, Schwefelalkali und organischen Lösungsmitteln unl., in konz. Schwefelsäure nur schwer, leichter in Oleum l. sind.

Kl. 22b. Nr. 227104 vom 29/12. 1908. [13/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 225232 vom 10/6. 1908; C. 1910. II. 932.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. An Stelle der Aminoanthrachinone werden *Aminodianthrachinonyl*, bezw. deren Derivate benzoylet. Man gelangt so ebenfalls zu Prodd., die Baumwolle und Wolle in der Küpe in schönen, echten Tönen anzufärben vermögen. *p,p*-*Diaminodianthrachinonyl* (erhältlich aus 1,4-Nitrochloranthrachinon durch Behandeln mit Kupfer und nachfolgender Reduktion des erhaltenen Dinitrodianthrachinonyls) gibt mit Benzoylchlorid eine Benzoylverb., die in allen organischen Lösungsmitteln wl. ist. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt. Ungebeizte Baumwolle wird in der Küpe in schönen, gelben, echten Tönen angefärbt.

Kl. 22b. Nr. 227105 vom 26/5. 1909. [13/10. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer, violetter bis blauer Triphenylmethanfarbstoffe. Durch Kondensation von *p*-Chlorbenzaldehyd mit aromatischen *o*-Oxycarbonsäuren und Oxydation der so erhaltenen Leukoverbb. erhält man nachchromierbare Farbstoffe, die jedoch wegen ihrer Alkalinechtheit wenig Interesse besitzen. Durch Erwärmen mit aromatischen Basen gehen diese Farbstoffe in andere über, die durch ihren reinen Farbton, sowie gute Alkali- und Walkechtheit von großem Werte sind. Das Umsetzen mit den Basen erfolgt bereits bei Wasserbadtemp.; ein Zusatz von einem Salz der Base wirkt beschleunigend auf die Rk., ist aber nicht notwendig. Die Umsetzung kann auch in einem Lösungsmittel, z. B. 90%ig. Essigsäure, stattfinden. Da die erhaltenen Farbstoffe halogenfrei sind und aus *p*-Brombenzaldehyd dieselben Farbstoffe erhalten werden, besteht die Rk. höchstwahrscheinlich in einem Austausch des Halogenatoms gegen den Basenrest. Die Parentschrift enthält ein Beispiel für die Behandlung des Farbstoffs aus *p*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Kresotinsäure mit *p*-Toluidin.

Kl. 22e. Nr. 226880 vom 25/11. 1908. [8/10. 1910].

Gilbert John Fowler, Broad Oak (Urmston b. Manchester, Engl.), Verfahren zur Herstellung von reinem Lac-dye. Der Schellack oder ein anderes lac-dye-haltiges Rohmaterial wird vor der Behandlung mit Alkali mit einem Lösungsmittel für Schellack und das gleichzeitig mit diesem vorhandene Wachs extrahiert.

Kl. 23a. Nr. 226802 vom 6/8. 1907. [11/10. 1910].

Charles Byron Clark, Bangor (Maine, V. St. A.), Verfahren zur Gewinnung von Terpenkohlenwasserstoffen, insbesondere des Terpentins, aus Holz bei dem Sulfitkochprozeß. Es wird während des durch Einleiten von hochgespanntem (5 bis 6 Atm.) Wasserdampf bewirkten Kochprozesses die die Terpenkohlenwasserstoffe und andere Extraktivstoffe des Holzes enthaltende Fl. aus dem Kocher abgezogen, wenn in dem Kocher die für den Kochprozeß erforderliche Temp. von etwa 143° erreicht ist, und die Fl. hierbei eine dunkle Farbe anzunehmen beginnt, worauf die Extraktivstoffe von der abgezogenen Fl. getrennt und in bekannter Weise gereinigt werden.

Kl. 23b. Nr. 226958 vom 13/5. 1909. [13/10. 1910].

Auguste Testelin und Georges Renard, Brüssel, *Verfahren zur Umwandlung von Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffen in leichter siedende Produkte*. Die umzuwandelnden Fll. werden unter einem Druck überhitzt, der die der angewandten Erhitzung von ungefähr 400—450° entsprechende Spannung ihrer Dämpfe überschreitet, so daß die *Kohlenwasserstoffe* die zur Ausführung des Verf. benutzte Vorrichtung in flüssigem Zustande durchströmen.

Kl. 23b. Nr. 226959 vom 1/4. 1909. [13/10. 1910].

Josef Weiser, Mährisch-Schönberg, Österr., *Verfahren zur Abscheidung des Paraffins aus Paraffinbutter*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die den Filterpressen entnommene *Paraffinbutter* entweder gleichzeitig in förder- und abpreßbare Form oder nacheinander zunächst in förderbare und nach erfolgter Förderung unmittelbar vor dem Abpressen in abpreßbare Form übergeführt wird, worauf die so vorbereitete *Paraffinbutter* durch ein durchlochstes Preßrohr unter Erwärmen gedrückt wird. Die *Paraffinbutter* kann entweder durch einen Wasserstrahl granuliert werden oder wird in ebenfalls bekannter Weise durch Verrühren bei geeigneter Temp. bis zur breiartigen Konsistenz in förder- und abpreßbare Form übergeführt, oder es kann die *Paraffinbutter* durch Erwärmen zunächst förderbar gemacht u. unmittelbar vor Eintritt in das durchlochte Preßrohr abgekühlt werden.

Kl. 29b. Nr. 227198 vom 27/8. 1909. [14/10. 1910].

Karl Hofmann, München, *Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen, die zur Erzeugung künstlicher Fäden, künstlichen Roßhaars oder von Films geeignet sind*. Es wurde gefunden, daß konz. Phosphorsäure in Mischung mit konz. Essigsäure entsprechend ihrer im Vergleich zur Schwefelsäure schwächeren Säurenatur die Cellulose viel weniger abbaut und doch zu einem zähen Sirup auflöst, aus dem in der üblichen Weise durch W., Laugen, Salzsgg. oder auch durch Alkohole, Fäden, Haare oder Films gewonnen werden, die nach Glanz, Festigkeit und chemischer Beschaffenheit den unter dem Namen Glanzstoff und Viscoseseide bekannten Prodd. ähnlich sind. Es tritt nicht etwa Acetylierung der Cellulose ein; denn von den Acetylcellulosen unterscheidet sich der aus Essigsäure-Phosphorsäurelsg. erhaltene Stoff durch seine Unlöslichkeit in Chlf., Tetrachlorkohlenstoff und Anilin, durch sein Bindungsvermögen für basische Farbstoffe sowie durch seine Zusammensetzung. Das besondere Lösungsvermögen von Phosphorsäure-Essigsäuremischungen für Cellulose beruht wahrscheinlich auf der B. von Phosphoressigsäure, die bei tiefer Temp. in Krystallen von der Zusammensetzung $\text{PO}_4\text{H}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{H}_6 : (\text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$ daraus abgeschieden werden können.

Kl. 30h. Nr. 226804 vom 24/3. 1909. [10/10. 1910].

E. Sommer, Winterthur, Schweiz, und **F. L. Kohlrausch**, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von gasförmigen Emanationen der Radioelemente*. Es werden die aus den Fll. beim Erhitzen entbundenen Dämpfe einer mehr oder minder vollständigen Kondensation unter Rückfluß unterworfen, wobei die *Emanationsgase* mehr oder minder trocken entweichen.

Kl. 32a. Nr. 226809 vom 1/12. 1908. [10/10. 1910].

Jakob Bredel, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Quarzglasgegenständen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Formkern aus einem für elektrische Heizwiderstände geeigneten Stoffe (z. B. Siliciumcarbid mit Graphit) in feinkörnigem Quarz einbettet und durch Einschalten in einen Stromkreis so er-

hitzt, daß das am Kern anlagernde Schmelzgut zusammenschmilzt, darauf von dem erschmolzenen Körper das überschüssige, nicht angeschmolzene Schmelzgut entfernt und den um den Kern liegenden Körper unter Einw. des elektrischen Stromes vom Kern aus und unter Anwendung einer Knallgasflamme von außen bis zum Verschwinden der eingeschlossenen Gasblasen weiter erhitzt.

Kl. 38h. Nr. 226975 vom 8/5. 1908. [13/10. 1910].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., *Imprägnierflüssigkeiten für Holz, Papier, Pappe u. dgl.* Die Imprägnierflüssigkeiten bestehen aus einer ammoniakal. Lsg. der Fluoride, Chromate, Arsenate, Arsenite und Antimonite von Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt, Cadmium oder Silber, eventuell unter Zusatz anderer bekannter wasserlösli. oder mit W. emulgierbarer Imprägniermittel.

Kl. 39b. Nr. 226887 vom 5/8. 1909. [8/10. 1910].

Leo Hendrik Baekeland, Yonkers, V. St. A., *Antifrikionsmaterial*. Das Material besteht aus dem unl. und unschmelzbaren Kondensationsprod. aus Phenolen u. Formaldehyd u. Wärmeleitern, wie beispielsweise Metall, Graphit o. dgl., welch letztere in Form von Körnern, Pulver oder zusammenhängenden Flächen der M. einverleibt werden.

Kl. 55b. Nr. 226658 vom 26/5. 1909. [8/10. 1910].

Max Müller, Finkenwalde b/Stettin, *Verfahren zur Beseitigung der bei der Sulfatzellstofffabrikation durch den Ofenprozeß entstehenden Gerüche*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die durch Abkühlung entwässerten und an ihrem Kohlensäuregehalt verminderten Ofengase, welche gegebenenfalls von Schwefelverbb. teilweise oder ganz befreit worden sind, mit oder ohne Zuführung frischer Verbrennungsluft beim Niederschmelzen des Ofengutes im Gebläseschmelzofen durch fortgesetzten Kreislauf zur Wiederverwendung gebracht werden.

Kl. 55b. Nr. 226912 vom 1/4. 1909. [11/10. 1910].

William Burton, St. John (New-Brunswick, Canada), *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Cellulose aus Holz, bei welchem die Aufschließung der Holzspäne durch eine chemische Lösung in der Wärme erfolgt*. Die Späne werden gleichzeitig mit der Behandlung durch die aufschließende Lauge in der Wärme einem Zerkleinerungsprozeß unterworfen.

Kl. 57b. Nr. 226982 vom 17/7. 1909. [13/10. 1910].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von für Reproduktionszwecke geeigneten lichtempfindlichen Papieren und sonstigen Stoffen*. Man kann einen lichtempfindlichen, haltbaren und unmittelbar für den Gebrauch fertigen schichtlosen Bildträger (Papier oder sonstige geeignete Stoffe), der ein bequemes und leichtes Bemalen und Retuschieren gestattet, herstellen, wenn man eine Bromsilberemulsion, zu deren mit Gelatine oder Agar-Agar bereiteten Ansatz man am besten eine Schleimlsg. verwendet, in üblicher Weise auf die betreffende Unterlage maschinell aufträgt, gegebenenfalls die überschüssig aus dem Behälter mitgenommene Emulsion ablaufen läßt und den in die Faser nicht eingedrungenen Teil der Emulsion mechanisch wieder entfernt. Das kann in der Weise geschehen, daß man z. B. die mit der Emulsion beschickte Papierbahn im weiteren Verlaufe einen Glasschaber passieren läßt, der den auf der Papieroberfläche haftenden Teil der Emulsion abstreift.

Kl. 57b. Nr. 227129 vom 4/12. 1909. [14/10. 1910].

Josef Bieder, Steglitz b/Berlin, *Verfahren zur Erzeugung photographischer Bilder mittels lichtempfindlicher Schichten, die aus Asphalt und ähnlichen Stoffen einestheils und Kautschuk, Guttapercha, Balata oder ähnlichen Stoffen andernteils bestehen.* Wenn Asphalt mit Kautschuk zugleich in einem Lösungsmittel gel. wird, diese Lsg. auf eine Unterlage aufgegossen und getrocknet wird, so bleibt in dem eingetrockneten Kautschuk der Asphalt noch in Lsg., die durch Belichtung zerstört wird, indem sich der Kautschuk ausscheidet und sich anscheinend auf der Oberfläche der Schicht ablagert, so daß die sonst klebrige Schicht ihre Fähigkeit verliert, Staubfarben festzuhalten. Gleichzeitig wird die dünne Schicht für A. und ähnliche Stoffe, sowie auch für Gemische von A. und W. durchlässig. Es dringen auch Farbstoffe, die in solchen Lösungsmitteln gel. sind, hindurch, und wenn man eine Unterlage verwendet, die sich mit solchen Farbstoffen anfärbt, so bekommt man ein photographisches Bild mit allen Feinheiten, und zwar von einem Negativ ein Positiv, während beim Einstauben nach Patent 211329 (C. 1909. II. 666) vom Negativ ein Negativ erhalten.

Kl. 57c. Nr. 226832 vom 8/12. 1908. [11/10. 1910.]

Bertha Stolze geb. Haberecht, Dorothea Stolze, Margarete Stolze und Erwin Stolze, Charlottenburg, *Photochemische Messurflasche zum Abmessen fester Flüssigkeitsmengen.* Es ist ein hohler, mit vier Löchern versehener Stöpsel in dem vier Kanäle aufweisenden Flaschenhals zwischen festen Anschlüssen, die auch das Herausfallen des Stöpsels verhindern, drehbar angeordnet.

Kl. 78a. Nr. 226598 vom 14/5. 1905. [5/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223922 vom 26/7. 1904.)

Geka-Werke Offenbach Dr. Gottlieb Krebs, G. m. b. H., Offenbach a. M., Verfahren zur Herstellung von orthochromatischen Zeitlichtpulvern. Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. zur Herst. von orthochromatischen Zeitlichtpulvern ist dadurch gekennzeichnet, daß man in diesen Pulvern das Magnesium durch Calcium ersetzt. Es kommen als flammenfärbende Körper eine Reihe von Verbb. zur Verwendung, wie Fluornatrium, Fluorcalcium, Fluorkupfer etc., welche mit dem Metall das entsprechend gefärbte Licht geben.

Kl. 80b. Nr. 226934 vom 5/8. 1908. [13/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 208181 vom 23/7. 1908; C. 1909. I. 1372.)

Carl Schroeder, Hemkenrode, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von staubförmig gelöschtem Kalkhydrat.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem Schacht unten abgezogene Kalk nicht sogleich vollständig fein gemahlen wird, sondern daß erst die ungelöschten Grieße ausgeschieden und dem frischen, erst zu löschenden Kalk beigegeben werden, wobei unter Ausnutzung der Löschenenergie des frischen Kalkes, nötigenfalls unter mehrmaligem Hindurchführen der Massen durch Löschschaft und Mühle, die unvollständig gelöschten Teile völlig nachgelöscht werden.

Kl. 80b. Nr. 227248 vom 28/4. 1908. [15/10. 1910].

Anton Hambloch, Andernach a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Zeolithkünststeinen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Puzzolane, Traß und andere vulkanische Rohstoffe mit größerem Gehalt an l., d. h. verbindungsfähiger Kieselsäure mit Calciumhydroxyd (Kalkhydrat), gegebenenfalls unter Zuschlag von Zement, gemischt werden, worauf die aus dem Gemisch hergestellten Formsteine der Einw. von gespanntem Dampf in bekannter Weise ausgesetzt werden.

Kl. 85 a. Nr. 227087 vom 24/11. 1908. [13/10. 1910].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von keimfreiem Trinkwasser*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man keimhaltiges W. über einen Zeolith filtrierte, der höhere Manganoxyde enthält, oder daß man ein keimhaltiges W. mit Lsg. von Permanganaten im Überschuß versetzt und dann über einen Zeolith filtrierte, der durch Manganoxydulsalzlsgg. reduzierte Manganoxyde enthält.

Kl. 89 c. Nr. 226855 vom 27/11. 1909. [10/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194046 vom 13/12. 1905; C. 1908. I. 1125.)

Hermann Claassen, Dormagen, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Abfallwässer der Diffusion*. Die nach der Klärung der Diffusionsabwässer übrig bleibende geringe Menge der schlammhaltigen Fl. wird zwecks Beseitigung des Schlammes und Verwertung zum Absüßen des Sättigungsschlammes durch den Schlammkanal in eine mit Sättigungsschlamm beinahe gefüllte Filterpresse zwischen die Kuchenhälften der Schlammkammern eingeführt.

Bibliographie.

- Elsden, J. V.**, Principles of Chemical Geology. Review of the application of the equilibrium theory to Geological Problems. London 1910. 8. 230 pg. cloth. Mark 5,50.
- Grimmer, W.**, Chemie und Physiologie der Milch. Kurzes Lehrbuch. Mit Einleitung von ZIETZSCHMANN: Bau und Funktion der Milchdrüse. Berlin 1910. 8 mit 37 Figuren. Gebunden. Mark 10.
- Henglein, M.**, Lötrohrprobierkunde. Qualitative Analyse mit Hilfe des Lötrohres. Leipzig 1910. 12. 83 SS. mit 10 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.
- Kayser, H.**, Handbuch der Spektroskopie. (6 Bände.) Band V. Leipzig 1910. gr. 8. VI u. 853 SS. mit 2 Tafeln u. 3 Figuren. Mark 48.
Band I—IV. 1900—1908. 808. 705. 612 u. 1267 SS. mit 8 Tafeln u. Figg. Mark 190.
- Leiser, R.**, Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen. Halle 1910. gr. 8. 74 SS. mit 15 Figuren. Mark 3,60.
- Lipski, J.**, Über Synthese des Ammoniaks aus den Elementen. Braunschweig 1909. 8. 57 SS. Mark 1,80.
- Luff, A. P.**, and **Candy, H. C. H.**, Manual of Chemistry, theoretical and practical, inorganic and organic. New edition, enlarged. London 1910. 12. 638 pg. cloth. Mark 7,80.
- Rauter, G.**, Allgemeine Chemische Technologie. 2. Auflage. Leipzig 1910. 12. 148 SS. Leinenband. Mark 0,80.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge**. Herausgegeben von **W. Herz**. Band 15. Heft 8—12. Stuttgart 1910. gr. 8. SS. 287—471. Mark 6.
Inhalt: **Walden, R.**, Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Subskriptionspreis für den jetzt vollständigen Band, 471 SS. mit 8 Figg., Mark 12.
- Schwalbe, C. G.**, Die Chemie der Cellulose, unter besonderer Berücksichtigung der Textil- u. Zellstoffindustrien. 1. Hälfte. Berlin 1910. gr. 8. SS. 1—272. Mark 9,60.