

# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 22.

30. November.

## Apparate.

**Henry J. S. Sand**, *Vakuumdichte Verschlüsse zwischen Eisen und Glas*. Die einzuschmelzenden Metalldrähte werden mit kleinen Stahlröhren umhüllt, deren Elastizität einen vakuumdichten Verschuß ermöglicht. Man schm. den Eisendraht in das Glas, drückt, während dieses noch heiß ist, ein den Draht röhrenförmig umgebendes, erhitztes Stahlstückchen einige mm in die Glasmasse und lötet nach dem Erkalten die Röhre an den Draht. Röhren mit auf diese Weise eingeschmolzenen 1 mm starken Eisendrähften hielten monatelang Kathodenlichtvakuum. — Möglicherweise läßt sich diese Methode auch für Verb. zwischen Quarzglas und Iridium verwerten. (Chem. News **102**. 166—67. 30/9.) HÖHN.

**A. Kumm**, *Ein neues Rückschlagventil*. Das im Original abgebildete Rückschlagventil dient dazu, das Zurücksteigen von W. in Räume, die mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert sind, zu verhüten. Die Dichtung erfolgt durch Andrücken eines mit Gummi überzogenen Glasstöpsels an eine Glasröhre. Der App. ist zu beziehen durch die Firma BENDER & HOBEIN, München. (Chem.-Ztg. **34**. 1136. 25/10. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) ALFELD.

**Stephan Jahn**, *Über eine elektrische Thermostatenregulierung*. Die üblichen elektrischen Reguliervorrichtungen benutzen Quecksilber als Kontaktflüssigkeit und ein elektromagnetisches Relais. Da das Quecksilber leicht verschmiert, ist die Genauigkeit nicht groß. Der Vf. schlägt folgende Einrichtung vor: An eine mit Toluol gefüllte Kupferschlange ist ein mit W. gefülltes, spiralförmig gebogenes Bronzeband von 1 mm weiter elliptischer Bohrung gelötet. An dieser BOURDONSCHEN Spirale ist eine Metallspitze befestigt, die den Kontakt herstellt. Die Feinregulierung erfolgt durch einen Schraubenbolzen, der in das Verbindungsrohr zwischen der mit Toluol gefüllten Schlange und der Spirale eingepreßt wird. Der Gasverbrauch des Brenners wird elektromagnetisch reguliert. Der Regulator, der von dem Institutsmechaniker LEETZ bezogen werden kann, hält die Temp. des Thermostaten auf 0,005° stundenlang konstant. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 865—66. 15/10. [23/7.] Charlottenburg. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**Stefan Urbasch**, *Neuer Schwefelwasserstoffapparat*. Der App. bezweckt die Gewinnung von H<sub>2</sub>S-Gas und besonders von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Er bietet den Vorteil, absolut geruchlos zu arbeiten. Er besteht aus 4 untereinander mit Glasröhren verbundenen Gefäßen. Das erste enthält verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl, das zweite Schwefeleisen, das dritte Schwefelwasserstoffwasser, das vierte frisches W. Öffnet man den Hahn am Gasableitungsrohr des dritten Gefäßes, so strömt S. aus 1 nach 2, und der entwickelte H<sub>2</sub>S entweicht durch das gesättigte W. hindurch. Will man dem App. Schwefelwasserstoffwasser entnehmen, so öffnet man eine am Gefäß 3 angebrachte Bürette. Durch den dadurch bewirkten Niveauunterschied fließt aus 4 frisches W. nach, das sich beim Gebrauch des App. von

selbst wieder mit  $H_2S$  sättigt. — Der App. ist von CHRIST. KOB & Co., Stützbach i. Thür., zu beziehen. (Chem.-Ztg. **34**. 1040—41. 1/10. Buchholz, Rheinprovinz.)  
BLOCH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Max Speter**, *Berzelius' Irrtum über den Entdecker des Neutralitätsgesetzes*. Dieser Irrtum bestand darin, daß BERZELIUS die von RICHTER als „so gewöhnliche Erfahrung“ bezeichnete Beobachtung der Erhaltung der Neutralität WENZEL zuschrieb; ferner zog er aus dieser angeblich WENZELSchen Beobachtung im Namen WENZELS den Schluß, daß diese Tatsache davon herrührt, „daß die Base, welche von der einen S. gelassen wird, genau hinreichend ist, um die andere S. zu sättigen“. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **82**. 397—408. 1/10. [28/7.] Berlin.) HÖHN.

**R. Ciusa und M. Padoa**, *Grenzfälle zwischen Polymorphismus und Isomerie*. (Gaz. chim. ital. **40**. II. 209—16. — C. **1910**. I. 884.)  
ROTH-Cöthen.

**W. Herz und Alfred Kurzer**, *Der Verteilungssatz in gemischten Lösungsmitteln*. (2. Mitteilung.) (Forts. von Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 240; C. **1910**. I. 1478.) Es wird die Verteilung von *Borsäure* zwischen W. und verschieden konz. Gemengen von Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, ferner die Verteilung von *Jod* zwischen Chlf. und Wasser-Glyceringemischen, von *Brom* zwischen W. und Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstoffgemischen und von *Pikrinsäure* zwischen Wasser u. Toluol-Chloroformgemischen bestimmt. Der Verteilungssatz erwies sich stets als gültig, nur in konzentrierteren Lsgg. traten systematische Abweichungen auf. Bei der Pikrinsäure mußte die Dissoziation in W. berücksichtigt werden. Schließlich wurde nach dem Vorgang von JAKOWKIN (Ztschr. f. physik. Ch. **20**. 19; C. **96**. II. 228) durch Verteilung von Jod zwischen einer wss. Bariumjodidlsg. und Gemischen von Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen, daß sich in der wss. Lsg. *Bariumtetrajodid* bis zu einem bestimmten Gleichgewicht bildet, dessen Konstante  $\frac{(BaJ_4)(J_2)}{(BaJ_2)^2}$  zu 0,007 bestimmt wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 869—73. 15/10. [29/S.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.)  
SACKUR.

**H. Freundlich**, *Die Bedeutung der Adsorption bei der Fällung der Suspensionskolloide*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**. 193—95. — C. **1910**. II. 1112.)  
BLOCH.

**J. Neustadt**, *Die Potentiale von Chlor, Brom und Jod in Methyl- und Äthylalkohol* (vgl. NEUSTADT u. ABEGG, Ztschr. f. physik. Ch. **69**. 486; C. **1910**. I. 137). Es sollte die Abhängigkeit der Normalpotentiale der Halogene vom Lösungsmittel geprüft werden. Die EMK. der Kette  $Ag/Lsg.$  ges. an  $AgCl/Cl$  ist unabhängig vom Lösungsmittel  $= \epsilon_{Ag} - \epsilon_{Cl} + \frac{RT}{n} \ln L_{AgCl}$ , die Differenz der Normalpotentiale von Ag und Cl kann also für jedes Lösungsmittel berechnet werden, falls das Löslichkeitsprod.  $L$  des  $AgCl$  in diesem Lösungsmittel bekannt ist. Dieses Löslichkeitsprod. kann man durch Messung der EMK. einer Kette vom Typus  $Ag/0,1-n. AgNO_3, 0,025-n. KCl$  ges. an  $AgCl/Ag$  berechnen. Die Dissoziationsgrade dieser Elektrolyte sind für *Methylalkohol* u. *Äthylalkohol* aus älteren Leitfähigkeitsmessungen bekannt. Der Vf. führt entsprechende Potentialmessungen für die drei Silberhalogenide in diesen beiden Lösungsmitteln aus u. erhält für die Löslichkeitsprod. folgende Werte:

	Methylalkohol	Äthylalkohol
Silberjodid . . . . .	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-19}$
Silberbromid . . . . .	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$
Silberchlorid . . . . .	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$

Dann berechnen sich die Differenzen der Normalpotentiale in diesen beiden Lösungsmitteln und in W., wenn man das Potential des Jods gleich Null setzt folgendermaßen in Volt:

	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
Jod . . . . .	0	0	0
Brom . . . . .	0,467	0,418	0,471
Chlor . . . . .	0,772	0,707	0,712.

Die Differenzen der Normalpotentiale sind also in allen drei Lösungsmitteln ungefähr die gleichen. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 866—69. 15/10. [3/8.] Karlsruhe. Inst. f. Elektrochem. u. Physik. Chem.-Techn. Hochschule.) SACKUR.

A. L. Bernoulli, *Die Thermokräfte fester Metallösungen und das Gesetz von Schenck*. SCHENCK (vgl. S. 58) hat eine Formel abgeleitet, die die Thermokraft einer Legierung gegenüber dem reinen Metall mit den Abweichungen verbindet, die die Legierung gegenüber dem WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz zeigt. Der Vf. unternimmt es, diese Beziehung experimentell zu prüfen, und zwar für die gleichen Legierungen, deren Wärme- u. Elektrizitätsvermögen HARDEBECK untersucht hatte. Die Methode war die gleiche, die HARDEBECK benutzte; es waren jedoch neben jedem Thermoelement, das die Temp. des vom Strom durchflossenen Legierungsstabes anzeigte, ein Kupferdraht leitend mit dem Stab selbst verbunden, dessen Thermokraft gegen den Stab nach dem Kompensationsverfahren bestimmt wurde. Die Verss., die mit Legierungen von *Thallium* und *Zinn* in *Silber*, *Quecksilber* in *Cadmium*, *Zinn*, *Zink* und *Nickel* in *Kupfer* ausgeführt wurden, ergaben besonders für die verd. Legierungen befriedigende Übereinstimmung mit der SCHENCKschen Theorie. Stets ist an der wärmeren Lötstelle die Legierung positiv gegen das reine metallische Lösungsmittel. (Ann. der Physik [4] 33. 690—706. 25/10. [20/7.]) SACKUR.

Ewald Rasch und F. Willy Hinrichsen, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Isolatoren und deren Temperaturabhängigkeit*. Der Prioritätsanspruch KOENIGSBERGERS betreffend die Anwendung der VAN'T HOFFschen Gleichung auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 162; C. 1910. I. 1206) ist unberechtigt, da ein Hinweis auf diese Beziehung von RASCH schon im Jahre 1903 veröffentlicht wurde (Ann. der Physik [4] 14. 193). Die später von KOENIGSBERGER gegebene Gleichung erweist sich als weniger praktisch als die von den Vf. herrührende einfachere Form. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 873. 15/10. [29/8.]) SACKUR.

J. Stark, *Bemerkungen zu neueren Abhandlungen über Kanalstrahlen*. Mehrfach sind zwei Maxima im Dopplereffekt von Wasserstoffkanalstrahlen beobachtet, aber verschieden interpretiert worden. GEHRCKE und REICHENHEIM (S. 947) halten das Linienspektrum des H-Atoms und des H<sub>2</sub>-Moleküls für identisch und leiten ab, daß sich alsdann die den zwei Maximis zugeordneten Verschiebungen wie 1 : √2 verhalten müssen, was nach den Verss. von STARK u. STEUBING (Ann. der Physik [4] 28. 974; C. 1909. I. 1532) auch der Fall sei. Der Vf. zeigt, daß jenes Verhältnis nicht konstant, sondern deutlich vom Kathodenfall abhängig ist (1,75—1,37). Die Existenz des dritten Maximums und andere Erscheinungen werden durch GEHRCKE und REICHENHEIMS Hypothese nicht erklärt.

Eine Arbeit von v. DECHEND und HAMMER (Ber. Heidelb. Akad. 1910. Nr. 21) wird ausführlich besprochen und in einzelnen Punkten kritisiert. Neuere Beobachtungen lassen vermuten, daß die Träger der bewegten Lichtintensität der Serienlinien nicht die neutralen Teilchen, sondern die positiven Atomionen sind. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 711—18. 15/10. [15/9.] Aachen.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Marckwald, *Stereochemie und optisches Drehungsvermögen*. Bericht über Fortschritte bis zum 31. Juli 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 3. 105—14. 1/11.) BLOCH.

## Anorganische Chemie.

H. Borck, *Anorganische Experimentalchemie*. Bericht über Fortschritte in der ersten Hälfte des Jahres 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 3. 77—84. 1/11.) BLOCH.

W. Manchot, *Über Silicate mit verketteten Siliciumatomen*. Bemerkung zu dem Vortrage des Herrn W. Pukall. PUKALL (S. 1099) gibt einer der natürlichen Tonsubstanzen nahestehenden *Aluminiumkieselsäure* (*Kaolinsäure*) eine Formel mit Doppelbindung zwischen den beiden Si-Atomen (vgl. S. 1100, Formel III.). Die gleiche Konstitution nimmt er für das Na-Salz der S. und für das Anhydrid (den Kaolin) an. Demgegenüber weist der Vf. darauf hin, daß nach MANCHOT und KIESER (LIEBIGS Ann. 342. 356; C. 1905. I. 334) und MANCHOT, KIESER und FISCHER (LIEBIGS Ann. 357. 136; C. 1908. I. 211) Substanzen mit verketteten Si-Atomen bei der Behandlung mit Flußsäure, eventuell bei nachfolgender Behandlung mit Alkali, Wasserstoff entwickeln müssen, was ein Prüfungsmittel für die Ggw. einer Si-Verkettung ist. Umgekehrt sind danach Silicatformeln mit verketteten Si-Atomen unmöglich. Die Entstehung einer solchen Si-Verkettung aus Quarz setzt eine Reduktion voraus. Bei der von PUKALL angegebenen Arbeitsweise wäre eine solche aber nicht verständlich, eher würde eine Sprengung der Kette anzunehmen sein. Die PUKALL'schen Konstitutionsformeln der Tonerdesubstanz werden keineswegs der ungemein hohen Stabilität der Tonerdesubstanz (Kaolin) mehr gerecht als ältere Formulierungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2603—4. 22/10. [1/10.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) BLOCH.

G. Pellini und E. Quercigh, *Die Telluride des Natriums*. Aufsuchung neuer Verb. von Na und Te nach der Methode der thermischen Analyse. Die Abkühlungskurven aller möglichen Gemische werden aufgenommen und die auftretenden Haltepunkte bestimmt; außerdem wird die vollständige Kurve der FF. bei wechselnder Zus. ermittelt. Die Existenz der Verb.  $\text{Na}_2\text{Te}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{Te}_4$  wird ausgeschlossen. Bei 46,5 At.-% Na tritt ein Eutektikum vom F. 317° auf. Bei 348° existiert ein dreiphasiges Gleichgewicht:  $\text{Na}_2\text{Te}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Te} + \text{fl. Phase}$ . Bei 80—90 At.-% Na vermindert sich die Abkühlungsgeschwindigkeit merklich erst bei Krystallisation des reinen Na. Insgesamt werden bei der thermischen Analyse die Verb. merklich:  $\text{Na}_2\text{Te}$  (schon früher bekannt),  $\text{Na}_3\text{Te}_2$  und  $\text{Na}_3\text{Te}_7$ . Nicht nachweisbar ist nach der Methode des Vfs. das anderweitig bekannte  $\text{Na}_2\text{Te}_3$ . Die Verb. fallen teilweise aus den vom Selen her bekannten Normaltypen derartiger Verb.  $\text{Na}_2\text{X}_n$  ( $n = 1 \dots 6$ ) heraus, was mit dem metallischen Charakter des Te zusammenhängen soll, der die Betätigung normaler Valenzen gegenüber Metallen verdeckt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 350—56. 2 10.) BYK.

Frank E. Weston und H. Russell Ellis, *Thermitreaktionen im Vakuum*. Eine Reihe von Rkk. zwischen Metallpulvern und Oxyden etc., die an der Luft sehr heftig verlaufen, finden im Vakuum nur träge oder teilweise statt. So wirkt Aluminium auf Natriumperoxyd an der Luft beim Auftropfen von W. explosionsartig, während im absol. Vakuum die Mischung, ohne zu reagieren, feucht wird. In partiellem Vakuum brennt die Mischung ruhig ab; das beste Verhältnis ist  $4Al : 3Na_2O_2$ , die Entzündung erfolgt vorteilhaft durch einen elektrisch erhitzten Eisendraht. Bzgl. der verwendeten Apparatur vgl. das Original. — Das durch Einw. von Magnesium auf ein gleiches Gewicht Kieselsäure (Zündmischung  $Al + Na_2O_2$ ) entstehende Prod. enthielt freies Mg, unreduzierte  $SiO_2$ , zwei oder mehr Silicide des Mg, freies Silicium, MgO und möglicherweise etwas Siliciummonoxyd. Durch Einw. von HCl entsteht Wasserstoff, der durch eine geringe Beimengung von Siliciumwasserstoff selbstentzündlich geworden ist. (Chem. News 102. 160—62. 23/9. 169—71. 30/9. [31/5.\*]) HÖHN.

G. Charpy und S. Bonnerot, *Über die Reduktion des Eisenoxys durch festen Kohlenstoff*. Vf. haben ein komprimiertes Gemisch von  $Fe_2O_3$  und sorgfältig gereinigtem, zuvor im Vakuum auf  $1000^\circ$  erhitztem Graphit im elektrischen Ofen in einem während des Vers. konstant erhaltenen Vakuum auf Temp. bis zu  $950^\circ$  erhitzt und festgestellt, daß die Schnelligkeit der Rk. rasch und beständig mit dem Druck abnimmt und bei einem solchen von etwa  $\frac{1}{1000}$  mm Hg praktisch gleich Null wird. Vf. glauben, aus den erhaltenen Resultaten folgern zu können, daß fester Kohlenstoff das Eisenoxyd mindestens bis  $950^\circ$  nicht reduziert, während man bis jetzt häufig angenommen hat, daß die Reduktion bei  $450^\circ$  beginnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 644—45. [10/10.\*]) DÜSTERBEHN.

Otto Hauser, *Über das basische Thoriumsulfat*. Wie BARRE (S. 952) hat der Vf. schon früher in Gemeinschaft mit WIRTH (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 242; C. 1909. I. 428) gefunden, daß man nach der Arbeitsweise DEMARÇAYS zu keinem einheitlichen Prod. gelangen kann. Auch geht aus den früher mitgeteilten Verss. hervor, daß in der Umgebung von  $100^\circ$  ein Hydrat  $ThO(SO_4) \cdot 2H_2O$  erhalten wird, z. B. wenn man eine Lsg. von neutralem Thorsulfat (1:140) bei  $100^\circ$  30 Stdn. im Ölbad schüttelt. Also sind die Angaben BARRES über den Wassergehalt des bei  $100^\circ$  stabilen Salzes vollkommen richtig.

Durch Hydrolyse von Thoriumsulfatlsgg. mäßiger Verdünnung entstehen also Hydrate des basischen Salzes  $ThO(SO_4)$ , die je nach der Versuchstemp. 1 oder 2 Moleküle  $H_2O$  auf 1 Molekül  $ThO(SO_4)$  enthalten. Bei der Hydrolyse sehr verd. Lsgg. kann die Zers. bis zum Hydroxyd gehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2776—78. 22/10. [5/10.] Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

H. W. Fischer und E. Brieger, *Ultramikroskopische Beobachtungen über die Hydrolyse des Sublimats*. Durch ultramikroskopische Beobachtungen bei verschiedenen Temp. ließ sich nachweisen, daß Quecksilberchlorid in wss. Lsg. in HCl u. ein Kolloid hydrolytisch gespalten ist. Ein Zusatz von NaCl verhindert die B. dieses Kolloids; die Ursache der schützenden Wirkung des NaCl dürfte darin zu suchen sein, daß sich aus  $HgCl_2$  und NaCl ein Doppelsalz,  $Na_2HgCl_4$ , bildet. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 196—97. Oktober. Breslau.) HENLE.

A. Mazzucchelli und G. Zangrilli, *Persalze des Molybdäns*. (Vgl. MAZZUCHELLI, Gaz. chim. ital. 37. II. 326; C. 1907. II. 2025.) Ammoniummolybdoxalat,  $(NH_4)_2C_2O_4MoO_4$ , liefert in Ggw. von  $H_2O_2$  (1 Tl. Salz auf 1,5 Tle.  $10\%$ ig.  $H_2O_2$ ) das Salz  $(NH_4)_2C_2O_4MoO_4$ , kleine, glänzende Krystalle. Bei Zusatz von A. zu einem

Gemisch von Molybdoxalat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Verhältnis 1:1,2 entsteht ein heterogener Niederschlag, aus dem Flocken der Zus.  $3[\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3]\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten wurden. Aus dem Kaliummolybdoxalat wurde in w. mäßig konz. Lsg. durch A. bei Ggw. von etwas überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  das Salz  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_4$ , gelbe Schuppen, erhalten. Das saure K-Salz  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$  lieferte mit etwas, überschüssigem 15%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  das Salz  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem sauren  $\text{NH}_4$ -Salz wurde ein Salz der Zus.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gewonnen. Aus dem sauren Na-Salz wurden Kristalle der Zus.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_7$  abgeschieden. Vf. bespricht dann noch das Verhalten der Molybdänsäure gegen Tartrate, sowie das Verhalten der Molybdjodate ( $\text{KJO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) und der Molybdphosphate. Aus dem Ammoniumdimolybdphosphat,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wurde durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur das Molybdphosphat,  $5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , gewonnen. Aus dem Kaliummolybdarseniat,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wurde mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur das Salz  $\text{K}_2\text{MoO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden. Vff. haben noch eine Reihe kryoskopischer Bestst. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$ , ferner von Molybdänsäure in Ggw. von  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. mit oder ohne Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausgeführt im Hinblick auf die diesbezüglichen Unters. von anderen Forschern, besonders von ROSENHEIM u. BERTHEIM (Ztschr. f. anorg. Ch. **34**. 437; C. 1903. I. 953). Bezüglich dieser Verss. und Betrachtungen muß auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **40**. II. 49—73. 9/9. 1910. [18/11. 1909.] Rom. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

**Wilhelm Prandtl und Benno Bleyer**, *Über die Darstellung von Vanadinmetall.*

Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **64**. 217; C. 1909. II. 2133.) Wie Vff. gefunden haben, kann man Vanadinpentoxyd mit Aluminium allein mit Sicherheit zu Vanadinmetall reduzieren, wenn man die Reduktion nicht in Magnesiatiegeln, sondern in einem Flußspatschachte ausführt, oder wenn man bei Anwendung eines Magnesiatiegels dem Gemenge von etwa 100 Tln. geschm. und gepulvertem  $\text{V}_2\text{O}_5$  und 49,5 Tln. Aluminiumgries 20 Tle.  $\text{CaF}_2$  zusetzt. Der Gehalt des so dargestellten Vanadinmetalls beträgt aber, selbst bei Anwendung der sorgfältigst gereinigten Ausgangsmaterialien, nie mehr als ca. 95% Vd; der Rest kann im wesentlichen nur aus O bestehen. Vermutlich legiert sich ein niederes Vanadinoxid mit dem überschüssigen Vanadinmetall und entzieht sich dadurch der weiteren Einw. des Reduktionsmittels. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2602—3. 22/10. [1/10.] München. Lab. f. angew. Chem. an der Univ.)

BUSCH.

**N. Parravano und E. Viviani**, *Untersuchungen über das ternäre System Kupfer-Antimon-Wismut* (vgl. S. 549, 966, 1283). Die Resultate der letzten Unters. (S. 1283) werden dazu benutzt, um die Art des Erstarrens verschieden zusammengesetzter Mischungen der drei Metalle zu charakterisieren. Dies geschieht an Hand eines Dreiecks, das die Konzentrationen darstellt und dessen Ecken der Zus. Bi, Sb,  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  entsprechen. Die Folgerungen bezüglich des Auftretens einzelner Krystallarten werden durch Mikrophotographien bestätigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. II. 243—47. 4/9.)

BYK.

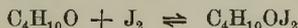
**N. Parravano und E. Viviani**, *Ternäre Legierungen von Kupfer, Antimon und Wismut* (vgl. S. 549, 966, 1283 und vorst. Ref.). Die Vff. geben nunmehr das Zahlenmaterial für das zweite ternäre System  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ -Cu-Bi. Es werden einige Schnitte durch das Raumdigramm, das den Zustand darstellt, gezeichnet. Das Aussehen verschiedener der erhaltenen Legierungen wird durch Mikrophotographien erläutert. Im fl. Zustande besteht eine Mischungslücke, deren Grenzen bestimmt werden; das Resultat wird in ein Dreieck eingetragen, in welchem der Abstand

von den Ecken die Zus. bezüglich der drei Metalle darstellt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 343—49. 2/10.) BYK.

## Organische Chemie.

**D. Mc Intosh**, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs: Verbindungen mit Brom und Jod*. Unter den von TSCHELINZEW u. KONOWALOW (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1531; C. 1909. I. 1640. 1974) angewandten Bedingungen entsteht aus Äthyläther und Brom kein Dibromid, sondern ein durch freies Br gefärbtes Gemenge von Substitutionsprodd., das natürlich auch HBr enthält. Das reine Dibromid (mit weniger als  $\frac{1}{20}$  % HBr) bildet sich nur bei sehr tiefen Temp. Über seinem F. (—40°) ist es stets durch S. verunreinigt. Die von TSCHELINZEW und KONOWALOW gemachten Bestd. des Mol.-Gew. sind als irrtümlich anzusehen, da das Bromid durch die meisten angewandten Lösungsmittel zers. wird. Auch bei einem Vers. zur Molekulargewichtsbest. durch Best. des F. von Chlf.-Lsgg. (—63°) zeigte sich eine Zers. des Dibromids. — Verss., das Mol.-Gew. des Tribromids nach der Methode von RAMSAY u. SHIELDS zu bestimmen, wiesen ebenfalls auf eine weitgehende Dissoziation der Verb. hin.

Die von WAENTIG (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 68. 513; C. 1910. I. 725) als Additionsverbb. von J mit O-haltigen Lösungsmitteln angesehenen Körper sind wahrscheinlich keine derartigen Verbb. Aus Lsgg. in A. oder Aceton scheidet sich das J bei —80 bis —90° aus, meist durch etwas Lösungsmittel verunreinigt. Mit Essigester bildet es Mischkristalle. Die B. von Additionsverbb. von J mit organischen Substanzen (z. B. Ä.) bei tiefen Temp. ist unwahrscheinlich, da sich J unter Absorption von Wärme darin löst, und daher in der Gleichung:



das Gleichgewicht sich bei fallender Temp. nach links verschiebt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1330—33. Oktober. MC GILL Univ.) PINNER.

**Carl Neuberg**, *Über eine neue Bildungsweise von Carbonylsäuren der Kohlenhydratreihe*. Vf. konnte in den letzten Jahren wiederholt zeigen, daß bei einer großen Reihe der verschiedensten Oxydationen von Substanzen der Kohlenhydratreihe Carbonylsäuren auftreten. Allen diesen Carbonylsäuren, die der Glucuronsäure isomer oder homolog sind, ist die Fähigkeit gemeinsam, eine positive Naphthoresorcinrk. zu liefern, dann die Eigenschaft unl. Pb- und Ba-Salze zu liefern. Am meisten Interesse bietet die direkte Entstehung dieser Aldehyd- u. Ketosäuren unmittelbar aus den Zuckerarten selbst. Überraschenderweise entstehen Carbonylsäuren bei der einfachen Oxydation von Zuckern mit HNO<sub>3</sub>. — Man kann von der Mutterlauge des sauren d-zuckersauren Kaliums ausgehen, die man bei der Oxydation von 600 g Glucose mit 3000 cem HNO<sub>3</sub> (D. 1,15) erhält. Man neutralisiert die essigsäure Fl. mit NH<sub>3</sub>, fällt mit einer konz. Lsg. von normalem Bleiacetat aus, neutralisiert das Filtrat mit NH<sub>3</sub> genau und fällt das Filtrat vom entstandenen Nd. mit starker Bleiessiglsg. Der gut mit W. ausgewaschene Nd. wird bei Ggw. von BaCO<sub>3</sub> durch H<sub>2</sub>S zerlegt. Nach vollständiger Zers. des Bleisalzes wird  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem sd. Wasserbade erhitzt, abfiltriert und im Vakuum eingedg. Durch vorsichtiges Abtropfen in absol. A. wird das Ba-Salz in fester Form erhalten u. durch wiederholte Fällung aus W. durch A. gereinigt. Es bildet ein lockeres, weißes Pulver, l. in W. Zus. (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ba. Das Ba-Salz und die daraus dargestellte Lsg. der freien S. reduzieren FEHLINGSche Mischung schon bei Zimmertemp., geben intensive Rk. mit Naphthoresorcin, positive Rk. Phloroglucin- und Orcinprobe. Mit

Barytwasser ein basisches Salz erhältlich, mit Bleiessig entsteht ein Nd. — Die Darst. von Carbonylsäuren gelingt auf demselben Wege auch mit den Isomeren der Glucose, sowie in den übrigen Reihen, ferner mit den entsprechenden Polyalkoholen. (Biochem. Ztschr. **28**. 355—58. 8/10. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. K. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

**A. v. Lebedew**, *Über Hexosephosphorsäureester. 1. Mitteilung.* Das vom Vf. früher dargestellte Osazon (vgl. Biochem. Ztschr. **20**. 114; C. 1909. II. 1578) hat die Formel  $C_6H_8N_2H_2PO_4C_4H_5(OH)_3C(NNHCC_6H_5)CHNNHC_6H_5$ . Aus absol. A. mit Ä. gefälltes Osazon bildet kanariengelbe, seidenglänzende, zu Büscheln zusammengewachsene Nadeln. Aus 96%ig. A. oft orangefarben in kugeligen, aus mkr. kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten. Das Osazon wird in Berührung mit Aceton momentan tiefrot. — Bei der Einw. der HCl auf das Hydrazidohexosazon entsteht ein phosphorhaltiges Ozon; die esterartige Verb. bleibt intakt. Über Verss. der Darst. des Ozons mittels Benzaldehyd, wie auch über Verss., das entsprechende Hexosazon durch die Spaltung mit S. oder Alkali phosphorfrei darzustellen, vgl. Original. Günstig verläuft die Spaltung mit Alkali, wobei ein Hexosazon von der Zus.  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  (F. 215° unter Zers.) und Glyoxalosazon ( $C_{14}H_{14}N_4$ ; F. 175°) erhalten wurde. — Der Zuckerester gibt mit Phenylhydrazin momentan in der Kälte ein amorphes, weißes Hydrazon. — Mit  $\beta$ -Bromphenylhydrazin bei gleichen Verhältnissen gibt er ein kristallisiertes Hydrazon; lange Nadeln, wl. in k., ll. in w. W., ebenso in Methylalkohol, F. 182° unter Zers. Setzt sich in methylalkoh. Lsg. rasch in Bromphenylosazon (F. 165°) um. — Aus den Befunden geht hervor, daß die Zus. des Zuckerrestes, der bei der Gärung auftritt: 1 Mol. Hexose auf 1 Mol. Phosphorsäure ist. — Die vereinfachte Methode zur Isolierung des Zuckeresters muß im Original eingesehen werden. (Biochem. Ztschr. **28**. 213—29. 8/10. [18/8]; 523. 25/10.) RONA.

**Edward C. Franklin**, *Die Unbeständigkeit des Alloxans.* (Vgl. WHEELER, S. 196 u. BOGERT, S. 196.) Vf. berichtet über einen weiteren Fall einer Explosion von Alloxan. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1362. Oktober. LELAND STANFORD JR. Univ.) PINNER.

**Charles Lederer**, *Über die organischen Verbindungen des vierwertigen Tellurs.* Versetzt man eine äth. Lsg. von 5 Mol.  $C_6H_5MgBr$  mit einer solchen von 1 Mol.  $TeCl_4$ , so entsteht ein schwarzer, freies Te enthaltender Nd. Man behandelt das Reaktionsprod. mit W., einen beträchtlichen Überschub an letzterem vermeidend, u. filtriert. Die filtrierte äth. Lsg. enthält etwas Chlorbenzol, viel Diphenyl u. Phenyltellurid,  $(C_6H_5)_2Te$ . Den Filtrerrückstand zieht man mit starkem A. aus, löst den ungel. bleibenden Rückstand in W. und behandelt die Lsg. mit KJ. Den entstehenden Nd. zieht man mit sd. W. aus, filtriert und läßt das Filtrat erkalten, wobei sich *Triphenyltelluroniumjodid*,  $(C_6H_5)_3TeJ$ , in weißen Nadeln vom F. 247 bis 248° unter Zers. abscheidet. Durch Umsetzung des Jodids mit AgCl u. AgBr erhält man das *Triphenyltelluroniumchlorid*,  $(C_6H_5)_3TeCl$ , weiße Nadeln, F. 244—245° ohne Zers., bezw. *Triphenyltelluroniumbromid*,  $(C_6H_5)_3TeBr$ , weiße Nadeln, F. 259 bis 260° ohne Zers. — Neben diesem Verbindungstyp des vierwertigen Te bildet sich gleichzeitig ein zweiter, welcher 2 Atome Halogen enthält. Behandelt man nämlich den Rückstand des alkoh. Auszuges (s. o.) mit Chlf., so nimmt dieses bisweilen die *Verb.*,  $(C_6H_5)_2TeBr_2$ , F. 203—204°, auf. Durch Umsetzung dieses Bromids mit KJ oder durch Anlagerung von Jod an das Phenyltellurid erhält man das in h. W. unl. *Jodid*,  $(C_6H_5)_2TeJ_2$ , zers. sich bei 236—237°. — Eine dritte Gruppe von organischen Verbb. des vierwertigen Te erhält man durch Anlagerung von Halogen-

wasserstoff an das Phenyltellurid. So erhält man mit HCl die *Verb.*,  $(C_6H_5)_2TeHCl$ , Krystalle, F. 233—234°. Das *Phenyltellurid* entsteht durch Einw. von  $TeBr_2$  auf  $C_6H_5MgBr$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 611—12. [3/10.\*]) DÜSTERBEHN.

Arthur Michael und Philip H. Cobb, *Über die Reaktion zwischen Chinon und Salzsäure*. Chinon liefert mit HCl in theoretischer Ausbeute *Chlorhydrochinon*; die intermediäre B. von *Chinhydron* u. *Chlorchinon* steht im Widerspruch mit der Annahme THIELES, daß sich bei dieser Rk. zunächst ein durch Addition der S. an eine der konjugierten Bindungen des Chinons entstehendes Produkt bildet (vgl. POSNER, LIEBIGS Ann. 336. 85; C. 1904. II. 1295). Die Rk. läßt sich in folgende Stufen zerlegen:  $2 \text{ Chinon} + 2 \text{ HCl} = 1 \text{ Chinhydron} + 2 \text{ Cl}$ ;  $1 \text{ Chinon} + 2 \text{ Cl} = 1 \text{ Chinondichlorid} = 1 \text{ Chlorchinon} + 1 \text{ HCl}$ ;  $1 \text{ Chinhydron} + 1 \text{ HCl} = 1 \text{ Chlorhydrochinon} + 1 \text{ Hydrochinon}$ ;  $1 \text{ Hydrochinon} + 1 \text{ Chlorchinon} = 1 \text{ Chlorchinhydron}$ ;  $1 \text{ Chlorchinhydron} + 1 \text{ HCl} = 2 \text{ Chlorhydrochinon}$ . Zusammen:  $3 \text{ Chinon} + 3 \text{ HCl} = 3 \text{ Chlorhydrochinon}$ . Wenn sich mit HBr neben Mono- auch etwas Dibromhydrochinon bildet, so rührt dies daher, daß das intermediär auftretende Bromchinon viel leichter durch HBr in Dibromhydrochinon, als Chlorchinon durch HCl in Dichlorhydrochinon, übergeführt wird. Die Annahme POSNERS, daß Halogen auf Chinon unter direkter B. von Dihalogenhydrochinon einwirken könne, ist falsch. — Die einfachste Auffassung der Einw. von HCl auf Chinon besteht in der Annahme der B. eines aus je 2 Mol. Chinon in HCl bestehenden „Polymoleküls“ als erster Phase der Rk.

Experimenteller Teil. Beim Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. von *Chinon* in  $CHCl_3$  oder  $CCl_4$  entsteht eine rasch zunehmende, dunkelgrüne, metallglänzende Fällung, die unter Verlust des metallartigen Aussehens allmählich eine bläulichgraue Färbung annimmt; sie besteht aus nahezu reinem *Chinhydron*. Durch Einw. von 65 ccm HCl auf 1 g Chinon entsteht hauptsächlich *Chinhydron*, daneben etwas *Chlorchinon*; der Nachweis des letzteren war nur dadurch ermöglicht, daß die Rk. unterbrochen wurde, während Chinon noch in starkem Überschuß vorhanden war, und daß dieses sich bedeutend leichter als Chlorchinon mit Hydrochinon verbindet und auch leichter von HCl angegriffen wird. — Das Chlorchinon kann nicht durch Abspaltung von HCl aus zunächst entstehendem Chinondichlorid gebildet sein. Eine Lsg. von Chinon und Chinondichlorid in  $CCl_4$  liefert beim Stehen bei Zimmertemp. oder beim Erwärmen auf 50° im Rohr kein Chlorchinon. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 297—306. 1/10. [29/1.]) HÖHN.

Arthur Michael, *Über den Mechanismus der Chinonreaktionen*. Hr. Theodor Posner zur *Erwiderung*. (Vgl. vorst. Ref. u. POSNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 270; C. 1909. II. 1740.) Vf. hält seine früheren Einwände gegen die Folgerungen POSNERS bezügl. der Konstitution der *Dithiophenylchinone* aufrecht. Die POSNERSchen Strukturformeln der *Dithiophenylchinone* sind nicht begründet. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 306—21. 1/10.) HÖHN.

Karl Weiße, *Über die Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal*. (Vorläufige Mitteilung.) Nach SCHIMMEL & Co. (DRP. 165727; C. 1906. I. 511) erhält man durch Einw. von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal Chlorierungsprodd. dieses Körpers, welche beim Kochen mit W. Protocatechualdehyd liefern. Diese Angaben hat der Vf. in letzterem Falle nicht bestätigt gefunden. Beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid bleibt der größte Teil des Piperonals unverändert, es bildet sich nur eine geringe Menge eines chlorierten Prod., welches beim Kochen mit W. keine  $CO_2$  abgab u. keinen Protocatechualdehyd lieferte. Läßt man dagegen das Reaktionsgemisch ohne Erwärmung zwei Tage

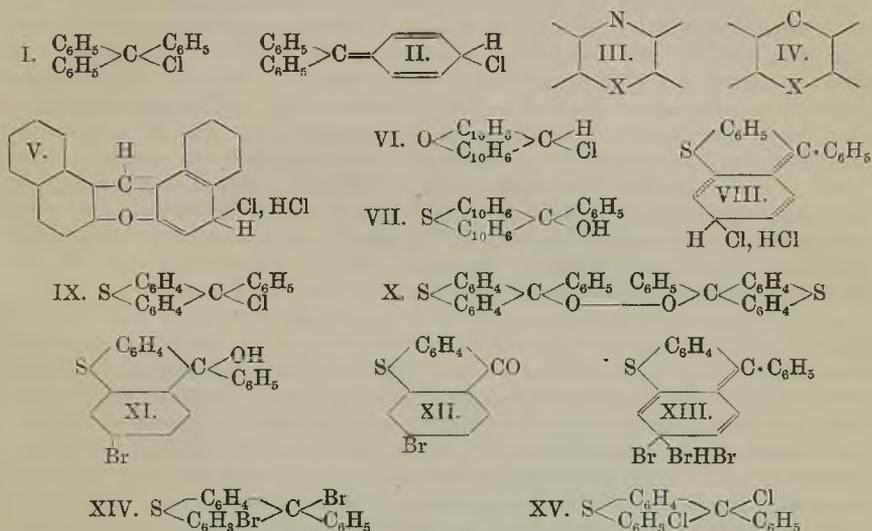
lang stehen, so liefert es *Monochlorpiperonal*,  $C_8H_7O_3Cl$ , Nadeln (aus A.); F. 114 bis 115°. Erhitzt man dieses mit Schwefelchlorür eine Stunde auf 150° und noch 6 Stdn. auf 130°, so entsteht eine harzige M., welche beim Erhitzen  $CO_2$  abgibt und in *Monochlorprotocatechualdehyd*,  $C_8H_5O_3Cl$ , übergeht. Löst man diesen in wenig A., gibt dazu KOH und Chlorkohlensäureester, so entsteht der *Kohlensäureester des Monochlorprotocatechualdehyds*,  $C_{10}H_9O_5Cl$ ; silberglänzende Blättchen (aus W.); F. 135°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2605—6. 22/10. [1/10.] Chem. Lab. von H. WEIL, München.) BLOCH.

F. Willy Hinrichsen, *Physikalisch-chemische Kautschukstudien*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 65—67. — C. 1910. II. 1222.) BLOCH.

M. Gomberg und L. H. Cone, *Über Triphenylmethyl*. XIX. Mitteilung. *Zur Kenntnis der Chinocarboniumsalze*. Es ist früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 406; C. 1909. I. 751) gezeigt worden, daß Triphenylmethylcarbinolhaloide, -sulfate und wahrscheinlich noch andere ähnliche Derivate in zwei tautomeren Formen existieren können, der benzoiden, farblosen, esterähnlichen I. und der chinoiden, gefärbten, salzartigen II. Die Analogie in Konstitution und chemischem Verhalten zwischen den Triphenylmethanderivaten einerseits u. den Xanthenolen, Acridolen etc. andererseits weisen darauf hin, daß vielleicht einige der anderen „onium“-Salze gleichfalls Chinocarboniumsalze sind. Die verschiedenen „onium“-Salze, mit denen sich die vorliegende Abhandlung befaßt, können in zwei große Klassen eingeteilt werden, ausgehend von der Zus. des zentralen Ringsystems, das im wesentlichen dem Molekül seine basischen Eigenschaften verleiht. A. *Azon-onium-Verbb.* mit der Gruppe III.: Azoniumsalze ( $X = N$ ), Azthioniumsalze ( $X = S$ ) und Azoxoniumsalze ( $X = O$ ). B. *Carbon-onium-Verbb.* mit der Gruppe IV.: Carbazoniumsalze oder Acridine ( $X = N$ ), Carbothioniumsalze ( $X = S$ ) u. Carboxoniumsalze ( $X = O$ ). Das Allgemeinverhalten dieser 6 Körper zeigt Ähnlichkeit, u. alle sind fähig, mit SS. Salze zu bilden. Bisher wurde jedoch die chinoide Struktur des zentralen oder eines anderen Ringsystems im Gegensatz zu der nichtchinoisiden Struktur der anderen Ringsysteme im Molekül noch nicht exakt experimentell bewiesen. Bei den Triphenylcarbinolsalzen haben die experimentellen Tatsachen gezeigt, daß ein Ring darin Funktionen annimmt, die von denen der anderen beiden Ringe verschieden sind. Dann (LIEBIGS Ann. 370. 142; C. 1910. I. 442) haben die Vf. gezeigt, daß die sogenannten Oxoniumsalze der Xanthenole und Pyranole richtige Chinocarboniumsalze sind. Jetzt sind die einfachen Xanthidrol- u. Carbothioniumsalze untersucht worden. Es zeigte sich, daß auch diese Verbb. fähig sind, Chinocarboniumsalze zu liefern. *Diphenoxanthranol* neigt weniger zur Tautomerie als die Arylxanthenole. Im festen Zustand existiert es nur als benzoides, farbloses Carbinolchlorid und gibt kein beständiges, gefärbtes Chloridhydrochlorid. Trotzdem wird es durch  $SO_2$ ,  $H_2SO_4$ , Metallhaloide etc. tautomerisiert. *Dinaphthoxanthidrol* hingegen ähnelt den Arylxanthenolen und gibt ein farbloses Carbinolchlorid, sowie ein beständiges, gefärbtes Chloridhydrochlorid. Daraus läßt sich ersehen, daß Diphenoxanthidrol, obwohl ein Diphenylmethanderivat, sich infolge der Sauerstoffbrücke wie ein Triarylcarbinol verhält, während Dinaphthoxanthidrol alle Eigentümlichkeiten eines Arylxanthenols zeigt. Die Thioxanthenole sind den Xanthenolen völlig analog.

Experimenteller Teil. I. Xanthidrole. *Diphenoxanthidrol*. Aus Xanthon durch Reduktion mit Zinkstaub. Nadeln aus Aceton + PAe. Ätherhaltige, große Krystalle aus Ä. — *Xanthidrolchlorid*,  $C_{13}H_9OCl = O < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} >$ . Aus Diphenoxanthidrol in absol. Ä. mit  $CaCl_2$  und trockenem HCl. Farblose Nadeln.

Sintert bei 71°. F. 73—75°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Liefert kein beständiges gefärbtes Hydrochlorid, wohl aber gefärbte Doppelsalze. —  $C_{13}H_9OCl$ ,  $ZnCl_2$ . Gelber Niederschlag aus Äther. —  $C_{13}H_9OCl$ ,  $FeCl_3$ . F. 193°. — Perjodid,  $C_{13}H_9OClJ_4$ . Dunkelbraune Krystalle. F. 90°. — *Xanthydrolbromid*,  $C_{13}H_9OBr$  (analog I.). Aus Diphenoxanthidrol in Benzol mit  $CaBr_2$  und trockenem HBr. Farblose Nadeln; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer PAe. F. 88—90°. —  $C_{13}H_9OBr$ ,  $ZnBr_2$ . Gelber Nd. in Essigester. Verwandelt sich beim Stehen in orangegelbe Krystalle. — Perbromid,  $C_{13}H_9OBr$ ,  $Br_2$ . — Perjodid. Dunkelblaue Nadeln. — *Xanthonperchlorat*,  $C_{13}H_9O_2$ ,  $HClO_4$ . Hellgelbe Krystalle. Sehr hygroskopisch. — *Xanthydrolperchlorat*,  $C_{13}H_9O$ ,  $ClO_4$ . Dunkelrote Krystalle. F. 208—209°.



*Dinaphthoxanthidrol*. Aus Dinaphthoxanthenbromid mit Alkali. — *Dinaphthochinoxanthidrolchloridhydrochlorid*,  $C_{21}H_{13}OCl$ ,  $HCl$  (V.). Aus Dinaphthoxanthidrol in Bzl. mit einigen Tropfen Acetylchlorid und trockenem HCl. Dunkelrote Nadeln. F. 228—229°; unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Sehr beständig. — *Dinaphthoxanthidrolchlorid*,  $C_{21}H_{13}OCl$  (VI.). Aus vorstehendem Chloridhydrochlorid in Toluol beim Durchleiten von Luft. Weiße Nadeln. Ziemlich beständig. F. 205 bis 206°. —  $C_{21}H_{13}OCl$ ,  $ZnCl_2$ . Orangerote Krystallabscheidung in Essigester. — *Dinaphthochinoxanthidrolbromidhydrobromid*,  $C_{21}H_{13}OBr$ ,  $HBr$  (analog V.). Aus dem Hydrol in Bzl. mit Acetylbromid und HBr. Dunkelrote Krystalle; swl. in Bzl. Ziemlich beständig. — *Dinaphthoxanthidrolperchlorat*,  $C_{21}H_{13}OClO_4$ . Rote, goldschimmernde Krystalle. Sehr beständig. Bei 260° noch nicht geschm. Wird von W. langsam zers. Bei der Einw. von Brom auf *Dinaphthoxanthen* entsteht auch bei geringen Brommengen immer ein *Dinaphthoxanthidrolbromidperbromid*,  $C_{21}H_{13}OBr$ ,  $Br_2$ . Roter Nd. Analog bildet Chlor ein Chloridperchlorid.

II. Thioxanthonderivate. *Phenylthioxanthenol* (VII.). Aus Phenylmagnesiumbromid in Ä. mit Thioxanthon. Fast farbloses Krystallpulver. F. 106°. — *Phenylchinoxanthanthenolchloridhydrochlorid*,  $C_{19}H_{14}Cl_2S$  (VIII.). Aus Phenylthioxanthenol in Chlf. mit einigen Tropfen Acetylchlorid und HCl-Gas. Dunkelrote Krystalle. Sehr hygroskopisch. — *Phenylthioxanthanthenolchlorid*,  $C_{19}H_{13}ClS$  (IX.). Aus vorstehendem Chloridhydrochlorid in Bzl. beim Durchleiten von trockener Luft. Farblose,



prismatische Krystalle. Sintert bei 110°. F. 114—115°; unl. in PAe., ll. in Bzl. — *Phenylthioxanthanolperoxyd*,  $C_{33}H_{26}O_2S_2$  (X.). Aus Phenylthioxanthanolchlorid im Bzl. mit molekularem Silber u. nachfolgender Behandlung mit Luft. Farblose, hexagonale Prismen bei Zusatz von PAe. Sintert zwischen 175—180°. F. 187—188° unter Zers. — *Phenyl-4-bromthioxanthanol* (XI.). Aus 4-Bromthioxanthon mit Phenylmagnesiumbromid in Ä. Krystallisiert sehr schwierig. F. ca. 75—80°. Das hierzu nötige *4-Bromthioxanthon*,  $C_{13}H_7OSBr$  (XII.), entsteht aus 4-Bromthiosalicylsäurephenyläther beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$ . Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 165°; unl. in Ä. u. PAe., wl. in Bzl. — *4-Bromthiosalicylsäurephenyläther*,  $C_{13}H_9O_2SBr$ . Aus 2,4-dibrombenzoesaurem Calcium mit Thiophenolnatrium und Kupfer bei 150—160°. Krystalle aus Eg. F. 230—231° — *Phenyl-4-bromchinthioxanthanolbromidhydrobromid*,  $C_{19}H_{12}SBr_2 \cdot HBr$  (XIII.). Aus Phenyl-4-bromthioxanthanol in Chlf. mit Acetylbromid und HBr. Dunkelrote Nadeln. — *Phenyl-4-bromthioxanthanolbromid*,  $C_{19}H_{12}SBr_2$  (XIV.). Aus dem Bromidhydrobromid in Bzl. beim Durchleiten von trockener Luft in der Wärme. Krystalle. Sintert bei 150°. F. 159°. Tauscht beim Schütteln mit Chlorsilber beide Bromatome gegen Cl aus. — *Phenyl-4-chlorchinthioxanthanolchloridhydrochlorid*,  $C_{19}H_{13}SCl, Cl_2$  (analog XIII.). Aus der entsprechenden Bromverb. beim Schütteln mit AgCl oder beim Behandeln mit HCl-Gas. Krystalle. Verliert an der Luft leicht HCl. — *Phenyl-4-chlorthioxanthanolchlorid*,  $C_{19}H_{12}SCl_2$  (XV.). Aus vorstehender Verb. in Bzl. beim Durchleiten von Luft. Konnte nicht rein erhalten werden; sll. in allen Lösungsmitteln. — *Phenylthioxanthanolperchlorat*,  $C_{19}H_{13}S \cdot ClO_4$ . Dunkelrote Tafeln. Sintert über 150°. F. 195 bis 210°. — *Thioxanthonperchlorat*,  $C_{13}H_9OS, ClO_4$ . Braune Prismen.

III. Einige Anwendungen der Chinocarboniumtheorie. Die Vff. besprechen die Anwendbarkeit der Chinocarboniumtheorie. Es müssen hierbei zwei verschiedene Dinge unterschieden werden: Zunächst und hauptsächlich die Fähigkeit in der Di- und Triphenylmethanreihe zur Umlagerung, andererseits die Tatsache, daß einige dieser Körper im umgelagerten Zustand Salzcharakter besitzen. Die Tendenz zur Tautomerisierung ist bei den Carbinolhaloiden größer als bei den Carbinolen und bei den Bromiden größer als bei den Chloriden und wird sehr ausgeprägt, wenn das Carbinolhalogen durch gewisse Gruppen, wie  $SO_4$ ,  $ClO_4$ ,  $Cl \cdot MeCl$ ,  $Cl \cdot SO_2$ ,  $Cl \cdot HCl$  etc. ersetzt ist. Mit den Kernen verbunden wirken  $CH_3$ ,  $NH_2$  u. OH vermehrend auf die Tendenz zur Umlagerung, außerdem O, S und vor allem N als Brücke. Bezüglich der einzelnen Anwendungen auf das chemische Verhalten des *Pararosanilins*, der *Aminotriphenylcarbinole*, der *Acridine*, der *Oxytriphenylcarbinole*, des *Phenolphthaleins*, *Fluoresceins* und *Fluorans* muß auf das Original verwiesen werden. Experimentell wurden hierzu folgende Salze untersucht. *Phenyl-4-oxylfluoronhydrobromid*,  $C_{19}H_{12}O_3HBr$ . Aus Oxyfluron in Bzl. mit HBr. Rot. — *Fluoresceinhydrobromid*,  $C_{20}H_{12}O_5, HBr$ . Heller gefärbt als Fluorescein. — *Dimethylfluorandihydrobromid*,  $C_{22}H_{16}O_3, 2HBr$ . Orangegelbe Krystalle. Dissoziiert leicht.

IV. Die Konstitution der Dimethylpyrconsalze. Ein experimenteller Beweis für die „Oxonium“-Konstitution der Dimethylpyrconsalze ist bisher noch nicht erbracht worden. Die Arbeiten von VORLÄNDER u. die experimentellen Ergebnisse der Vff. haben nun folgendes ergeben: 1. Die Ggw. eines Carbonyls in einer Verb. befähigt dieselbe, sich mit Halogenwasserstoff zu vereinigen. 2. Die Ggw. von Hydroxyl oder Methoxyl steigert die Additionsfähigkeit des Carbonyls beträchtlich. 3. Von den untersuchten Phenolen bilden nur diejenigen Hydrobromide, von denen das Vorkommen in der tautomeren Ketoform bekannt ist. 4. Alle Halogenwasserstoffadditionsprodd. sind auch bei Abwesenheit eines hydrolysierenden Lösungsmittels mehr oder weniger dissoziiert. Der experimentelle Befund zwingt nun zu dem Schluß, daß die Fähigkeit des Dimethylpyrcons zur Salzbildung nicht durch

die Sauerstoffbrücke, sondern durch die Ggw. von Carbonyl bedingt ist. Die Sauerstoffbrücke wirkt nur verstärkend auf die Fähigkeit des Carbonyls ein. Ob aber die Additionsverb. von Halogenwasserstoff an das Carbonyl die Konstitution  $>C\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  oder:  $>C=O\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  besitzen, läßt sich noch nicht entscheiden, doch ist: die erstere Formulierung wahrscheinlicher. Bei der Zers. der Additionsprodd. handelt es sich nicht um Hydrolyse, sondern um „Addendissoziation“, denn der Zerfall findet auch in Bzl. mit trockner Luft statt. So ist es möglich, das physikalisch-chemische Verhalten des Dimethylpyrons zu erklären, ohne den Ketonen basische Neigungen oder ihren Additionsverb. Salzcharakter zuschreiben zu müssen.

**Pyron-, Benzo- $\gamma$ -pyron- und Xanthon-salze.** (Gemeinsam mit L. P. Kyriakides.) *Dimethylpyronhydrochlorid*,  $C_7H_8O_2, HCl$ . Aus Dimethylpyron in Bzl. und  $HCl$ -Gas. Weiße Nadeln. F. 154°. Liefert mit überschüssiger  $HCl$  *Dimethylpyron-dihydrochlorid*,  $C_7H_8O_2Cl, HCl$ . Sehr unbeständig. — Doppelsalze des *Dimethylpyrons*,  $(C_7H_8O_2)_2ZnCl_2$ . Farbloser Nd. in Essigester. F. 200°. —  $(C_7H_8O_2, HCl)_2ZnCl_2$ . Weißer, krystallinischer Nd. in Essigester. Sehr hygroskopisch. —  $C_7H_8O_2, HgCl_2$ . Weiße Krystalle aus Essigester. F. 149°. —  $C_7H_8O_2, HCl, HgCl_2$ . Nd. in Chlf. + Essigester. — Ferrichloriddoppelsalz,  $3(C_7H_8O_2) \cdot 2FeCl_3$ ? Citronengelbe Krystalle aus Essigester. F. 173—174°. Mit Phenylmagnesiumbromid reagiert weder Dimethylpyron, noch das Hydrochlorid. — *Dimethylpyronhydrobromid*,  $C_7H_8O_2, HBr$ . Farbloser Nd. in Bzl. Sintert bei 188°. F. 194—196°. Liefert mit überschüssigem  $HBr$  kein Bromidhydrobromid. —  $(C_7H_8O_2)_2ZnBr_2$ . Weiße Krystalle, F. 204—205°.

*Phenoxyfumarester.* Aus Phenolnatrium u. Chlorfumarester,  $Kp_{18}$  183—197°. — *Phenoxyfumarsäure.* Krystalle aus W. F. 215°. Liefert nach der Methode von RUHEMANN *Benzo- $\gamma$ -pyroncarbonsäure*. F. 258°. Aus dieser entsteht beim Erhitzen *Benzo- $\gamma$ -pyron*. F. 56—58°. — *Benzo- $\gamma$ -pyronhydrochlorid*,  $C_9H_6O_2, HCl$ . F. 101 bis 102° unter  $HCl$ -Entw. —  $C_9H_6O_2, ZnCl_2$ . Weiße Krystalle aus Ä. Sintert bei 205°. F. 250—251°. —  $(C_9H_6O_2, HCl)_2ZnCl_2$ . Nd. in Chlf. + Essigester. —  $C_9H_6O_2, HgCl_2$ . Weiße Krystalle. — *Benzo- $\gamma$ -pyronhydrobromid*,  $C_9H_6O_2, HBr$ . Rötlichweiße Krystalle in Bzl. Sintert bei 169°. F. 175°. — *Benzo- $\gamma$ -pyronhydrobromidperjodid*. Dunkelblaue Krystalle in Chlf.

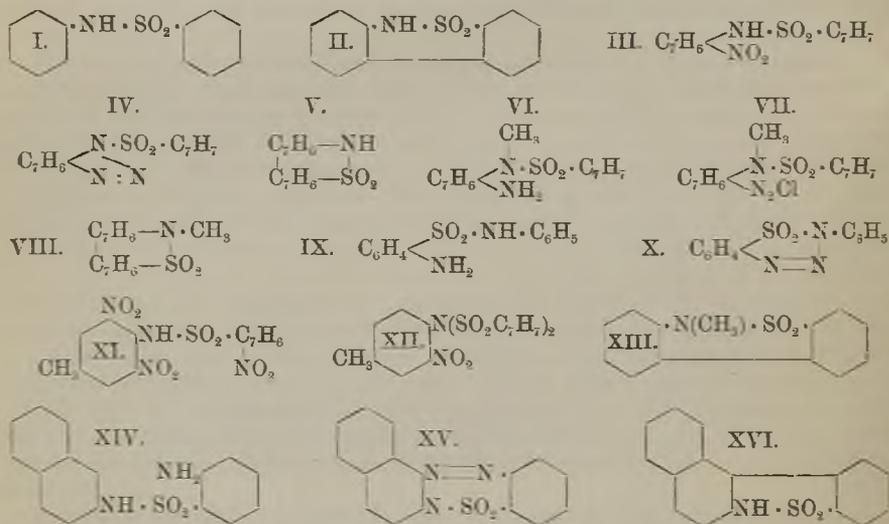
Auch das *Xanthon* liefert, entgegen einer älteren Angabe von PERKIN unter besonderen Bedingungen Salze. *Xanthonhydrochloridperjodid*. Krystallinisch. — *Xanthonhydrobromid*,  $C_{13}H_{10}O_2Br$ . Hellgelbe Krystalle in Bzl. Sehr unbeständig. — *Xanthonhydrobromidperbromid*,  $C_{13}H_{10}O_2, HBr, Br_2$ (?). Orangefarbige Krystalle in  $CS_2$ . Sehr unbeständig. — *Xanthonstannichlorid*,  $(C_{13}H_{10}O_2)_2SnCl_4$ . Hellgelbe Krystalle in Bzl. F. 245°. —  *$\beta$ -Phenonaphthoxanthonhydrobromid*,  $C_{17}H_{10}O_2, HBr$ . Gelbe Nadeln in Bzl. — *5-Methoxyxanthonhydrobromid*,  $C_{14}H_{10}O_3, HBr$ . Hellgelbe Krystalle in Bzl.

**Hydrohaloide von Aldehyden und Ketonen.** *Fluorenonhydrobromidperjodid*,  $C_{13}H_8O, HBr, J_3$ . Krystallinischer Nd. in Bzl. — *Phenanthrenchinonhydrobromid*,  $C_{14}H_8O_2, HBr$ . Aus dem Chinon in Bzl. mit  $HBr$ . — *Anthracinon* liefert kein Hydrobromid. — *Benzoquinon* liefert mit  $HBr$  in Bzl. einen dunkelgrünen, bromhaltigen Nd. — *Anisaldehydhydrobromid*,  $C_8H_6O_2, HBr$ . Weiße Nadeln in Bzl. bei Zimmertemperatur. — *p-Oxybenzaldehydhydrobromid*,  $C_7H_6O_2, HBr$ . Farbloser Nd. in Bzl. — *Resorcyllaldehydhydrobromid*,  $C_7H_6O_3, HBr$ . Blaußgelbe Krystalle aus Bzl. — *Piperonalhydrobromid*,  $C_8H_8O_3, HBr$ . Gelbe Krystalle in Bzl. — *Vanillinhydrobromid*,  $C_9H_8O_3, HBr$ . Citronengelbe Krystalle in Bzl. —  *$\beta$ -Naphtholaldehydhydrobromid*,  $C_{11}H_8O_2, HBr$ . Gelber Nd. in Bzl.

**Hydrohaloide von Phenolen.** Anscheinend bilden nur diejenigen Phenole,

welche in der tautomeren Ketoform vorkommen, Hydrobromide. *Resorcin* verbindet sich im Gegensatz zu *Orcin* weder mit W., noch mit HBr. — *Orcinhydrobromid*,  $(C_7H_9O_2)_2HBr$ . Aus wasserfreiem *Orcin* in Bzl. Farbloser, krystallinischer Nd. — *Phloroglucinhydrobromid*,  $(C_6H_6O_3)_2HBr$ . Farblos. Auch *Hydrochinon* liefert ein Additionsprod. mit HBr. (LIEBIGS Ann. 376. 183—238. 18/10. [27/8.] Ann Arbor. Michigan. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Fritz Ullmann und Christian Groß, *Über Biphenylensultam*. Die Vff. wollten die Farbstoffe vergleichen, die einerseits aus Benzolsulfanilid (I.), und andererseits aus Biphenylensultam (II.) aufgebaut waren, um den chromogenen Charakter letzterer Verb. festzustellen. Zum Aufbau dieser Biphenylsterivate wurden folgende Verf. angewandt: Die Darst. von Bitolyensultam (V.) aus Toluolsulf-3-nitro-4-toluid (III.) durch Reduktion und Behandeln mit salpetriger S. und Elimination von Stickstoff aus dem gebildeten Toluolsulfaziminotoluol (IV.) gelang nicht. Aus Toluolsulf-nitrotoluid wurde durch Alkylierung und darauffolgende Reduktion das Toluolsulfaminomethyltoluid (VI.) gewonnen, dessen Diazoniumverb. (VII.) beim Verkochen mit W. ein Bitolylderivat (VIII.) liefern sollte. Auch dieser Weg erwies sich als nicht durchführbar. Ersetzt man im Toluolsulfnitrotoluid das am Aminstickstoff haftende H-Atom durch den Toluolsulfrest, so entsteht das Ditoluolsulfnitrotoluid, das reduziert und diazotiert wurde. Beim Verkochen der Diazoniumlsg. fand aber der gewünschte Ringschluß auch nicht statt. Dagegen führte folgende Methode zum Ziel. Das aus o-Nitrobenzolsulfanilid entstehende Reduktionsprod. (IX.) ließ



sich diazotieren. Auf Zusatz von Natriumacetat schied sich N-Phenylbenzulfontriazin (X.) aus, das durch NaOH und Kupfer in Biphenylensultam (II.) verwandelt wurde. Man kann aber auch die wss. Diazoniumlsg. zum Sieden erhitzen, wobei neben Biphenylensultam geringe Mengen o-Oxybenzolsulfanilid entstehen. Die Methode ist allgemeiner Anwendung fähig. Es wurde so auch Naphthylenphenylensultam hergestellt. Die Sultame sind farblose, gut krystallisierte Verb. von stark saurem Charakter. Sie werden selbst durch Erhitzen mit HCl unter Druck nicht aufgespalten.

Experimenteller Teil. *p*-Toluolsulfo-*p*-toluid; aus Toluidin in Diäthyl-

anilin und p-Toluolsulfochlorid; gibt mit Salpetersäure (D. 1,51) und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$  Nitrotoluolsulfo-3,5-dinitro-4-toluid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$  (Mol.-Gew. 396) (XI.); farblose Prismen aus Aceton-Alkohol, F.  $184^\circ$ ; swl. in Lg., wl. in A. und Ä.; gut l. in Amylalkohol und ll. in sd. Aceton; in Alkalien mit gelber Farbe l.; gibt bei kurzen Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade 3,5-Dinitro-4-toluidin,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$  (197), vom F.  $171^\circ$ , wodurch bewiesen ist, daß die dritte Nitrogruppe im Toluolsulfrest sich befindet. p-Toluolsulf-p-toluid gibt dagegen beim längeren Sieden mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,18) Toluolsulfo-3,5-dinitro-4-toluid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$  (351), welches aus A. umkrystallisiert bei  $210^\circ$  schm.; sll. in sd. Aceton und Amylalkohol, gut l. in Bzl., wl. in A. und Ä.; gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,5-Dinitro-4-toluidin. — Toluolsulf-3,5-dinitro-4-methyltoluid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$  (365); aus Toluolsulfdinitrotoluid in NaOH mit Dimethylsulfat; schwach gelbe Krystalle aus Aceton-Alkohol; F.  $199^\circ$ ; unl. in Ä., swl. in A., ll. in Aceton; gibt beim Verseifen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,5-Dinitro-4-methyltoluidin,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ ; F.  $129^\circ$ .

Toluolsulf-3-nitro-4-toluid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (306; III.); aus Toluolsulftoluid und  $18\%$ ig.  $\text{HNO}_3$  bei  $60-70^\circ$ , dann bei  $90-95^\circ$ ; gelbe Prismen (aus sd. W.), F.  $101^\circ$ ; ll. in organischen Lösungsmitteln; l. in Alkalien u.  $\text{NH}_3$  mit orange-gelber Farbe; gibt beim Verseifen 3-Nitro-4-toluidin,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$  (152). Das von REVERDIN und CRÉPIEUX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1439; C. 1902. II. 580) beim Nitrieren von Toluolsulftoluid in essigsaurer Lsg. erhaltene Nitroderivat vom F.  $146^\circ$  konnten die Vf. nicht erhalten. Aus Toluolsulfnitrotoluid mit  $\text{SnCl}_2$  in A. u. rauch. HCl entsteht das HCl-Salz (farblose, seidenglänzende Nadeln; zers. sich gegen  $170^\circ$ ) des Toluolsulf-toluylen-3,4-diamins,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ ; farblose Nadeln; F.  $140^\circ$ ; l. in A. und Ä.; swl. in Lg. Das HCl-Salz gibt mit  $\text{NaNO}_2$  Toluolsulf-3,4-aziminotoluid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  (297; IV.); farblose Nadeln (aus A.); F.  $159^\circ$ ; ll. in h. Bzl., wl. in Ä.; zers. sich beim Erhitzen. — Aus Toluolsulfnitrotoluid mit NaOH u. Dimethylsulfat entsteht das bei  $124^\circ$  schm. Toluolsulf-3-nitro-4-methyltoluid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (320); ll. in Aceton und A.; gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3-Nitro-4-methyltoluidin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  (166) vom F.  $84-85^\circ$ . — Toluolsulf-3-amino-4-methyltoluid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$  (290; VI.); farblose, verfilzte Nadeln; F.  $133^\circ$ ; l. in Ä., sll. in A. u. Bzl.; läßt sich glatt diazotieren. — Ditoluolsulf-3-nitro-4-toluid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$  (460; XII.); aus Toluolsulfnitrotoluid in Pyridin mit Toluolsulfochlorid auf dem Wasserbade; farblose Nadeln (aus Amylalkohol); F.  $228^\circ$ ; ll. in Aceton, l. in Bzl. u. Amylalkohol; unl. in W. u. Lg.; gibt mit  $\text{SnCl}_2$  in essigsaurer Lsg. Ditoluolsulf-toluylendiamin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (430); weiße Nadeln; F.  $192^\circ$ ; sll. in Aceton, l. in Amylalkohol, wl. in Ä. und A.; läßt sich diazotieren.

o-Nitrobenzolsulfanilid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (278); man stellt aus Nitrobenzolsulfosäure mit  $\text{PCl}_5$  das Chlorid derselben her (F.  $68^\circ$ ) u. trägt dieses in Anilin ein; F.  $115^\circ$ ; ll. in h. A., Bzl. und Aceton, l. in Ä.; gibt mit  $\text{SnCl}_2$ , A. und HCl das HCl-Salz (farblose Nadeln) des o-Aminobenzolsulfanilids,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  (248; IX.); weiße, verfilzte Nadeln; F.  $122^\circ$ ; sll. in A. u. Aceton, l. in Ä. u. Bzl., etwas l. in W.; gibt mit Eg., HCl u.  $\text{NaNO}_2$  Biphenylensultam,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$  (231; II.); farblose, glänzende Nadeln (aus Bzl.); F.  $196^\circ$ ; sll. in Aceton u. A., ll. in Ä., wl. in Bzl., etwas l. in h. W.;  $\text{NH}_3$  und Alkalien l. mit schwach gelber Farbe und schwach bläulicher Fluorescenz. — Oxybenzolsulfanilid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  (249); farblose Nadeln (aus Bzl.-Lg.), F.  $123^\circ$ . — N-Phenylbenzulfontriazin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  (259; X.); aus Aminobenzolsulfanilid mit NaOH und  $\text{NaNO}_2$ ; Krystalle (aus Ä.); F.  $111^\circ$  unter Zers.; färbt sich am Licht braun; sll. in Aceton, ll. in Bzl. und h. A., unl. in W. und verd. Essigsäure; wird von verd. Mineralsäuren aufgespalten; die entstandenen klaren Lsgg. kuppeln sofort mit  $\beta$ -Naphthol unter B. eines roten Farbstoffs; gibt mit NaOH und Kupferpaste Biphenylensultam.

o-Nitrobenzolsulfmethylanilid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (292); aus o-Nitrobenzolsulfanilid in

KOH mit Dimethylsulfat; F. 73°; sll. in Aceton, gut l. in A. u. Bzl.; gibt mit SnCl<sub>2</sub> *o*-Aminobenzolsulfmethylanilid, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (262); farblose Krystalle; F. 63°; sll. in A., Bzl. und Aceton; gut l. in Ä.; gibt mit Eg., verd. HCl und NaNO<sub>2</sub> nach dem Erwärmen *Biphenylen-N-methylsultam*, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS (245; XIII.); farblose Nadeln (aus Bzl.-Lg.); F. 112°; sll. in Aceton, gut l. in Ä., A. u. Bzl.

*o*-Nitrobenzolsulfo- $\beta$ -naphthalid, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (328); aus  $\beta$ -Naphthylamin, *o*-Nitrobenzolsulfosäurechlorid u. Pyridin; farblose Nadeln (aus A.); F. 138°; sll. in Aceton, l. in A. und Bzl., wl. in Ä.; gibt mit SnCl<sub>2</sub> *o*-Aminobenzolsulfo- $\beta$ -naphthalid, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (298; XIV.); farblose Nadelchen (aus Bzl.-Lg.); F. 113°; gibt mit Eg., HCl und NaNO<sub>2</sub> *N*- $\beta$ -Naphthylbenzulfontriazin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (309; XV.); weiße Nadeln; zers. sich bei 107—108°; sll. in Aceton, l. in h. A. und Bzl., wl. in Ä.; gibt mit NaOH u. Kupferpaste *Naphthylphenylensultam*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS (281; XVI.); farblose Nadeln (aus Bzl.); F. 254°; sll. in Aceton; gut l. in Ä. u. A.; die Lsgg. fluorescieren schwach blau; die schwach gelb gefärbten Lsgg. in Alkalien fluoescieren blaugrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2694—2704. 22/10. [10/10.] Techn.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin.)

BLOCH.

**L. Rosenthaler**, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin*. 3. Mitteilung. (Vgl. S. 572 und Arch. der Pharm. 243. 105; C. 1910. I. 1618.) Eine 5%ig., 10 Stdn. auf 60—65° erhitze Emulsinlsg. vermag Amygdalin nicht mehr zu spalten, wohl aber *d*-Benzaldehydcyanhydrin in Benzaldehyd und HCN zu zerlegen. Umgekehrt verhält sich das Filtrat, welches man nach Sättigung einer Emulsinlsg. durch MgSO<sub>4</sub> erhält. Da nun bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin freie HCN auftritt, so ergibt sich hieraus und den eben mitgeteilten Tatsachen, daß das letzte Stadium der Amygdalinspaltung in einer Aufspaltung des *d*-Benzaldehydcyanhydrins besteht. Diesem Vorgang muß aber eine hydrolytische Spaltung des als Zwischenprod. des Amygdalinerfalles auftretenden Mandelsäurenitrilglucosids vorausgehen, und es muß also auch das *d*-Benzaldehydcyanhydrin ein Zwischenprod. der Spaltung sein. Läßt man nun das von der MgSO<sub>4</sub>-Fällung des Emulsins herrührende Filtrat, welches weder die  $\delta$ -*d*-Oxynitrilase, noch synthetisches Enzym enthält, auf Amygdalin einwirken, so erhält man reichlich *d*-Benzaldehydcyanhydrin, das in diesem Falle nur primären Ursprungs sein kann. Daß daneben auch sekundäres, also synthetisch entstandenes *d*-Nitril auftritt, zeigt außer den bereits früher mitgeteilten Tatsachen auch die B. von *d*-Benzaldehydcyanhydrin bei der Spaltung von *Prulaurasin*, dem Glucosid des entsprechenden optisch-inaktiven Nitrils, mittels Emulsin. Das aus dem System Amygdalin-Emulsin isolierbare *d*-Benzaldehydcyanhydrin ist somit ein Gemenge von primär u. sekundär entstandenem *d*-Nitril.

Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß des Emulsins besteht aus drei Einzelvorgängen, deren jeder unter dem Einfluß eines besonderen Enzyms vor sich geht. 1. Aus Amygdalin entsteht unter dem Einfluß der Amygdalase Mandelnitrilglucosid und  $\alpha$ -Glucose. 2. Mandelnitrilglucosid zerfällt durch eine  $\beta$ -Glucosidase in *d*-Benzaldehydcyanhydrin und  $\beta$ -Glucose. 3. *d*-Benzaldehydcyanhydrin wird durch  $\delta$ -*d*-Oxynitrilase in Benzaldehyd u. HCN gespalten. (Arch. der Pharm. 243. 534—35. 15/10. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**O. A. Oesterle** und **U. Johann**, *Über die sogenannte Methylchrysophansäure*. (Vgl. OESTERLE, Arch. der Pharm. 243. 434; C. 1905. II. 897 u. O. HESSE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 321; C. 1908. I. 1713.) Die Chrysophansäure des Rhabarbers, wie auch diejenige aus Chrysarobin wird von einer methoxylhaltigen Substanz begleitet, welche den F. erniedrigt u. ziemlich schwer zu entfernen ist. Nach HESSE

ist diese Substanz als Methylchrysophansäure zu betrachten. Daß diese Ansicht für die Rhabarberchrysophansäure nicht richtig ist, hat GILSON nachgewiesen, der als methoxylhaltigen Bestandteil einen von Methylchrysophansäure verschiedenen Körper, das Rheochrysidin, fand. Aus den Eigenschaften der Chrysophansäuremethyläther muß geschlossen werden, daß auch der Methoxylgehalt der Chrysarobinchrysophansäure auf eine andere Beimengung als Chrysophansäuremethyläther zurückzuführen ist. Vf. haben daher die Unters. der *Chrysarobinchrysophansäure* wieder aufgenommen u. letztere mit Dimethylsulfat methyliert. Der in h. Alkalien unl. Anteil des Methylierungsprod. besteht aus einem Gemisch von Chrysophansäuredimethyläther und dem Methyläther der die Chrysophansäure begleitenden Substanz. Letztere Verb., die aus A. in matt orangefarbenen, derben Säulen vom F. 226—227° (früher 224°) krystallisiert, erwies sich als der Trimethyläther eines Trioxymethylanthrachinons,  $C_{14}H_4O_2CH_3(OCH_3)_3$ . Durch Erhitzen dieser Verb. in Benzollsg. mit der dreifachen Menge  $AlCl_3$  entsteht in der Hauptsache ein Monomethyläther (s. u.), während durch  $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf 160° eine vollständige Entmethylierung bewirkt wird. Dieser entmethylierte Körper,  $C_{15}H_7O_3(OH)_3$ , gelbrote Nadeln aus A., F. 256—257°, erwies sich als identisch mit dem *Frangula-* oder *Rheumemodin*; der obige Trimethyläther ist daher der *Frangulaemodintrimethyläther* von OESTERLE u. TISZA (Arch. der Pharm. 246. 114; C. 1908. I. 1547), dessen F. zu 225° angegeben worden ist. *Acetat*,  $C_{15}H_7O_3(OCOCH_3)_3$ , hellgelbe Nadeln, F. 197—198°, zwl. in h. A., gleicht völlig dem *Acetat des Frangulaemodins*. — Der methoxylhaltige Begleiter der Chrysophansäure muß also ein Emodinmethyläther sein.

Durch Acetylierung der käuflichen Chrysophansäure und geeignete Behandlung des rohen Acetats mit A. konnten Vf. den Begleiter der Chrysophansäure in Form seines Acetats, haarförmige, pinselartig gruppierte Krystalle, F. 181—183°, F. des durch Verseifen des Acetats, Umkrystallisieren des Verseifungsprod. und erneutes Acetylieren des letzteren gewonnenen Acetats 190—191,5°, isolieren. Das Verseifungsprod. dieses Acetats,  $C_{16}H_{12}O_5$ , rotorangefarbene, monokline Nadeln aus Chlf.,  $\beta = 93^\circ 59'$ , F. 206—207°, ist der Monomethyläther des Emodins, der auch bei der partiellen Verseifung des Trimethyläthers durch  $AlCl_3$  (s. o.) entsteht.

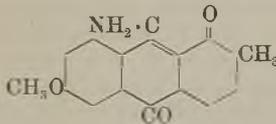
*Emodinmonomethyläther*, F. 206—207°, ll. in Chlf., Bzl., Toluol und Pyridin, wl. in k., leichter in h. Essigester und Eg., fast unl. in k. A., Ä. und Aceton, l. in verd. Alkalilauge mit intensiv roter Farbe, swl. in konz. Laugen, unl. in k., teilweise l. in h. Sodalsg. und  $NH_3$ ; krystallisiert aus Bzl. in Blättchen u. Nadeln aus Chlf. und A. in Nadeln. *Diacetat*,  $C_{14}H_4O_2CH_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$ , feine, hellgrünlichgelbe Nadeln, F. 190—191,5°, ll. in Chlf. und Aceton, swl. in k. A., Bzl. und Essigester, fast unl. in Ä. und PAe. *Dipropionat*, gelbliche Nadeln aus A., F. 162—164°, ll. in Chlf., Bzl. und Eg., swl. in k. A. und Essigester, zwl. in Ä. und PAe. *Dibenzoat*, hellgelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 229—231°, unl. in Ä. und PAe., swl. in A. und Aceton, wl. in k., leichter in h. Eg. und Bzl., ll. in Chlf. Durch Zinkstaub und Eg. wird der Emodinmonomethyläther in ein Reduktionsprod., gelblichweiße Nadeln aus Bzl., F. 187—188°, das *Physcihydrone* von O. HESSE, verwandelt, welches bei der Behandlung mit HJ ein gelbliches Prod., das *Protophyscihydrone* von O. HESSE, liefert.

Der methoxylhaltige Begleiter der käuflichen Chrysophansäure aus Chrysarobin ist also nicht Methylchrysophansäure, sondern Frangula-(Rheum-)emodinmonomethyläther. Es muß daraus geschlossen werden, daß *Chrysarobin* weder das HESSEsche Methylchrysarobin, noch den von JOWETT u. POTTER beschriebenen Dichrysarobinmethyläther enthält. Mit dem Emodinmonomethyläther stimmen der von GILSON als *Rheochrysidin* bezeichnete methoxylhaltige Begleiter der Rhabarberchrysophansäure und das *Physcion* (Flechtenchrysophansäure) von O. HESSE in der Zus. und den

Eigenschaften überein. (Arch. der Pharm. 248. 476—91. 13. 8. u. 15. 10. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle und U. Johann, *Zur Kenntnis der Chrysophansäure*. Bei der Methylierung der Chrysophansäure durch Dimethylsulfat entsteht nach OESTERLE neben dem Dimethyläther stets etwas Monomethyläther vom F. 203—204°. Es ließ sich daher die Frage aufwerfen, ob vielleicht die beiden Hydroxyle der Chrysophansäure in bezug auf Alkylierbarkeit nicht vollkommen gleichwertig sind. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, haben Vff. versucht, den *Chrysophansäuredimethyläther* partiell zu verseifen und dabei sowohl bei 4-stünd. Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade, als auch beim Erhitzen mit  $AlCl_3$  auf 115° eine geringe Menge des obigen Monomethyläthers vom F. 203—204° isolieren können. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die Methylierbarkeit der beiden OH-Gruppen nicht vollständig gleich ist. Vielleicht nimmt die schwerer methylierbare OH-Gruppe eine  $\alpha$ -Stellung ein, u. ist die im Gegensatz zu der Regel von GRAEBE so befriedigende Ausbeute an Dimethyläther damit zu erklären, daß die kernständige Methylgruppe den hemmenden Einfluß der CO-Gruppe auf das  $\alpha$ -ständige Hydroxyl etwas abzuschwächen vermag.

Die Einw. von Chloressigester auf die Dikaliumverb. der Chrysophansäure führte zu einer aus A. in gelben Nadeln krystallisierenden Verb., die aber einen zwischen 167 u. 182,5° schwankenden F. zeigte und in k. Kalilauge unl. war. Vff. folgern hieraus, daß zweifellos eine der OH-Gruppen  $\beta$ -ständig sein muß, und die von O. HESSE aufgestellte und von JOWETT u. POTTER befürwortete Chrysophansäureformel kaum mehr in Betracht kommen kann. — *Chrysophansäuremonomethyläther* lieferte beim Erhitzen mit konz.  $NH_3$  im Rohr auf 140° einen *Monamino-chrysophansäuremonomethyläther*,  $C_{14}H_9O_2CH_3(OCH_3)(NH_2) + \frac{1}{2}H_2O$ , braunrote, im Sonnenlicht rubinrot glitzernde Nadeln aus h. A., F. 237—239°, werden bei 120° glanzlos, swl. in h. A., Bzl. und Essigester, ll. in h. Eg., l. in HCl mit citronengelber, in konz.  $H_2SO_4$  mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von W. zur letzteren Lsg. in Grünlichgelb umschlägt, unl. in k.  $NH_3$  und verd. Alkalilaugen, allmählich l. in h. Kalilauge ohne Entw. von  $NH_3$ , aber anscheinend nicht ohne Zers. Die Verss., aus der Aminoverb. durch  $HNO_2$  zu einem Methoxymethylanthrachinon zu gelangen, schlugen fehl; es trat Rückbildung von Chrysophansäuremonomethyläther ein. Dieses Verhalten der Aminoverb. wäre nach den Erfahrungen von SCHOLL u. PARTHEY am besten durch die nebenstehende Formel zu erklären. (Arch. der Pharm. 248. 492—500. 15/10. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)



DÜSTERBEHN.

Herrmann Loening und H. Thierfelder, *Über das Cerebron*. 4. Mitteilung. (3. Mitteilung siehe Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 286; C. 1906. II. 1845.) Das Cerebron enthält meist Verunreinigungen eines amorphen Körpers, von dem es durch wiederholtes Umlösen aus 75% Chlf. enthaltenden Methylalkohol, dann durch fraktionierte Krystallisation aus 20% Chlf. enthaltendem Methylalkohol u. schließlich durch Extraktion erst mit 10% Chlf. enthaltendem, dann mit reinem Methylalkohol getrennt werden kann. Die Reinheit der einzelnen Fraktionen wird folgendermaßen geprüft: Das Cerebron wird mit reinem oder 10% Chlf. enthaltendem Methylalkohol in einer Menge, die auch beim Sieden nicht zur Lsg. hinreicht, übergossen und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Reines Cerebron wandelt sich dabei in Krystalle, die Verunreinigung bleibt amorph. Der amorphe Körper gibt bei 3-stdg. Erhitzen mit 10%  $H_2SO_4$  enthaltendem Methylalkohol eine

gelbe Färbung. Reines Cerebron bleibt dabei farblos. Die Elementaranalyse ergab keine Unterschiede beider Körper. Die amorphe Substanz ist in Methylalkohol etwas löslicher als das Cerebron. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 464—70. 5/10. [10/8.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) KEMPE.

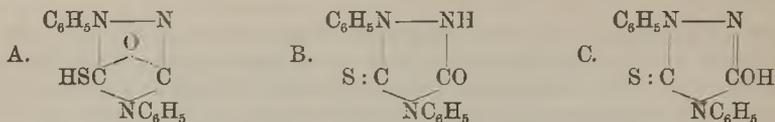
**Emil Abderhalden und Karl Kautzsch**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Glutaminsäure und der Pyrrolidincarbonsäure*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 447; C. 1910. I. 1347.) Vff. untersuchten folgende Verb.: *Links-drehende Pyrrolidon-carbonsäure* aus d-Glutaminsäure durch 2-stdg. Erhitzen auf 150—165° mit nachfolgendem 1/4-stdg. Erhitzen auf 180°. F. 158,5—160,5° (korr.).  $\alpha_D = -11,52^\circ$  (0,4347 g Substanz in 8,9327 g W.); in A. und Methylalkohol rechtsdrehend:  $\alpha_D = +3,75^\circ$  (0,2609 g Substanz in 6,3838 g A.),  $\alpha_D = +4,24^\circ$  (0,5380 g Substanz in 7,4863 g Methylalkohol). — *Inaktive Pyrrolidon-carbonsäure* aus Glutaminsäure durch 1 1/2-stdg. Erhitzen auf 180—200°; aus W. umkrystallisiert. F. 181—182°. Schwerer l. in W., A. und Methylalkohol als die aktive Form. — In einigen Fällen beobachteten Vff. die B. einer rechtsdrehenden Substanz beim Erhitzen der Glutaminsäure, die sie bei ihrer früheren Unters. (vgl. l. c.) in Händen gehabt hatten. Nach der N-Best. hat sie die Zus.  $C_5H_7O_3N$ , ist also der Pyrrolidon-carbonsäure isomer. F. 180—182°.  $\alpha_D = +4,24^\circ$  (0,3541 g Substanz in 7,2192 g W.); ll. in h. A. und Methylalkohol. — *Salze der Pyrrolidon-carbonsäure*: Ag-Salz  $C_5H_6O_3NAg$ ; Tafeln oder Prismen aus W.; swl. in W. Cu-Salz  $(C_5H_6O_3N)_2Cu$ ; l. in h. W. Das Cu-Salz der aktiven Pyrrolidon-carbonsäure ist ll. in k. W.

Die *Aufspaltung der Pyrrolidon-carbonsäure zu Glutaminsäure* mittels 5-fach n. HCl wurde bei der aktiven Form polarimetrisch verfolgt u. war nach 6—7 Tagen vollendet. Da hierbei die linksdrehende Pyrrolidon-carbonsäure rechtsdrehende Glutaminsäure gab, entspricht also der rechtsdrehenden Glutaminsäure die linksdrehende Pyrrolidon-carbonsäure. — Für das Drehungsvermögen der Glutaminsäure in 5-fach n. HCl ergab sich  $\alpha_D = +28,88^\circ$  (0,4370 g Substanz in 8,4038 g HCl). — *Salze der Glutaminsäure*: Zweibasiches Ag-Salz  $C_5H_7O_4N_2Ag_2$  aus dem Ba-Salz u.  $AgNO_3$  (vgl. MENOZZI und APPIANI, Gaz. chim. ital. 24. I. 370; C. 94. II. 29). Zn-Salz  $(C_5H_7O_4N)_2Zn \cdot ZnO$ . Krystalle aus h. W. — *Carbäthoxyglutaminsäure* aus in n. NaOH gel. Glutaminsäure und Chlorkohlensäureäthyl in Ggw. von  $Na_2CO_3$ . Im Exsiccator festwerdendes Öl; l. in W. Salze der Carbäthoxyglutaminsäure: Cu-Salz  $C_8H_{11}O_6NCu$ ; Blättchen aus W.; swl. in W., unl. in A. und Ä. Da es auch in Ggw. von pyrrolidon-carbonsaurem Cu swl. in W. ist, dürfte es zur Trennung beider Verb. geeignet sein. Ba-Salz  $C_8H_{11}O_6NBa \cdot H_2O$ . Aus W. mit A. gefällt; l. in W. Silbersalz  $C_8H_{11}O_6N_2Ag_2$  aus dem Ba-Salz und  $AgNO_3$ , swl. in W.

Eine Trennung der Pyrrolidon-carbonsäure und Glutaminsäure läßt sich mittels der *Carbaminsäurereaktion* nach SIEGFRIED (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 46. 401; C. 1906. I. 451) ausführen. Näheres cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 487—503. 5/10. [28/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

**Sidney Nirdlinger und S. F. Acree**, *Über die Umlagerung der tautomeren Salze von 1,4-Diphenyl-5-thionurazol und 1,4-Diphenyl-5-thiolurazol*. Bisher war kein Vers. gemacht worden, die Wrkg. von alkylierenden Reagenzien oder anderen Substanzen sowohl auf die tautomeren SS. selbst, als auch auf ihre Salze, als auch auf ein Gleichgewichtsgemisch der beiden zu prüfen. Die Vff. unternahmen diese Unters. zuerst bei den beiden Formen des 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäure-methylesters von DIMROTH (LIEBIGS Ann. 335. 1; C. 1904. II. 1227). Durch rasches Arbeiten gelingt es, die saure Enolverb. aus Chlf.- oder äth. Lsgg. mittels wss. KOH zu extrahieren, und die Ketoverb. konnte leicht in die Enolsäure übergeführt und durch Behandlung des Gemisches mit alkoh. KOH extrahiert werden. Wurde

jedoch der Methylenolester nach dieser Methode behandelt, so trat im beträchtlichen Umfang Verseifung ein. Daher wurden zum Studium schließlich *1,4-Diphenyl-5-thionurazol* und *1,4-Diphenyl-5-thiourazol* zu den Verss. herangezogen. Die Vff. ziehen folgende Schlüsse:



Die von anderen als *1,4-Diphenyl-5-thiourazol* angesehene Verb. (A.) ist in Wirklichkeit *1,4-Diphenyl-5-thionurazol* (B. oder C.), die als *1,4-Diphenyl-5-thionurazol* angesehene Verb. ist in Wirklichkeit *1,4-Diphenyl-5-thiourazol*. — Man kann diese beiden SS. in Salze verwandeln, welche zwei verschiedene tautomere Formen haben. Die eine davon korrespondiert mit der Struktur des *1,4-Diphenyl-5-thionurazols* u. die andere mit der Struktur des *1,4-Diphenyl-5-thiourazols*. Die beiden Salze liefern nicht nur auf Zusatz von HCl ihre betreffenden SS. zurück, sondern sie geben auch ihre eigenen charakteristischen Derivate. Die Silbersalze der beiden Säuren sind auch verschieden. Die beiden Na-Salze wurden mit äquivalenten Mengen von Methyljodid alkyliert. *Na-1,4-Diphenyl-5-thionurazol* u.  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\frac{0,3}{1}$ -n. Lsg. (40% A.) bei  $50^\circ$  gaben eine sehr gute Konstante,  $\text{AK} = 0,0114$ ; es wurden nur etwa 75% des Salzes in 4 Stdn. bei  $50^\circ$  alkyliert. Das *Na-1,4-Diphenyl-5-thiourazol* wird zu 75% in 5 Minuten bei  $25^\circ$  alkyliert; in  $\frac{0,045}{1}$ -n. Lsg. (50% A.) bei  $0^\circ$  gibt dieses Salz mit Methyljodid die Konstante  $\text{AK} = 0,0042$ . Nimmt man einen Temperaturkoeffizienten von 2 für je  $10^\circ$  an, und berücksichtigt man die Verschiedenheiten der Konzentration, so ergibt sich, daß Methyljodid etwa 80-mal so rasch mit dem Na-Salze des *1,4-Diphenyl-5-thiourazols* reagiert als mit dem anderen Na-Salz und das beweist, daß der höher schmelzenden Form die richtige Struktur gegeben wurde.

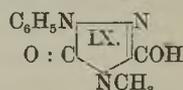
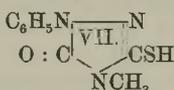
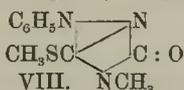
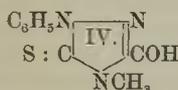
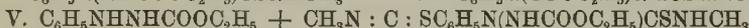
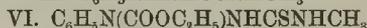
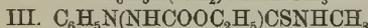
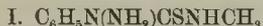
Die Na-Salze dieser beiden SS. wurden quantitativ verestert und eine auf 5% genaue Methode angegeben, um ein Gemisch beider Salze zu analysieren. Ein Gemisch der Ester kann auf 2–3% genau analysiert werden. — Die Na-Salze sind gegenseitig ineinander überführbar durch zwei anscheinend reversible, unimolekulare Rkk. Die Geschwindigkeit der Umlagerung des *Na-1,4-Diphenyl-5-thionurazols* ist etwa 9 mal so groß, als die des *Na-1,4-Diphenyl-5-thiourazols*. Das Thiolsalz ist weniger reaktiv bei dieser reversiblen Verwandlung, aber reaktiver bei Alkylierungsverss. Vielleicht bestehen zwischen diesen Umwandlungsenergien Beziehungen. Die Vff. heben die Wichtigkeit der Verss. mit diesen Verb. für das Problem der Tautomerie hervor.

Nach den Verss. von ACREE steht es außer Frage, daß MARCKWALDS Formulierung der aus Phenylhydrazin und Phenylsenföhl entstehenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Diphenylthiosemicarbazide* und der daraus mit Phosgen entstehenden Thiourazole (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3098; 29. 2920; C. 92. II. 911; 97. I. 287) falsch war. Das  $\alpha$ -1-*Phenylmethylthiosemicarbazid*, welches nach MARCKWALD die 1,4-Verb. wäre, muß die 2,4-Verb. sein von der Formel I., und es lagert sich beim Erhitzen in A., besonders in Ggw. von SS., um in die 1,4-Verb. von der Formel II. Der Beweis ist folgender:

Die  $\alpha$ -Verb. I. gibt beim Erhitzen mit Chlorkohlensäureäthylester in Chloroformlsg. den Ester III. Wird dieser mit Alkali u. dann mit S. behandelt, so liefert er 1-Phenyl-4-methyl-3-oxo-5-thiourazol vom F.  $208^\circ$  (IV.). Derselbe Ester entsteht — u. das läßt keinen Zweifel über seine Konstitution — bei der Einw. von Methylsenföhl auf Phenylcarbazinsäureester. Das  $\beta$ -1-*Phenylmethylthiosemicarbazid* II. gibt mit

Chlorkohlensäureester in Chlf. einen isomeren Ester VI. Dieser liefert mit Alkali ein isomeres 1-Phenyl-4-methyl-5-oxy-3-thiourazol VII. vom F. 185°, welches ebenfalls synthetisiert wurde. Daraus folgt die oben angegebene Konstitution für die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Semicarbazide. Auch ein Vergleich der Eigenschaften der beiden isomeren 1-Phenyl-4-methylthiourazole läßt keinen Zweifel, daß MARCKWALDS 1,4-Diphenylthiourazol vom F. 221° keine 3-Thioverb. ist, sondern eine 5-Thioverb. analog dem 1-Phenyl-4-methyl-5-thiourazol. Die beim Alkylieren des 1-Phenyl-4-methyl-5-thiourazols erhaltenen Ester waren sicherlich teilweise 5-Thioalkylverb. (VIII.), denn sie gaben beim Erwärmen mit SS. oder Alkali eine bedeutende Menge von 1-Phenyl-4-methylurazol (IX.) und Alkylsulfhydraten. Sie waren also in jeder Hinsicht analog MARCKWALDS Methylester vom F. 184°, welchen er als einen 3-Thiomethylester ansieht, während von den synthetisierten 3-Thioestern von ACREE keiner irgend bemerkenswerte Mengen von Alkylsulfhydrat abgibt, wenn er mit Alkali erwärmt wird. Es ergibt sich somit, daß MARCKWALDS sogenannte stereoisomere Thiosemicarbazide strukturisomere 2,4- u. 1,4-Dialkyl-3-thiosemicarbazide sind, und daß das vermeintliche 1,4-Diphenyl-3-thiourazol in Wirklichkeit 1,4-Diphenyl-5-thiourazol ist.

Die Vff. verweisen hier auf die späteren Arbeiten von BUSCH (BUSCH, REINHARDT, LIMPACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4763; C. 1910. I. 451) u. begründen ihre oben erwähnten Schlußfolgerungen betreffs der 1,4-Diphenyl-5-thiourazole.



Experimentelles. *2,4-Diphenyl-3-thiosemicarbazid*; Krystalle (aus h. Bzl.); F. 139°; wandelt sich beim Krystallisieren aus h. A. in die isomere 1,4-Diphenylverb. um. — *1,4-Diphenyl-5-thiourazol*; schm. vollständig beim Eintauchen in ein auf 141° erhitztes Bad, erstarrt dann und schm. wieder bei 220—222°. — *1-Carbäthoxy-2,4-diphenyl-3-thiosemicarbazid*,  $C_6H_5N(NHCO_2C_2H_5)CSNH_2$ ; aus 2,4-Diphenyl-3-thiosemicarbazid in neutralem Chlf. mit  $K_2CO_3$  und wenig überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester; gibt bei der Verseifung mit Na-Äthylat *1,4-Diphenyl-5-thiourazol*; Krystalle (aus A.); F. 221—223°. — Das 1,4-Diphenyl-5-thiourazol gibt in Ä. mit einer äth. Lsg. von Diazomethan eine Verb.  $C_{15}H_{13}ON_3S$ ; F. 74,5 bis 75,5°. Mit Diazoäthan entstehen Krystalle der Verb.  $C_{16}H_{15}ON_3S$ ; F. 79—81° (aus A.). — *1,4-Diphenyl-5-thiourazol* gibt mit Diazomethan einen dem obigen isomeren Ester, welcher aus A. krystallisiert, bei 129,5—130,5° schm. Der mit Diazoäthan entstehende Ester krystallisiert aus Lg. und schm. bei 105,5—107,5°. Die Tatsache, daß Diazomethan nicht den 5-Thiourazolmethylester vom F. 196° gibt, ist mit ein Beweis dafür, daß die Diazoalkyle nicht absolut sicher die der Muttersubstanz entsprechenden Derivate liefern. — Der aus Na-1,4-Diphenyl-5-thiourazol,  $CH_3J$  und A. bei 50° entstehende Methylester bildet weiße Krystalle (aus A.) vom F. 196—197°; er entsteht auch aus 2,4-Diphenyl-3-methylthiosemicarbazid und Phosgen. Der entsprechende Ester aus 1,4-Diphenyl-5-thiourazol ist ein rötliches, viscoses, halbfest werdendes Öl. — Über die weiteren Einzelheiten muß auf den theoretischen Teil und das Original verwiesen werden. (Amer. Chem. Journ. 44. 219—51. September. [1/6.] JOHNS HOPKINS Univ. Baltimore.) BLOCH.

Emil Abderhalden, Beitrag zur Kenntnis der bei der totalen Hydrolyse von Proteinen auftretenden Aminosäuren. Zur Prüfung der FISCHERSchen Estermethode

hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit in quantitativer Hinsicht wurde das Schicksal des N beim Arbeiten nach dieser Methode untersucht, um zu bestimmen, bei welchen Operationen Verluste erfolgen, und ein wie großer Teil des Gesamt-N der Unters. entgeht. Die Ausbeuten der einzelnen Versuchsreihen zeigten ziemlich erhebliche Abweichungen. Bei 3 Verss. z. B. wurden 66,37%, 70,84% und 77,72% N des Ausgangsmaterials (Seidenfibroin) in definierbarer Form erhalten, wenn man die für Tyrosin, Glykokoll und die Esterfraktionen gefundenen Prozentzahlen addiert. Stellt die Estermethode auch keine quantitative Best. dar, so kann sie doch, auch in verschiedenen Händen, gut übereinstimmende Werte für die einzelnen Monoaminosäuren ergeben vorausgesetzt, daß diese Werte in allen Einzelheiten auf gleiche Weise erhalten worden sind. Dabei bietet die Best. des N-Gehaltes bei den einzelnen Operationen eine gute Kontrolle beim Vergleiche der von verschiedenen Seiten erhaltenen Resultate.

Die Hydrolyse des für die 4 Vergleichsbestst. verwendeten Seidenfibroins geschah mit h. gesättigter Barytlsg. oder mit 25%ig.  $H_2SO_4$ . Hierbei sowie beim Filtrieren des  $BaSO_4$ -Nd. und beim Abscheiden des Tyrosins und des Glykokolls (dieses als Esterchlorhydrat nach 3—5-maliger Veresterung) waren die Verluste an N nur gering. Bedeutender waren sie dagegen bei Infreisetzung der Aminosäureester aus deren Chlorhydraten, bei der wechselnde Resultate erhalten wurden, und die eine der wesentlichsten Fehlerquellen darstellt. Es wurde dabei nach der ursprünglichen Vorschrift EMIL FISCHERS verfahren, doch wurde nach Zusatz von Natronlauge gleich festes  $K_2CO_3$  hinzugegeben. Hierbei muß jede Klumpenbildung vermieden werden, und eine feinkörnige M. resultieren. Zur Gewinnung der nach dem Ausäthern im  $K_2CO_3$  noch zurückgebliebenen Aminosäuren wird der dabei verbleibende Rückstand mit A. übergossen und HCl-Gas eingeleitet. Man kann auch den Rückstand gleich mit HCl zur Trockne dampfen und dann mit A. und HCl-Gas verestern. Von den ungelösten Salzen wird abfiltriert. Die alkoh. Filtrate werden unter vermindertem Druck zur Trockne gedampft u. die Veresterung und weitere Isolierung der Ester wiederholt. Bei Verwendung des von P. A. LEVENE (Journ. of Biol. Chem. 1. 45; C. 1906. I. 766) vorgeschlagenen wasserfreien  $Ba(OH)_2$  wurden nie so gute Resultate erzielt, wie nach der ursprünglichen Vorschrift.

Bei der Fraktionierung der Ester und besonders beim Abdampfen des Ä. waren die Verluste wieder relativ groß. Durch Ausschütteln des Ä. mit wss. HCl kann man noch beträchtliche Mengen von Glykokoll und Alanin wiedergewinnen. Zur Vermeidung von Verlusten bei der Dest. muß man für gute Kühlung sorgen und verwendet am besten noch eine zweite Vorlage mit verd. HCl. Zwischen erste und zweite Vorlage schaltet man einen Hahn ein, damit bei Unterbrechung des Vakuums keine HCl-Dämpfe in die erste Vorlage zurücksteigen. Verluste bei Trennung der einzelnen Fraktionen lassen sich nicht vermeiden. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Trennung von Alanin, Valin, Leucin und Isoleucin. Die früheren Angaben des Vf. für die Leucinfraction beziehen sich daher meist auf ein Gemenge von Leucin, Isoleucin und Valin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 477—86. 5/10. [25/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

**P. Rona** und **L. Michaelis**, *Beiträge zur allgemeinen Eiweißchemie. 2. Mitteilung. Über die Fällung der Globuline im isoelektrischen Punkt.* Im Gegensatz zu den Albuminen haben die *Globuline* die Eigenschaft, bei einer ganz bestimmten Acidität auch im genuinen Zustande auszufallen, wodurch diese Gruppe von Eiweißkörpern scharf charakterisiert werden kann. Vf. fanden als optimale  $H^+$ -Ionenkonzentration für die Flockung bei Serumglobulin  $0,36 \cdot 10^{-5}$  (identisch mit dem isoelektrischen Punkt des Serumalbumins), bei Casein aus Kuhmilch  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , bei

Gliadin  $6,0 \cdot 10^{-10}$ , bei Edestin  $1,3 \cdot 10^{-7}$ . (Biochem. Ztschr. 28. 193—99. 8/10. [18/8.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.)  
RONA.

Leonor Michaelis, *Erwiderung auf die Arbeit von Pauli und Wagner: „Die innere Reibung von Albuminlösungen“*. (Vgl. S. 1307.) Die Einwände von PAULI und WAGNER gegen die Arbeit von Vf. mit MOSTYNSKI über die innere Reibung von Albuminlsgg. bestehen nicht zu Recht. Auch das absprechende Urteil über die quantitative Best. des isoelektrischen Punktes ist nicht angebracht. (Biochem. Ztschr. 28. 353—54. 8/10. [30/8.])  
RONA.

Adolf Oswald, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Bindung des Jods im Jodthyreoglobulin*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 115—30; C. 1909. I. 664.) Ca. 80 g *Jodthyreoglobulin* aus Schweins- u. Hammelschilddrüsen wurden einer verlängerten tryptischen Verdauung u. nachfolgender Einw. von Darmsaft ausgesetzt. Das biuretfreie Verdauungsprod. enthielt 0,3 g ungelösten Rückstand u. 0,6 g mit verd. Eg. fällbares Prod. I. Das Filtrat davon enthielt 91,2% seines Jods im ionisierten Zustand. Weder der Rückstand, noch Präparat I, noch die Verdauungsflüssigkeit besaßen den für die Jodthyreoglobulinwrkg. charakteristischen Einfluß auf die N-Ausscheidung. Diese scheint bei der Proteolyse verloren zu gehen. Andererseits scheint das Thyreoglobulin in der Darmwand keine völlige Spaltung zu erleiden. — Auch bei der *Autolyse des Jodthyreoglobulins* u. bei Verdauung von künstlich jodiertem Eiweiß wurde das Jod in anorganischer Form abgespalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 263—69. 27/9. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ. u. agrikulturnchem. Lab. eidg. Polytechn.) GUGGENHEIM.

## Physiologische Chemie.

Ch. Charaux, *Über die Chlorogensäure. Vorkommen und Nachweis dieser Säure in den Pflanzen. Extraktion der Kaffeesäure und Ausbeute an Kaffeesäure bei einigen Pflanzen*. Zur *Extraktion der Kaffeesäure aus den Pflanzen* erschöpft man die getrocknete, pulverisierte Pflanze mit der 10-fachen Gewichtsmenge sd. 80% ig. A., filtriert h., destilliert den A. ab, nimmt den Rückstand mit so viel sd. W. auf, als dem Gewicht der Pflanze entspricht, kühlt ab u. schüttelt die noch w. Fl. zweimal mit dem gleichen Volumen Ä. aus. Die wss. Fl. verd. man auf das 5—10-fache Volumen, filtriert nötigenfalls, fällt mit Bleiessig aus, filtriert den Nd. ab, zers. ihn mit k. 10% ig.  $H_2SO_4$ , filtriert das Bleisulfat ab, versetzt das Filtrat mit so viel 50% ig. Kalilauge, daß sie nach der Neutralisation etwa 10% Alkali enthält, und kocht  $\frac{1}{2}$  Stde. Die h. alkal. Fl. übersättigt man rasch, aber vorsichtig mit 30% ig.  $H_2SO_4$ , kühlt ab, schüttelt die noch w. Fl. zweimal mit dem gleichen Volumen Ä. aus, destilliert letzteren ab, behandelt den Rückstand mit der 30-fachen Menge sd. W. unter Zusatz von etwas Tierkohle, filtriert und wägt die beim Erkalten auskrystallisierende Kaffeesäure. Event. beigemengtes Quercetin oder analoge Prodd. lassen sich leicht durch fraktionierte Krystallisation aus h. W. entfernen. Anstatt der getrockneten Pflanzen kann man auch die mit sd. A. behandelten frischen Pflanzen oder die alkoh. und wss. Extrakte des Handels verwenden, wobei man letztere zur Entfernung des Pflanzengummis etc. zuvor in A. löst.

Vf. hat auf obige Weise aus einer größeren Anzahl von Pflanzen Kaffeesäure isoliert; am meisten Kaffeesäure (ca. 10%) enthalten die unterirdischen Teile von *Orobancha Rapum*. — *Zum Nachweis der Chlorogensäure in den Pflanzen* kocht man die letzteren mit 5—10 Tln. 10% ig.  $H_2SO_4$  mindestens eine Stunde lang, filtriert den Auszug, schüttelt ihn zweimal mit dem gleichen Vol. Ä. u. die äth. Lsg.

darauf einmal mit  $\frac{1}{4}$  Vol. W. aus, destilliert den Ä. ab, löst einen Teil des Rückstandes in 50 000 Th. W. und stellt mit dieser Lsg. folgende Rkk. an. Versetzt man die Lsg. mit 2 Tropfen einer 1%ig.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., so färbt sie sich vorübergehend grünlich, auf weiteren Zusatz von 2—3 Tropfen einer 1%ig. Sodalslg. aber dauernd blau. Versetzt man die obige Lsg. mit einigen Tropfen 10%ig. Natronlauge, so färbt sie sich rosa (bei weniger verd. Lsgg. rot); diese Färbung ist nicht beständig u. geht auf Säurezusatz in Gelb über. Zwei weitere vom Vf. mitgeteilte Rkk. sind weniger charakteristisch. — Dieselben Farbenrkk. liefert das Produkt einer einstündigen Einw. von sd. 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Kaffeesäure. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 292—98. 1/10. Jouet.)

DÜSTERBEEN.

**Sigmund Fränkel und Aladar Elfer**, *Über ein Verfahren der Serumentrocknung. Vorläufige Mitteilung.* Um bei gewöhnlicher Temp. ein völlig trockenes Pulver aus dem Serum herzustellen, setzen Vf. dem Serum so viel sorgfältig geglähtes Glaubersalz zu, als notwendig ist, um die gesamte Wassermenge als Krystallwasser an das Glaubersalz zu binden (zu 1 kg Rinderserum ca. 670 g). Das Glaubersalz wird in kleinen Partien unter stetem Reiben mit einem Pistill in einer geräumigen Porzellanschale eingetragen. Man erhält einen steifen Brei, der in 1—2 Stdn. zu einer festen, gut pulverisierbaren Krystallmasse erstarrt. Diese M. kann man bequem mit verschiedenen wasserfreien Extraktionsmitteln im Soxhletapp. extrahieren. Das Verf. läßt sich ohne weiteres auf die Trocknung von Geweberei übertragen. (Biochem. Ztschr. 28. 330—31. 8/10. [18/8.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.)

RONA.

**Jakob Parnas**, *Über fermentative Beschleunigung der Cannizaroschen Aldehydulagerung durch Gewebssäfte.* Vf. hat die Einw. von Lebergewebe auf eine Reihe von Aldehyden untersucht, wobei er feststellen konnte, daß durch dieses Organ die CANNIZAROSCHE Umlagerung so stark beschleunigt wird, daß man aus Aldehyden, die sonst lediglich der Alkoholkondensation verfallen, schon nach kurzer Zeit in quantitativer Ausbeute Säure u. Alkohol isolieren kann. Es wurden untersucht: Propionaldehyd, n. Butylaldehyd, Isobutylaldehyd, Isovaleraldehyd, n. Valeraldehyd, Önanthol, Benzaldehyd. Alle wurden energisch durch Lebergewebe umgelagert; Benzaldehyd indessen viel langsamer als die aliphatischen Aldehyde. Salicylaldehyd wurde nicht in nennenswerter Menge umgelagert. Über die näheren Reaktionsbedingungen vgl. Original. Das wirksame Agens, vom Vf. *Aldehydmutase* genannt, ist ein l. Körper und ist nicht an Zellen gebunden; durch Erhitzen auf  $65^\circ$  wird seine Wrkg. nicht beeinträchtigt, durch Erhitzen auf  $100^\circ$  wird es unwirksam. Durch Füllen mit Aceton und Trocknen im Vakuumexsiccator wird es unwirksam gemacht, durch Toluolzusatz wird es nicht geschädigt. Verdünnt man die Organlg., ohne Änderung der Konzentration des Bicarbonats u. des Aldehyds im Verhältnis von 1 : 2 : 3 : 4, so verhalten sich die in der gleichen Zeit gebildeten Säuremengen wie  $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{2}$ , entsprechend der Regel von SCHÜTZ. Es liegt

hier ein spezifisches Leberenzym vor; in der Lunge konnte das Enzym nicht nachgewiesen werden. — Näheres über die biologische Bedeutung der Rk. von CANNIZARO vgl. Original. Beim Überwiegen oxydativer Vorgänge im Tierkörper wäre die Reduktion der Aldehyde als eine Reaktionsphase in einem System gekoppelter Rkk. aufzufassen, dessen gesamte Wärmetönung positiv ist. Demnach wären die Aldehyde als allgemeine Reduktionsmittel anzusehen, die vom tierischen Organismus zur Reduktion der Carbonylgruppen verwendet werden. Durch spezifische Fermente wird dann die CANNIZAROSCHE Rk. zwischen beiden reagierenden Stoffen beschleunigt,

und es geht aus der Rk. ein Alkohol (oder eine Oxysäure) und eine Fettsäure hervor. (Biochem. Ztschr. 28. 274—94. 8/10. [10/8.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

RONA.

**K. Kawashima**, *Zur Kenntnis der Rindensubstanz der Nebennieren*. In dem Rindenextrakte der Pferdenebenniere konnte Vf. kein Adrenalin zerstörendes Ferment nachweisen. In der Rinde der Pferdenebenniere findet sich eine geringe Menge von Adrenalin oder einer ihm nahestehenden Substanz. Dafür sprechen die positive FRÄNKEL-ALLERSsche Probe, die Rk. von VULPIAN, die mydriatische Wrkg. und die Erzeugung von Glucosurie durch den Rindenextrakt. (Biochem. Ztschr. 28. 332—39. 8/10. [19/8.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.)

RONA.

**Th. Ekecrantz** und **E. Lundström**, *Zur Kenntnis des Wachsöles*. Studiert wurden drei verschiedene Wachsöle. Prod. A war durch dreimalige Destillation von reinem Bienenwachs mit der doppelten Menge Kalk aus einer gußeisernen Retorte über Kohlenfeuer erhalten und bildete ein braungelbes Öl, das bei gewöhnlicher Temp. allmählich zu einer von Krystallblättern durchsetzten, graugelben M. erstarrte. Ausbeute ca. 67,5%. Jodzahl des ersten, zweiten und dritten Destillats 61,5, 64,9 u. 68,3, F. des dritten Destillats 34,5°, D.<sup>34,5</sup> 0,792, SZ. 8,7. Das Prod. B war durch zweimalige Dest. mit der gleichen Gewichtsmenge Kalk aus einer Glasretorte im Sandbade erhalten und bildete gleichfalls ein braungelbes Öl, das jedoch bei gewöhnlicher Temp. fl. blieb. Ausbeute 68%. D.<sup>20</sup> 0,792, Jodzahl 84,3, SZ. 8,7. Das Prod. C war in einem Apothekenlaboratorium dargestellt worden und glich dem Prod. B; D.<sup>20</sup> 0,790, Jodzahl 86,6, SZ. 9,7. Wachsöl A war zu 46,8%, B zu 52,9%, C zu 52,4% mit Wasserdämpfen flüchtig. der Rückstand von A enthielt 34,6% fl. und 18,6% feste Bestandteile, der Rückstand von B 43,1% fl. u. 4,0% feste Bestandteile, der Rückstand von C 39,2% fl. und 8,4% feste Bestandteile.

Die Resultate der ausgeführten Unters. können wie folgt zusammengefaßt werden. — 1. Je nach der Temp., bei der die Trockendest. stattfindet, und je nach der angewandten Kalkmenge geht die Zers. der kohlenstoffreichen Bestandteile des Bienenwachses mehr oder weniger weit. Die Ggw. größerer Mengen Kalk, wie bei A, verzögert die B. der Prodd. mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt. — 2. Der fl. Teil, sowohl der mit Wasserdämpfen flüchtigen, als auch der nicht flüchtigen Prodd., bildet eine Mischung ungesättigter und gesättigter KW-stoffe. In den mit Wasserdämpfen flüchtigen Teil gehen KW-stoffe mit höchstens 16 C-Atomen im Mol. über, in dem fl., nicht flüchtigen Teil befinden sich dagegen KW-stoffe mit 16—27 C-Atomen. Letztgenannter Teil ist als eine Lsg. von festen in fl. KW-stoffen zu betrachten. — 3. Die Hauptmenge der bei der Trockendest. mit Kalk erhaltenen festen Prodd. besteht aus dem gesättigten KW-stoff *Nonokosan*, C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>. Diesen KW-stoff kann man sich als durch Oxydation des Myricylalkohols zu Melissinsäure u. darauffolgende Abspaltung von CO<sub>2</sub> entstanden denken. — 4. Der in Ä. II. Anteil des festen Prod. ist als eine Mischung gesättigter, höherer KW-stoffe mit einer geringen Menge ungesättigter anzusehen. Die Anzahl C-Atome im Mol. wechselt wahrscheinlich zwischen 25 und 29.

Zur Wertbest. eines Wachsöles können außer der D. die SZ. und die Jodzahl zugrunde gelegt werden. Die D. darf zwischen 0,790 und 0,792, die SZ. zwischen 8 u. 12, die Jodzahl zwischen 80 u. 90 schwanken. — Die Unters. von 3 Handelsprodd. ergab, daß dieselben grobe Fälschungen, wahrscheinlich Lsgg. von Wachsbutten in Benzin waren. (Arch. der Pharm. 248. 500—13. 15/10. Stockholm. Pharm. Inst.)

DÜSTERBEHN.

**Torsten Thunberg**, *Untersuchungen über autoxydable Substanzen und autoxydable Systeme von physiologischem Interesse*. I. Mitteilung. Die O-Aufnahme von

*Lecithin* wird durch  $\text{FeCl}_3$  schon in einer Konzentration von 0,001 Millimol pro l W. sehr beschleunigt; ähnliches gilt für *Cuorin*. (Skand. Arch. f. Physiol. **24**. 90—93. 12/10. Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

**Torsten Thunberg**, *Untersuchungen über autoxydable Substanzen und autoxydable Systeme von physiologischem Interesse*. II. Mitteilung. Es wurde untersucht, ob  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{Pb-Acetat}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  eine katalytische Beschleunigung der O-Aufnahme des *Lecithins* bewirken. Nur  $\text{AgNO}_3$  u.  $\text{CuSO}_4$  beschleunigten die O-Aufnahme einer *Lecithin*emulsion, ohne indes dem  $\text{FeCl}_3$  auch nur annähernd in dieser Hinsicht gleichzukommen. (Skand. Arch. f. Physiol. **24**. 94—96. 12/10. Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

**Sigmund Fränkel**, *Über Lipide*. 13. Mitteilung. **Ludwig Dimitz**, *Die chemische Zusammensetzung des Rückenmarks*. (Vgl. S. 750.) Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Das Rückenmark besteht hauptsächlich aus W. (im Mittel ca. 74%), zu ca. 18% aus Lipiden und in den restlichen 8% wahrscheinlich hauptsächlich aus den von HALLIBURTON beschriebenen Albuminstoffen. Es bildet mit Brücke und verlängertem Mark den lipidreichsten Anteil des ganzen Nervensystems. Die Zus. des Rückenmarks ist bei verschiedenen Individuen mannigfachen Schwankungen unterworfen, die besonders auffällig bei den ungesättigten und gesättigten Lipiden hervortreten. Der Wassergehalt des Rückenmarks nimmt mit dem Wachstum des Menschen ab und ist in den einzelnen Abschnitten des Organs von den Mengenverhältnissen der weißen und grauen Substanz abhängig. Das feuchte Rückenmark enthält etwas weniger als 4% Cholesterin (nur in freiem Zustande), ca. 12% ungesättigte Phosphatide (zum größten Teil ein Monoaminophosphatid, das mit dem Kephalin des Menschenhirns identisch zu sein scheint), ca. 1½% gesättigte Lipide. (Biochem. Ztschr. **28**. 295—319. 8/10. [18/8.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

**Sigmund Fränkel**, *Über Lipide*. 14. Mitteilung. **Herbert Elias**, *Über Leukopoliin*. Aus dem Acetonextrakt des Menschenhirns läßt sich ein gut charakterisiertes, ungesättigtes Dekaaaminodiphosphatid oder Pentaminomonophosphatid — *Leukopoliin* genannt — isolieren, das in der grauen und weißen Substanz ziemlich gleichmäßig verteilt ist. Zus. der  $\text{Cl}_2\text{Cd-Verb. } \text{C}_{374}\text{H}_{720}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{O}_{74}\text{CdCl}_4$ , demnach addieren 2 Mol. des freien Phosphatids  $1\text{Cl}_2\text{Cd}$  u.  $2\text{HCl}$ . — Enthält keine Methylgruppe am N; ist optisch-aktiv, dreht nach links. Bräunt sich bei 170°, sintert dann und schmilzt zwischen 205 und 210° unscharf unter Zers. Die Cd-Verb. ist l. in k. Bzl., Amylalkohol, Chlf., Xylol, swl. in PAe., fast unl. in Ä., wl. in k. A. Aus sd. A. nicht doppelbrechende Krystalle. Unter abs. A. quellen die Krystalle zu Stärkekorn ähnlichen Formen. (Biochem. Ztschr. **28**. 320—29. 8/10. [18/8.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

**Giovanni Bufalini**, *Über einige charakteristische Reaktionen des Krötengiftes*. Vf. sucht durch Anwendung verschiedener Farbreaktionen Aufschluß über den chemischen Charakter des *Krötengiftes* zu erhalten. Die EHRLICHsche Diazo-reaktion gibt mit einer alkoh., besser mit einer wss. Lsg. des Giftes eine in Ä. unl. Rotfärbung, die ähnlich der mit Cholesterin erhaltbaren Diazoreaktion ist. Mit HCl wird sie rotgelb, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelbrot, mit  $\text{HNO}_3$  u. nachfolgendem NaOH-Zusatz gelb. Nach Vorbehandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird die Rk. nicht mehr erhalten. p-Amidoacetophenon bewirkt eine Rotviolett-färbung, die durch  $\text{NH}_3$  in Orange-rot umschlägt. p-Dimethylamidobenzaldehyd bewirkt in HCl-saurer Lsg. eine Blaufärbung, unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe.,  $\text{CS}_2$  etc. In essigsaurer Lsg. ist die Rk.

negativ, mit der alkoh. Lsg. schwach. Die Färbung wird mit  $H_2SO_4$  smaragdgrün, verschwindet mit Oxydationsmitteln u. Reduktionsmitteln (Glucose +  $Na_2CO_3$ , Zn), ohne wieder reproduzierbar zu sein. MICHLERS Keton gibt keine Färbung. (Arch. d. Farmacol. sperim. 9. 559—68. 15/6. Florenz. Hochschule. Lab. der med. Abt.)

GUGGENHEIM.

**Gustav Embden und Hermann Tachau**, *Über das Vorkommen von Serin im menschlichen Schweiß*. Das wesentliche Ergebnis der Unters. ist der Nachweis, daß sich aus völlig frischem, sorgfältig vor Zers. geschütztem menschlichen Schweiß relativ nicht unerhebliche Mengen von Serin (anscheinend optisch-aktiv) als  $\beta$ -Naphthalinsulfoserin konstant gewinnen lassen. Aus 1 l Schweiß wurden 0,09 bis ca. 0,15 g reinen Naphthalinsulfoserins gewonnen. Wegen der starken Linksdrehung der ammoniakalischen und alkoh. Lsg. der aus Schweiß gewinnbaren Reaktionsprodd. ist das Vorhandensein noch anderer Aminosäuren im Schweiß wahrscheinlich. Die von den Vf. angewendete Methode des Serinnachweises im Schweiß (näheres vgl. Original) dürfte auch zur Gewinnung von Naphthalinsulfoserin aus Gemengen von Eiweißspaltprodd. unter Umständen sehr geeignet sein. Aus den Zersetzungsfll. nach Säurespaltung von Seide und Rinderhorn ließ sich nach Abscheidung der schwer l. Aminosäuren durch fraktionierte Krystallisation ohne weiteres Serin als Naphthalinsulfosäure gewinnen.

Vf. stellten im Laufe ihrer Verss. das *Imid der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure* dar. Bei der Darst. schüttelt man  $NH_3$  oder eine  $NH_3$ -haltige tierische Fl. 24 Stdn. u. länger mit großen Mengen  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid unter Alkalizusatz. Die amidfreie, äth. Lsg. der Reaktionsprodd. schüttelt man mit großen Mengen W. Aus der wss. Lsg. läßt sich das Imid durch starkes Ansäuern mit 25%iger HCl abscheiden. Zuerst ölig, dann Nadeln; aus w. Bzl. umkrystallisiert, F. 177°. Zus.  $C_{10}H_{15}O_4NS_2$ . (Biochem. Ztschr. 28. 230—36. 8/10. [18/8.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-phys. Inst. u. med. Klinik des städt. Krankenhauses.)

RONA.

**L. Rosenthaler**, *Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkung von Milch, Leber und Hefe*. (Asymmetrische Reduktion auf biochemischem Wege.) A. Milch. Als Ergebnis der über die SCHARDINGERSCHE Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) vorliegenden Arbeiten kann als ziemlich sicher festgestellt gelten: daß bei der M. F.-Rk. der Formaldehyd das reduzierende Agens ist, dessen Wrkg. durch ein in der Milch enthaltenes Enzym beschleunigt wird, und daß die M.-Rk. durch Bakterientätigkeit verursacht wird, was nicht ausschließt, daß sie in letzter Linie eine Enzymrk. ist. Die Ggw. einer Reduktase ist für Milch nicht bewiesen. Soweit bis jetzt bekannt ist, werden von Milch nur S und Farbstoffe (Indigo, Lackmus, Methylenblau) reduziert. Hinzu kommt jetzt die *Benzoylameisensäure*, die nach dem Vf. zu *l-Mandelsäure* reduziert wird, womit die früher vom Vf. ausgesprochene Vermutung bestätigt wird (Biochem. Ztschr. 14. 238 und 19. 186; C. 1909. I. 375 und II. 719).

Die Verss. wurden derart angestellt, daß 4 g mit  $Na_2CO_3$  neutralisierte Benzoylameisensäure mehrere Tage der Einw. von 250 g Milch ausgesetzt wurden; danach wurde durch HCl das Casein völlig ausgeschieden, Filtrat und Washwässer ausgeäthert, der Rückstand nach dem Verdunsten des Ä. in W. gel. und die geklärte Lsg. auf optische Aktivität geprüft. Ein anderer Verdunstungsrückstand wurde mehrmals aus Bzl. umkrystallisiert; durch Elementaranalyse erwies er sich als *l-Mandelsäure*. Daß es sich hierbei um eine asymmetrische Reduktion handelt, wird dadurch bewiesen, daß bei der Einw. von Milch auf *r-Mandelsäure* kein optisch-aktives Prod. erhalten wurde. Hieraus folgt weiter, daß die reduzierende Substanz selbst asymmetrischen Bau besitzen muß; als solche kommen weder Milchzucker, noch Traubenzucker und Abbauprodd. des Caseins in Frage.

Die Reduktion hat nach  $1\frac{1}{2}$  Wochen ihr Maximum erreicht; als Temperatur-optimum wurden  $25^{\circ}$  festgestellt. Wurden 200 g Milch 5 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen nicht erhitzter Milch geimpft, so lieferten sie, mit 4 g Benzoylameisensäure, wie oben angegeben behandelt, nach 8 Tagen ein optisch-aktives Prod., während die gleiche Menge nicht geimpfter Milch kein optisch-aktives Prod. gab. Danach ist die Reduktion der Benzoylameisensäure auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen; es war nicht zu entscheiden, ob dabei nicht in letzter Linie Endoenzyme der Bakterien in Betracht kommen.

B. Leber und Hefe. Benzoylameisensäure wird durch Einw. von Hefe und Rindsleber ebenfalls in l-Mandelsäure übergeführt (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 209; C. 1909. II. 432), und es hat sich auch hierbei kein Anzeichen ergeben, daß das reduzierende Agens ein Enzym sei. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 448—53. 1/10. [13/7.] Straßburg; i/E. Pharm. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Kura Kondo, *Über die Ausscheidung von organisch gebundenem Phosphor im Harn*. Der Harn enthält normalerweise etwas organisch gebundenen Phosphor u. zwar ca. 2,7% des Gesamtphosphors. In allen Fällen, wo phosphorreiche Kost gereicht wurde, nahm die absol. Menge des organisch gebundenen P zu, gleichzeitig sank jedoch das relative Verhältnis zum Gesamtphosphor. (Biochem. Ztschr. 28. 200—7. 8/10. [10/8.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RONA.

Leonard Findlay, *Die Frage der Hämolyse in der Leber*. Blutkörperchen- und Hämoglobinbestst. des Blutes der Vena porta und der Vena hepatica sollten Aufschluß geben über die Art der *Umwandlung des Hämoglobins in Gallenfarbstoffe und -säuren* in der Leber. Das Blut der Vena hepatica enthielt in der Regel mehr rote Blutkörperchen und dem, in ungefähr proportionaler Weise entsprechend, mehr Hämoglobin als das Blut der V. porta. Die Zunahme ist wahrscheinlich eine Folge der Konzentration durch Lymphbildung. Da im Serum des Blutes der V. hepatica kein freies Hämoglobin gefunden werden konnte, ergibt sich kein Anhaltspunkt für die Annahme einer Hämolyse in der Leber. (Journ. of Physiol. 40. 445—50. 15/8. Glasgow. Western. Infirmary u. K. Kinder-Krankenhaus.) GUGGENHEIM.

Torsten Thunberg, *Studien über die Beeinflussung des Gasaustausches des überlebenden Froschmuskels durch verschiedene Stoffe*. IV.—IX. Mitteilung. 38 organische SS. wurden daraufhin untersucht, ob sie, ebenso wie Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure (Skand. Arch. f. Physiol. 22. 430; C. 1909. II. 1759) die  $\text{CO}_2$ -Abgabe des Froschmuskels zurückdrängen würden. Es wurde keine S. von der gleichen Wrkg. gefunden. — Ferner wurde die Wrkg. von Antiseptics und Narcotics auf den Gasaustausch des Froschmuskels studiert. Eine starke Beeinträchtigung des Gasaustausches erfolgte unter der Einwirkung von Phenol; weniger stark wirkte Na-Salicylat, noch schwächer Na-Benzoeat, am schwächsten Borsäure. Die Wirkung des Phenols wird aber durch die des Calciumchlorids noch übertroffen. Von Narcotics wirkte Chloralhydrat stärker als Urethan; diese beiden Substanzen beeinflussten die O-Aufnahme in annähernd derselben Weise wie die  $\text{CO}_2$ -Abgabe, so daß eine Veränderung des respiratorischen Quotienten nicht eintrat. — Fumarsäure, Äpfelsäure und Citronensäure zeigten die Fähigkeit, die anoxybiotische  $\text{CO}_2$ -Produktion des Froschmuskels deutlich zu erhöhen. — KCl, KBr und KJ erwiesen sich, was die Beeinflussung des Gasaustausches des Froschmuskels betrifft, als ziemlich indifferent; KF verminderte den Gasaustausch beträchtlich.  $\text{KClO}_3$  war ohne Einw.,  $\text{KBrO}_3$  zeigte eine merkliche,  $\text{KJO}_3$  eine beträchtliche schädigende Wrkg. — Brombersteinsäure, Bromfumarsäure und Brommaleinsäure

hatten keinerlei Wrkg. auf den Gasaustausch. (Skand. Arch. f. Physiol. **24**, 23 bis 89. 12/10. Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

**Ettore Boccacci**, *Untersuchungen über Fortossan*. Vf. konstatiert durch Stoffwechselferss. an Kaninchen eine schnelle und beinahe vollständige Assimilation des im Fortossan enthaltenen Phosphors. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**, 569—76. 15/6. Florenz. Hochschule. Lab. der med. Abt.) GUGGENHEIM.

**Elizabeth C. Eaves**, *Die Umwandlungen der Fette im Hühnerei während der Entwicklung*. Die von PLIMMER u. SCOTT (Journ. of Physiol. **38**, 247; C. 1909. I. 1426) festgestellte Verschiebung in Gehalt des Hühnereis an Ä. 1. Stoffen veranlaßt eine genauere Unters. des Fettgehaltes und -umsatzes während der Entw. des Hühnchens. Es zeigte sich im Eigelb eine Abnahme des Fettgehaltes. Dieser Abnahme entspricht eine gleichzeitige Zunahme des Fettgehaltes des Hühnchens nicht völlig. Die Differenz wird wahrscheinlich für den Energiewechsel verbraucht. Die Jodzahl des Eigelbfettes nimmt zunächst ab (von 70 auf 43,7), was auf eine primäre Absorption der ungesättigten Fettsäuren deutet. Nachher werden ungesättigte u. gesättigte Fettsäuren gleichmäßig resorbiert. Im Hühnchenfett weist eine Zunahme der Jodzahl (von 59,4 auf 88,8) auf eine Entsättigung des absorbierten Fettes. (Journ. of Physiol. **40**, 451—53. 15/8. London. Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**Erik M. P. Widmark**, *Untersuchungen über die chemischen Bedingungen für das Beibehalten der normalen Struktur der Zellen*. II. Mitteilung. (Forts. v. S. 821.) Um zu erfahren, ob der Gewichtsverlust, den die Froschmuskelzellen beim Einbringen in eine isotonische  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. erleiden, auf der B. eines Nd. von Ca-Phosphat beruht, wurden zwei Versuchsreihen, betreffend die Einw. isotonischer  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. auf zerschnittene Froschmuskulatur, unter solchen Bedingungen ausgeführt, daß keine Phosphatndd. entstehen konnten. Bei der ersten Versuchsreihe wurden die Phosphate aus der Muskelmasse durch Schütteln derselben mit NaCl-Lösung extrahiert; bei der zweiten wurde die Ausfällung von Phosphaten durch Zusatz von K-Citrat verhindert. In beiden Fällen trat die *typische Schrumpfung der Muskeln unter der Einw. der Ca-Ionen* dennoch ein; durch eine Phosphatausfällung wird dieselbe also nicht hervorgerufen. (Skand. Arch. f. Physiol. **24**, 13—22. 12/10. Lund. Physiol. Inst.) HENLE.

**P. P. Laidlaw**, *Die Wirkung von Tetrahydropapaverolinhydrochlorid*. Das Tetrahydropapaverolinhydrochlorid (vgl. PYMAN, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1610; C. 1909. II. 2178) zeigte nach intravenöser, subcutaner und oraler Eingabe verhältnismäßig großer Dosen am intakten Tier (Katze, Kaninchen, Meerschweinchen) nur geringe physiologische Wrkgg. (Beschleunigung des Herzschlages, Beschleunigung der Atmung). Verss. an isolierten Organen ergaben jedoch eine bedeutende Wirksamkeit. Durch 3—10 mg erfolgt an anästhetisierten Katzen von 2—3 kg eine plötzliche Senkung des Blutdruckes, begleitet von einer Beschleunigung u. Vergrößerung des Herzschlages. Die Blutdrucksenkung wird durch eine Entspannung der glatten Arterienmuskeln hervorgerufen. Die Vergrößerung des Herzschlagvolumens beruht auf einer vollständigeren Systole; sie beträgt bisweilen das  $2\frac{1}{2}$ -fache des normalen Wertes. Die Coronariakirkulation bleibt beinahe unverändert. Die Respiration wird unter dem Einfluß der Droge bedeutend gesteigert, ohne daß die Stärke der Atembewegungen alteriert erscheint. Die Wrkg. ist auch hier eine Erschlaffung der glatten Bronchiolenmuskulatur. Mechanische oder Pilocarpinreizung der Atemmuskulatur wird durch die Wrkg. des Alkaloids paralysiert. In gleicher Weise zeigt sich ein Einfluß auf die glatte Muskulatur des schwangeren und nicht

schwangeren Uterus, der Eingeweide und des retractor penis. Die Muskeln der Harnblase, die Skelettmuskulatur und die Strömungsgeschwindigkeit des Harnes werden nicht affiziert. (Journ. of Physiol. 40. 480—91. WELLCOME Physiol. Research Lab.)

GUGGENHEIM.

**Francesco Galasso**, *Experimentelle Untersuchungen über Acaducin*. II. (I. Mitt. vgl. S. 989.) Die *Wrkg. des Acaducins* ist beim Meerschweinchen qualitativ dieselbe wie beim Frosch. Die toxische Dosis ist für letzteren ungefähr um die Hälfte geringer. An Hunden wird bei direkter Applikation auf die reizbare Zone der Gehirnrinde unter normalen Umständen keine Herabsetzung der Reizbarkeit bewirkt, ein durch Strychnin künstlich erzeugter Überreizungszustand kann jedoch herabgesetzt werden. Die Befunde sprechen für die Annahme, daß das Acaducin in Fällen zentraler Überreizung kurativen Effekt hervorrufen kann. (Arch. d. Pharmacol. sperim. 10. 49—61. 15/7. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Paul Trendelenburg**, *Bestimmung des Adrenalinhaltens im normalen Blut, sowie beim Abklingen der Wirkung einer einmaligen intravenösen Adrenalininjektion*. Die Verss. sind eine weitere Bestätigung der STRAUBSchen Theorie der Adrenalinwirkung (vgl. RITZMANN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 231; C. 1909. II. 1767). Danach hat das Adrenalin den Mechanismus eines Potentialgiftes. Die leichte Zerstörbarkeit verhindert das Eintreten eines Gleichgewichtes und ermöglicht eine stete Wirksamkeit neuer Adrenalinosen. Vf. demonstriert die rasche Zerstörung des Adrenalins im Warmblüterorganismus mittels eines auf der Methode von LAEWEN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 415) beruhenden *Adrenalin-nachweises* (Perfusion der hinteren Froschextremitäten mit RINGERScher Lsg. unter konstantem Druck, Verringerung der Ausflußgeschwindigkeit unter der Wrkg. des Adrenalins), welches noch mit einer Adrenalinlg. von 1:20 Millionen einen deutlichen Ausschlag gibt. Die Registrierung am Kymographion gibt eine der Konzentration der verwendeten Adrenalinlg. proportionale Kurvenform. Die Zerstörung des Adrenalins im Blut ist parallel mit dem Absinken der Blutdrucksteigerung und ist vollständig, wenn der Druck zur Norm zurückgekehrt ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 161—76. 27/9. Freiburg i/Br. Pharmakol. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

**R. Boehm**, *Über die Wirkungen des Curarins und Verwandtes*. Weder durch Induktionsströme, noch durch Kondensatorentladungen konnte eine mit steigender Curarinkonzentration progressive *Wrkg. des Curarins* auf die direkte Reizbarkeit des Muskels festgestellt werden. Die in den einzelnen Verss. hervortretenden Differenzen können als der Ausdruck physiologischer Schwankungen angesehen werden, die auch normale Muskeln verschiedener und des gleichen Tieres aufweisen. — Es wurde versucht, an den Giftkonzentrationen der Lsgg., aus welchen das Nervenmuskelpreparat eben noch die für die maximale Nervenendwrkg. erforderliche Giftmenge aufzunehmen vermag, einen Maßstab für die *Toxizität von Curarin und anderen basischen Nervenendgiften* (Tetramethyl-, Trimethyläthyl-, Trimethylvalerylammonium, Neurin und Cholin) zu finden. Beim Curarin führt ein Aufenthalt im Giftbad (0,1—0,01%) von 1—30 Sek. nach 60—80 Min. zur Vollwrkg. Hat die Einwrkg. 1 Min. u. darüber gedauert, so vergiftet sich der Muskel annähernd ebenso schnell, wie wenn er bis zum Eintritt des Maximums im Giftbade verblieben wäre. Der Muskel nimmt dabei das Vielfache des zur maximalen Wrkg. erforderlichen Curarins auf, gibt aber das Gift in RINGERScher Lsg. nur sehr langsam wieder ab und kann auch bei permanenter Spülung nicht entgiftet werden.

Die Chloride der einfacheren quaternären Ammoniumbasen dringen ebenso wie

das Curarin leicht in den Muskel ein. In Konzentrationen von 0,1% erweisen sich die giftigeren (Muscarin, Tetramethyl- und Trimethylvalerylammonium) dem Curarin insofern überlegen, als das Maximum der Wrkg. in viel kürzerer Zeit (10—16 Min.) erreicht wird. Die Osmose durch den Muskel erfolgt danach viel rascher als beim Curarin. Ihre im Vergleich zum Curarin geringere Toxizität gibt sich aber daran zu erkennen, daß die zur maximalen Wrkg. ausreichende Giftspeicherung schon von einer mehr oder weniger hohen Konzentrationsgrenze an unmöglich wird. Nach der Grenzkonzentration, in welcher eine maximale Wrkg. nicht mehr zu erzielen war, ordnen sich die Basen in folgender Reihe: Cholin 0,35%, Tetraäthylammonium 0,125%, Trimethyläthylammonium 0,015%, Neurin 0,012%, Tetramethylammonium 0,005%, Muscarin 0,0025%, Trimethylvalerylammonium 0,001%, Curarin 0,0001%. Die enorme Wirkungsintensität des Curarins beruht zum großen Teil auf der Festigkeit seiner Verankerung mit den Elementen seiner Affinität. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 177—227. 27/9. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**R. Magnus und S. C. M. Sowton**, *Zur Elementarwirkung der Digitaliskörper*. Die früher (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 30; C. 1904. I. 471) am überlebenden Katzenherzen ausgeführten Druckmessungen wurden mit Rücksicht auf die Einwände von STRAUB (Sitzungsber. d. Physik.-chem. Ges. Würzburg 1908) unter Verwendung eines FRANCKschen Manometers wiederholt. In allen Fällen wurde durch *Strophantin* eine Steigerung der bei der Kontraktion erzeugten Druckwerte erzielt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 255—62. 27/9. Utrecht. Pharmakol. Inst. d. Reichsuniv.) GUGGENHEIM.

**Jacques Loeb**, *Über den Einfluß der Konzentration der Hydroxylionen in einer Chlornatriumlösung auf die relative entgiftende Wirkung von Kalium und Calcium*. Bei einer neutralen oder schwach sauren Rk. wird eine ClNa-Lsg. besser durch K als durch Ca entgiftet; in einer alkal. Rk. der ClNa-Lsg. ist die entgiftende Wrkg. von Ca deutlicher als die von K. — In allen Fällen ist die entgiftende Wrkg., die durch den Zusatz von K + Ca zur ClNa-Lsg. hervorgerufen wird, größer als die Summe der entgiftenden Wrkgg., die stattfinden, wenn die beiden Stoffe einzeln zugefügt werden. Zusatz von etwas Alkali zu einer neutralen Mischung von NaCl + KCl macht die Lsg. giftiger, während derselbe Zusatz zu einer neutralen Mischung von NaCl + CaCl<sub>2</sub> die Lsg. günstiger macht für die Entw. des Seeigeleies. Diese Resultate beziehen sich auf Verss. am befruchteten Seeigelei. (Biochem. Ztschr. 28. 176—80. 8/10. [17/8.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

**Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys**, *Warum hemmt Natriumcyanid die Giftwirkung einer Chlornatriumlösung für das Seeigelei?* Die Verss. zeigen, daß Cyannatrium die Giftigkeit einer Chlornatriumlsg. auf das befruchtete Ei deshalb verringert, weil es die Entwicklung des Eies oder die der Entwicklung der Eier zugrunde liegenden Oxydationsvorgänge hemmt. Dies ist ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes, daß die Wrkg. einer Reihe der verschiedenartigsten toxischen Agentien auf das befruchtete Seeigelei gehemmt oder verringert werden kann, wenn die Oxydationen im Ei durch O-Entziehung oder durch Zusatz von CyNa oder CyK gehemmt werden. (Biochem. Ztschr. 28. 340—49. 8/10. [31/8.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

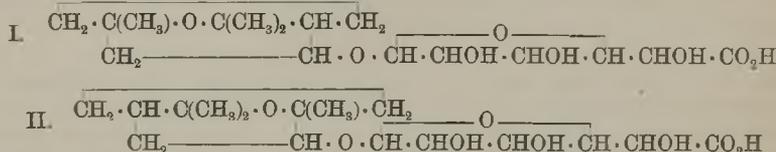
**Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys**, *Ist der Stillstand rhythmischer Kontraktionen in einer reinen Chlornatriumlösung durch Erhöhung der Oxydations-*

geschwindigkeit bedingt? Im Anschluß an die Hypothese von O. WARBURG, daß eine Chlornatriumlsg. auf das Seeigelei deshalb giftig wirkt, weil sie die Oxydationen auf das 5-fache erhöht, untersuchten Vff., ob die NaCl-Lsg. die Medusen dadurch zur Ruhe bringt, daß sie die Oxydation derselben beschleunigt. Die Verss. zeigen, daß in der NaCl-Lsg. der O-Verbrauch sinkt, vermutlich infolge des Umstandes, daß die Muskeltätigkeit aufhört. Die Giftwrkg. einer NaCl-Lsg. auf die Medusen durch CyNa zu beseitigen, gelang bis jetzt nicht. (Biochem. Ztschr. 28. 350—52. 8/10. [31/8.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

C. Bachem, *Das Verhalten des Veronals (Veronalnatrium) im Tierkörper bei einmaliger und bei chronischer Darreichung.* Vf. faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen. Während bei subcutaner Injektion kleine Gaben Veronalnatrium zu etwa 90% im Harn wiedererscheinen, sinkt bei großen Dosen die Ausscheidung auf 45—50%. Diese verminderte Ausscheidung tritt sowohl nach einmaliger Zufuhr einer hohen Gabe, als auch bei der Angewöhnung zutage. Da im Kot nur geringe Mengen ausgeschieden werden, werden wahrscheinlich hohe Dosen Veronal etwa zur Hälfte im Körper zerstört. Eine allmählich erlernte Zerstörungskraft des Organismus gegenüber dem Veronal scheint nicht vorzuliegen. Kleinere Veronalgaben haben keinen Einfluß auf das Wohlbefinden der Tiere. Nach 3 Tagen lassen sich im Harn und in den einzelnen Organen nur geringe Veronalmengen wiederfinden. Die Affinität des Veronals zum Gehirn ist beträchtlich. Eine Konzentration von 0,016% im Gehirn genügt, um Schlaf herbeizuführen. Auch in anderen Organen lassen sich wägbare Mengen Veronal wiederfinden. Bei der stomachalen Zufuhr läßt sich auch bei hohen Veronalnatriumgaben nach einigen Stunden nur ein geringer Bruchteil des Mittels im Magen nachweisen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 228—41. 27/9. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Juho Hämäläinen, *Über das Schicksal des Cineols (Eukalyptols) im Organismus.* Kaninchen, denen per os Cineol verabfolgt wird, scheiden im Harn eine Oxycineolglucuronsäure aus, welcher vermutlich eine der Formeln I. u. II. zukommt.



Wird der Harn mit Bleiacetat gefällt und das Filtrat mit Bleiessig und NH<sub>3</sub> behandelt, so fällt das basische Pb-Salz genannter S. als weißer Nd. aus; das aus demselben zu gewinnende Brucinsalz schmilzt bei 186—191° unter Gasentw. Die Oxydation der S. mit KMnO<sub>4</sub> bei 90° gibt Cineolsäure. (Skand. Arch. f. Physiol. 24. 1—12. 12/10. Helsingfors. Physiol. Univ.-Inst.) HENLE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

C. S. Hudson und H. S. Paine, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase.* VII. *Die Wirkung des Alkohols auf Invertase* (VI. vgl. S. 1456). Da bei der alkoh. Gärung des Rohrzuckers die Invertase in Ggw. von A. wirkt, da ferner zur Fällung des Enzyms häufig A. benutzt wird, haben Vff. seine Wrkg. auf Invertase untersucht. Sie zeigte sich als eine dreifache: Inaktivierung, dauernde Zerstörung und Fällung des Enzyms.

Die Inaktivierung der Invertase durch Alkohol wurde durch Aktivitätsbest. nach der früher angewandten Methode untersucht. Es wurde stets genügend Essigsäure zugegeben, um die Maximalaktivität zu erreichen. Die Inaktivierung ist nicht, wie die Entdecker dieser Erscheinung, O'SULLIVAN u. THOMPSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 27. 927) annahmen, proportional der Konz. des A., sondern wird durch eine logarithmische Funktion dargestellt. Da die Aktivität in Lsgg. mit über 30% A. wegen der raschen Zerstörung des Enzyms nicht direkt bestimmt werden konnte, wurden die Werte für die Aktivität in 50%ig. u. 70%ig. A. auf die unten beschriebene Weise ermittelt. Die gefundenen Werte zeigt die folgende Tabelle: 100 cem 0,2-n. Rohrzucker- u. 0,02-n. Essigsäurelsg. in wss. A. + 10 cem gereinigte Invertaselsg. bei 30°.)

Konz. des A. Vol.-%	Aktivität der Invertase (10000 $k_1$ )	Aktivität in % der Akt. in wss. Lsg.	Konz. des A. Vol.-%	Aktivität der Invertase (10000 $k_1$ )	Aktivität in % der Akt. in wss. Lsg.
0,0	80,0	100	27,3	21,0	26
4,3	61,0	76	50,0	8,8	11
9,1	48,0	60	70,6	6,4	8
18,2	30,0	38			

Die Zerstörung der Invertase durch Alkohol wurde in gleicher Weise wie die durch SS. u. Alkalien bewirkte gemessen (vgl. S. 195). Die Rk. ist monomolekular. Die folgenden Zahlen geben die Werte für die Zerstörungsgeschwindigkeit:

Konz. des A. in Vol.-%	1000 $k_2$	Konz. des A. in Vol.-%	1000 $k_2$
0	0	30	44
10	0	40	260
20	3	45	487

Die Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht bei ca. 50% A. ein Maximum. Die geringere Wrkg. höherer Konz. ist wahrscheinlich auf die bei 50% beginnende Fällung der Invertase durch A. zurückzuführen. Höhere Konz. von Rohrzucker (6%) üben eine starke Schutzwrkg. gegen die Zerstörung durch A. ebenso wie gegen die durch h. W. bewirkte aus (vgl. O'SULLIVAN, THOMPSON, l. c.). Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist die, daß der Zucker sich mit dem Enzym zu einer widerstandsfähigeren Verb. vereinigt. — Für die beiden gekuppelten, monomolekularen Rkk., Inversion des Rohrzuckers durch Invertase und Zerstörung der Invertase durch A., leiten Vff. folgende Beziehung ab:  $\log \frac{A}{A-x} = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$ , wo  $A$  die Konz. des Rohrzuckers zu Beginn,  $A-x$  diejenige nach der Zeit  $t$ ,  $k_1$  der Geschwindigkeitskoeffizient der Rohrzuckerinversion,  $k_2$  der der Invertasezerstörung ist. Nach dieser Gleichung sind aus den  $k_2$ -Werten die oben gegebenen Werte für  $k_1$  in 50%ig. und 70%ig. A. berechnet.

Die Fällung der Invertase durch Alkohol bewirkt fast stets eine Schwächung der Aktivität. Stark wirkende Enzympräparate kann man entweder durch Anwendung sehr großer Überschüsse starken Alkohols erhalten (78% der ursprünglichen Aktivität) oder besser durch Fällung in Ggw. von Rohrzucker: 50 cem dialysierte Invertaselsg. + 25 g Rohrzucker mit 95%ig. A. versetzt, bis die Konz. des A. 70% betrug, ergaben eine Fällung mit 94–96% der ursprünglichen Aktivität. Anwendung tiefer Temp. (ohne Zuckerzusatz) gab nur schlechte Ausbeuten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1350–57. Okt. U. S. Dept. of Agricult. Bureau of Chem.)

PINNER.

**Eleonora Lazarus**, *Über die Proteolyse des Milzbrandbacillus*. Die eiweißlösende Wrkg. der Mikroorganismen steht nicht in direktem Zusammenhang mit der Zus. des Nährmediums, sondern nur mit den darin enthaltenen Salzen und namentlich mit der Dissoziationsfähigkeit derselben. Am stärksten proteolytisch wirken diejenigen Zellen, deren Protoplasma viel l. Phosphate enthält; die an Proteine gebundenen l. und unl. Phosphate sind für die proteolytische Kraft des Bakterienprotoplasmas von untergeordneter Bedeutung. (Ann. Inst. Pasteur **24**. 577—93. Juli.)  
PROSKAUER.

**K. Dobrowtski**, *Die Phenol erzeugenden Mikroorganismen*. Unter den vom Vf. untersuchten 41 Mikroorganismen bildeten 22 zugleich Indol und Phenol; nur in den Reinkulturen des *Bacterium paracoli* Tissier ließen sich bei zwei Verss. größere Phenolmengen feststellen; dieses *Bacterium* wird aber sowohl an der Indol-, wie Phenolbildung gehindert, wenn es in Ggw. des *Bac. lacticus* wächst. (Ann. Inst. Pasteur **24**. 595—607. Juli.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**P. Schrumpf** und **B. Zabel**, *Klinische und experimentelle Untersuchungen über die Antimonvergiftung der Schriftsetzer*. Bei den von den Vff. beobachteten Schriftsetzern mit einem bestimmten Symptomenkomplex (vgl. Original) besteht keine Bleivergiftung. Die Unters. weist auf eine auffällige Verminderung der Leukozyten, eine beachtenswerte Eosinophilie, etwas herabgesetzten Blutdruck und verminderte Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Es gelang, an Kaninchen mittels *Antimon*, weniger intensiv mittels *Arsen* ähnliche Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Im Kot der erkrankten Arbeiter konnte in einigen Fällen Sb nachgewiesen werden. Die Vergiftung betrifft namentlich jüngere Arbeiter (bis 30 Jahre). Mit dem Alter scheint sich eine gewisse Gewöhnung an das Gift einzustellen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **63**. 242—54. 27/9. Straßburg. Lab. f. exper. Pharmakol.)

GUGGENHEIM.

**Hermann C. Lythgoe** und **Clarence E. Marsh**, *Das Verhältnis zwischen Fett- und Kalkgehalt im Rahm*. Einem hohen Gehalt an Fett im Rahm entspricht ein niedriger Kalkgehalt; so geht aus einer der Arbeit angefügten Tabelle hervor, daß dem Ansteigen des Fettgehaltes von 15 auf 54% ein Sinken des Kalkgehaltes von 0,181 bis auf 0,085% parallel geht. Nur bei pasteurisiertem Rahm, wie er im Handel häufiger zu finden ist, verschiebt sich das Verhältnis etwas, da beim Pasteurisieren der Kalk zum Teil in unl. Verbh. übergeht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 327—28. Juli. [11/5.] Lab. of Food and Drug Inspection of the Massachusetts State Board of Health.)  
HELLE.

**Martin Fritzsche**, *Ein statistischer Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung holländischer und nordrussischer Butter*. Als Material dienen neben eigenen Unterss. die Berichte der Reichsmolkereiversuchsstation zu Leiden über holländische, und des Reichsmilchwirtschaftlichen Untersuchungsamtes zu Jaroslaw über russische Butter. Die umfangreichen Erörterungen können im einzelnen nicht wiedergegeben werden. Die wichtigsten Ergebnisse sind: a) Reine holländische Butter. Die REICHERT-MEISZLSche Zahl beträgt im Durchschnitt der letzten vier Jahre (1906—1909) etwa 28, sie steigt im April auf etwa 29 und fällt meist im Oktober auf etwa 27; sie ist im Durchschnitt für Butterfett aus den südlichen Provinzen am höchsten (etwa 29,1 und 29,3), für das Drenthes, Süd- und Nordhollands und Utrechts am niedrigsten (etwa 26,8 und 27,2). Die niedrigsten

REICHERT-MEISZLSchen Zahlen während dieser Zeit betragen 20—22, eine einzige von 81277 Proben nur 19—20. Die Refraktometerzahl bei 40° schwankt von 40 (hierzu REICHERT-MEISZLSche Zahl von 32) bis 48,4 (hierzu REICHERT-MEISZLSche Zahl von 19,4) (vgl. hierzu HOTON, Ann. des Falsifications 2. 8; C. 1909. II. 937). Das Verhältnis von Refraktometerzahl zu REICHERT-MEISZLScher Zahl wird mehr oder weniger stark von örtlicher Lage und Jahreszeit beeinflusst, so daß für die Beurteilung der Reinheit eines Butterfettes entsprechende Übersichten eines engeren Bezirkes unter Berücksichtigung der Jahreszeit wertvoller als Jahresübersichten eines ganzen Landes sind. Minuswerte der JUCKENACK-PASTERNAK-Schen Differenz wurden insgesamt nur bis zu 2% der Proben beobachtet, auch Überschreitungen der von POLENSKE angegebenen Höchstwerte der POLENSKESchen Zahl kamen äußerst selten vor. Im allgemeinen entsprechen hohen Refraktometerzahlen hohe Jodzahlen und niedrige VZZ.

b) Reine nordrussische Butter. Die REICHERT-MEISZLSche Zahl schwankte im Jahre 1909 von 21,8—33,7, sie lag im Mittel bei 26,6; die höchsten kommen in Nordrußland im Januar und Februar, die niedrigsten meist im Oktober vor. Im Jahre 1909 schwankte die Refraktometerzahl von 40,4—46,3; die niedrigsten Werte von im Mittel 42,4—42,8 kamen 1909 im Januar bis März (hierzu REICHERT-MEISZLSche Zahlen von im Mittel 27,4—28,5) und November bis Dezember (REICHERT-MEISZLSche Zahlen im Mittel 26,5—27,2) vor; den höchsten Refraktometerzahlen (im Mittel 44,3—44,6) im Juni bis September 1909 entsprechen REICHERT-MEISZLSche Zahlen von im Mittel 25—26,4. Die einer bestimmten REICHERT-MEISZLSchen Zahl entsprechende Refraktometerzahl liegt im Mittel 1,3 Einheiten tiefer als beim holländischen Butterfette. Dagegen entspricht einer bestimmten REICHERT-MEISZLSchen Zahl im Mittel eine höhere VZ. als beim holländischen Butterfette. Sehr hohe Jodzahlen sind nach PARASCHTSCHUK (II. Bericht über die Tätigkeit des Reichsmilchwirtsch. Unters.-Amtes zu Jaroslaw 1906. 51) für nordrussisches Butterfett im September charakteristisch. Im Jahre 1909 betragen die Minusdifferenzen bei der JUCKENACK-PASTERNAK-Schen Differenz etwa 20%. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 20. 409—48. 1/10. [5/7.] Cleve. Staatl.-chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischschau.) RÜHLE.

Erwin Beck, *Über die Ausnutzung des Blutes als Nahrungsmittel*. Nach KÍTA (Arch. f. Hyg. 51. 129; C. 1905. I. 1508) können Eiweiß und Fett mit der gewöhnlichen *Blutwurst* am billigsten beschafft werden. Da dem Blut als Nahrungsmittel zurzeit starkes Interesse entgegengebracht wird, erschien es wünschenswert, seine Ausnutzung in der als Volksnahrungsmittel beliebtesten Form, der gewöhnlichen Blutwurst, zu untersuchen. Die 3 Ausnutzungsverss. mit Blut und Blutwurst am Hunde und der eine Vers. mit Blutwurst am Menschen werden ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse sind, daß Blut und Blutwurst gut ausgenutzt werden, und daß somit die Beliebtheit der Blutwurst sowohl wegen ihrer Billigkeit, als auch wegen ihrer guten Ausnutzbarkeit gerechtfertigt ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 20. 455—63. 1/10. [15/7.]) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

Hans Eppinger, *Über Melanurie*. Aus dem Harn einer an Melanosarkom leidenden Frau isolierte Vf. das *Melanogen* wie folgt: Der Harn wurde mit einer 10%  $H_2SO_4$  enthaltenden 10%igen Quecksilberoxydsulfatlsg. völlig ausgefällt, der Nd. in W. verteilt und  $BaCO_3$  hinzugefügt, bis Kongo nicht mehr blau gefärbt wurde. Hierauf wurde der Nd. mit  $H_2S$  zerlegt, filtriert, die von  $H_2S$  befreite Fl.

im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoffgas eingeengt. Vorteilhaft ist es, das ganze Verf. noch zweimal zu wiederholen. Schließlich wird das Filtrat völlig eingeengt; man erhält so einen inhomogenen Krystallbrei. Die Krystalle werden nun noch einmal mit einer schwefelsauren Lsg. von schwefelsaurem HgO gefällt, mit Schwefelammonium zerlegt, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht, der Krystallbrei in Methylalkohol aufgenommen, die methylalkoh. Lsg. mit Ä. gefällt. Mkr. Nadeln, sehr hygroskopisch, verwandeln sich mit W. bald in ein schwarzes Öl. Die Krystalle geben die Oxydationsrkk. mit Eisenchlorid, Bromwasser, Chromsäure, die Probe mit Nitroprussidnatrium, ferner die Proben auf den Pyrrolring mit Glyoxylsäure, sowie mit dem Fichtenspan. Die Substanz ist ll. in W., Methylalkohol, A., unl. in Ä.; um 180° Verkohlung, ohne zu schmelzen. Zus.  $C_6H_{12}N_2SO_4$ ; 6,82% Methyl. — Wahrscheinlich ist die Substanz eine *N-Methylpyrrolidinoxycarbonsäure*, die in Form einer Ätherschwefelsäure an der einen oder anderen sauren Gruppe amidiert ist. Die Rkk. der äth. Mutterlauge weisen darauf hin, daß außer diesem Körper bei Melanurie im Harn noch ein zweiter Körper auftritt, u. beide genetisch zusammenhängen, und beide Pyrrol- u. Tryptophanabkömmlinge sind. — Ein vom Vf. ausgearbeitetes colorimetrisches Verf. zur Best. des Melanogens zeigt, daß die größten Mengen von der Substanz bei Fleischkost erscheinen. Tryptophan steigert die Ausscheidung des Melanogens auf das Dreifache, während Tyrosin und Phenylalanin sie ganz unbeeinflusst lassen. — Der Organismus bei der Melanurie vermag demnach den Benzolring zu oxydieren, er ist aber nicht imstande, den Pyrrolring zu zerstören. (Biochem. Ztschr. 28. 181—92. 8/10. [15/8.] Wien. 1. med. Klinik u. Lab. d. SPIEGLER-Stiftung.)

RONA.

**H. Beuttenmüller und Felicitas Stoltzenberg**, *Beitrag zum Stoffwechsel des Morbus Addisonii*. In einem Fall von beginnendem Morbus Addisonii konnten Vf. folgendes feststellen: Es bestand keine wesentliche Abweichung des Stoffwechsels von der Norm. Bei reichlicher Ernährung hat der Patient Stickstoff retiniert. Darreichung von Nebennierentabletten war ohne Einfluß auf die Stoffwechselforgänge. (Biochem. Ztschr. 28. 138—44. 21/9. [5/8.] Halle a/S. Medizin. Poliklinik.)

RONA.

**Kurt Meyer**, *Versuche über Komplementbindung bei Helminthiasis und über die chemische Natur des Bandwurmgiftes*. Das Serum von Bandwurmträgern gibt in einer Reihe von Fällen mit alkoh. und wss. Bandwurmextrakten Komplementbindung. Die komplementbindenden Antikörper sind nicht art-, sondern gattungsspezifisch. Bandwurms Serum reagiert mit Echinokokkenextrakt und Echinokokkenserum mit Bandwurmextrakt. Die wirksame antigene Substanz der Bandwurmextrakte, an die die Gattungsspezifität geknüpft ist, ist kein Eiweißkörper, sondern ein *lecithinähnliches Lipoid*. Sie gibt keine Eiweißbrkk. und wird von Pepsin und Trypsin nicht angegriffen, ist jedoch in A., Ä. und Bzl. l., in Aceton unl. und wird durch Lipase zerstört. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 732—47. 26/10. [21/7.] Stettin. Serobakteriol. Lab. des Stadtkrankenhauses.)

PROSKAUER.

## Pharmazeutische Chemie.

**Otto Raubenheimer**, *Sesamöl. Sein Gebrauch in der Pharmazie*. Vf. empfiehlt den Gebrauch von Sesamöl zur Darst. pharmazeutischer Präparate und zur Aufnahme in die neue Auflage der U. S. Pharmakopöe. (Amer. Journ. Pharm. 82. 476—81. Oktober. [21/6.\*] Vortrag vor der N. Y. State Pharmaceutical Association. Saratoga Springs-Brooklyn.)

KEMPE.

**K. Feist und W. Auernhammer**, *Über Eisenseifen*. Mit der Ausarbeitung einer Prüfungsvorschrift für Eisenlebertran beschäftigt, hatten Vf. festgestellt, daß selbst ein sorgfältig dargestelltes Präparat einen zu niedrigen Eisengehalt aufwies. Vf. haben daher nach einem brauchbaren Verf. zur *Darst. von Eisenlebertran* gesucht und zu diesem Zwecke eine Reihe von Eisenseifen dargestellt. Hierbei stellte sich heraus, daß eine feste Eisenseife aus Stearinsäure, bezw. palmitinsäurehaltiger Stearinsäure in fetten Ölen nur beim Erwärmen löslich war, sich aber beim Erkalten der Lsg. zum großen Teil wieder abschied, und daß reines, salbenartiges Ferrioleat, welches bereits in der Kälte in fetten Ölen l. war, einen unangenehmen Geschmack besitzt. Zur Darst. einer geeigneten Eisenseife geht man am besten von Lein-, Sesam- oder Mandelöl aus; die Eisenseife aus Ricinusöl ist in Lebertran unl., diejenige aus Lebertran in diesem nur teilweise l. Man bereitet aus 140 g eines der genannten Öle, 107 g 25%ig. Kalilauge, 30 g A. und W., 350 g Kaliseife, löst dieselbe in 1500 g W., versetzt die Lsg. mit einer Mischung aus 100 g Eisenchloridlsg. und 500 g W., löst den Nd. nach Ablauf einer Stde. in 250 g Ä., entwässert die Lsg., destilliert den Ä. ab und löst die Eisenseife in Lebertran ad 1000 g. Der Fe-Gehalt dieses Präparates beträgt etwa 1%. Verss. zur Darst. in Öl l., eisenreicherer Eisensalze verliefen ergebnislos. (Arch. der Pharm. **248**. 520—24. 15/10. Gießen. Chem.-pharm. Abt. des chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**K. Feist und M. Hochstätter**, *Über Liquor Aluminiumi acetic.* Vf. empfehlen bei der Darst. des Liguors, das  $\text{CaCO}_3$  durch  $\text{BaCO}_3$  zu ersetzen u. zur Vermeidung einer B. von Bariumacetat einen kleinen Überschuß an Aluminiumsulfat zu wählen. Man löst 30 Tle. Aluminiumsulfat in 80 Tln. W., trägt in die Lsg. allmählich unter Rühren eine Anreicherung von 26 Tln.  $\text{BaCO}_3$  mit 20 Tln. W. ein, setzt in der gleichen Weise 36 Tle. verd. Essigsäure zu, läßt 8 Tage stehen u. trennt die klare Fl. vom Nd. Das Präparat enthält eine geringe Menge von Aluminiumsulfat, ist aber sonst frei von Verunreinigungen und unverändert haltbar. Neu aufzunehmen wäre eine Prüfung auf Ba-Salz durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und eine Säurebest. — der Liquor verhält sich bei der Titration wie freie Essigsäure —, sowie eine Best. des Abdampf- und Glührückstandes. Zu gestatten, bezw. zu verlangen wäre ein Abdampf- und Glührückstand von 7,5—9% u. ein Glührückstand von 2,9—3,5%. 20 g Liquor von 7,5—8% Gehalt erfordern theoretisch 18,5—19,7 cem n. Kalilauge in Ggw. von Phenolphthalein. (Arch. der Pharm. **248**. 525—28. 15/10. Gießen. Chem.-pharm. Abt. d. Univ.-Lab.)

DÜSTERBEHN.

### Agrikulturchemie.

**H. V. Tartar und C. E. Bradley**, *Die Zusammensetzung der Schwefel-Kalk-Brühe*. Die Vff. haben einfache u. genaue Methoden zur Best. der Zus. der Polysulfide und des Betrages an Calciumhydroxyd in der viel zur Insekten- und Pilzvertilgung angewandten käuflichen Schwefel-Kalkbrühe ausgearbeitet. Sie haben festgestellt, daß freies Calciumhydroxyd nicht vorhanden ist, daß die Alkalinität der Brühe auf der Hydrolyse des Polysulfids beruht. Die Polysulfide sind wahrscheinlich Gemische von Calciumtetra- und Calciumpentasulfid. Beträchtliche Mengen von  $\text{H}_2\text{S}$  sind nicht vorhanden. Es scheint außerdem ein stabileres *Calciumpolysulfid*  $\text{CaS}_2$  vorhanden zu sein. Eine beträchtliche Menge des Schwefels ist nur schwach gebunden in der Lsg. u. kann für praktische Zwecke als physikalisch gel. Schwefel betrachtet werden. Es ist nicht nötig, die Brühe zu oxydieren, um daraus freien Schwefel abzuschcheiden. Wenn man längere Zeit kocht, steigt der Gehalt an Polysulfiden, während die Menge des Thiosulfats sich verringert.  $\text{CO}_2$  reagiert mit der Lsg., indem sich  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt, woraus man schließen kann, daß

die Kohlensäure der Luft Einfluß auf die Zers. der Brühe am Baum ausübt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 271—77. Juni. [5 2.] Lab. Agric. Exp. Station. Corvallis, Oregon.) BLOCH.

C. E. Bradley und H. V. Tartar, *Weitere Studien über die Reaktionen von Kalk-Schwefel-Lösung und alkalihaltigem Wasser mit Bleiarseniat.* (Vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 610 und vorst. Ref.) Verss. über die Rkk. beim Vermischen von Kalk-Schwefellsgg. mit einerseits saurem, andererseits neutralem Bleiarseniat haben gezeigt, daß der Rückstand bei Anwendung von saurem Arseniat durch Bleisulfid sehr dunkel gefärbt ist, während er bei neutralem Arseniat nur grau gefärbt ist. Analysen haben ergeben, daß im ersten Fall achtmal soviel Arsen l. geworden ist, als im zweiten. Es findet augenscheinlich eine gegenseitige Zers. statt, wenn saures Bleiarseniat mit Kalk-Schwefellsgg. vermischt wird, indem sich Calciumarseniat, Bleisulfid und freier Schwefel bilden. Arsensulfid entsteht dabei nicht, da Sulfosalze in der Lsg. nicht nachgewiesen werden konnten. Da diese Umsetzungen mit saurem Arseniat viel leichter vor sich gehen, als mit neutralem, so ist es ratsam, letzteres zu verwenden, wenn man Kalk-Schwefel u. Bleiarseniat kombinieren will.

Die Verss. wurden auch auf alkal. W. und Salzlsgg. ausgedehnt. Es hat sich gezeigt, daß beide Formen des *Bleiarseniats* in Salzwasser löslicher sind als in reinem W., jedoch kommt auch dies bei saurem Bleiarseniat deutlicher zum Ausdruck. Zur Darst. von Mischungen zu mit Bleiarseniat Zerstäubungszwecken muß stark alkalicarbonathaltiges W. vermieden werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 328—29. Juli. [18.4.] Agric. Exp. Station. Corvallis, Oregon.) BLOCH.

G. S. Fraps, *Beziehung der Ergebnisse von Topfversuchen zum Gehalt an aktiver Phosphorsäure im Boden.* Unter aktiver Phosphorsäure versteht Vf. solche, die 200 g des Bodens bei 5-stdg. Digestion (40°) mit 2000 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. HNO<sub>3</sub> entzogen wird (wobei keine Korrektion für die zur Neutralisation erforderliche Menge S. angebracht wird). Während eines Zeitraumes von etwa 4 Jahren ausgeführte Verss. mit Texasböden haben ergeben, daß solche Böden, die 20 Tle. oder noch weniger aktiver H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 1 Million Tle. Boden enthalten, bei Topfkulturen sich als höchst phosphorsäurebedürftig erweisen, solche mit einem Gehalt von 30 bis 100 Tln. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sind gewöhnlich phosphorsäurebedürftig, u. solche mit 100—300 Tln. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> können, aber brauchen nicht phosphorsäurebedürftig zu sein, da günstige und ungünstige Ergebnisse sich in diesem Falle etwa die Wage halten. Die Menge der durch die Ernte dem Boden entzogenen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> steht in enger Beziehung zur Menge der im Boden vorhandenen aktiven Phosphorsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 350—52. August. [9 6.]) HELLE.

Johann J. Vaňha, *Versuche mit Gerstensorten eigener Züchtung, durchgeführt von der landwirtschaftlichen Landes-Versuchsanstalt in Brünn, auf den Versuchsfeldern der Herrschaft des Grafen Wladimir Mitrowský in Schlappanitz in den Jahren 1907—1909.* (Unter Mitwirkung von Otto Kyas, Jos. Bukovanský, Joh. Novák, Robert Knappe und Joh. Appl, s. S. 906.) Bericht über die in gleicher Weise durchgeführten Verss. des Jahres 1908 und 1909. Anschließend wird auch das Ergebnis der Untersuchungen von 85 Elitestämmen der in Brünn gezüchteten Gersten mitgeteilt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 675—98. August, u. 758—85. September. Brünn. Landw. Vers.-Anst.) MACH.

## Analytische Chemie.

**Arthur Lowenstein**, *Bemerkung über den Feuchtigkeitsgehalt in zähen Produkten*. Um zähe Prodd. zu entwässern, erhitzt man sie zuerst  $\frac{1}{2}$  Stde. lang auf dem Dampfbade unter mehrmaliger Zugabe kleiner Mengen A., dann im geheizten Vakuumtrockenschrank bei möglichst hohem Vakuum. Dieses Verf. ist namentlich dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, leicht oxydierbare oder sonst leicht veränderliche Substanzen, wie Fleisch oder Fleischprodd., Prodd. aus Baumwollsaat o. dgl. zu trocknen; sie können nachher zu weiteren Bestst. unbedenklich benutzt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 330—31. Juli.) HELLE.

**J. W. Turrentine**, *Eine rotierende Graphitanode*. Vf. beschreibt eine gut funktionierende, rotierende Graphitanode, deren Gebrauch sich besonders empfiehlt im Verein mit der früher schon beschriebenen Graphit-(Kathoden-)schale (Journ. Phys. Chem. 13. 438; C. 1909. II. 1185). Die Anode ist gefertigt aus besonders hartem ACHESON-Graphit, hat ebenfalls die Gestalt einer Schale, eine Tiefe von 4 cm und vorteilhaft eine Wandstärke von 2—3 mm. Bis zur halben Tiefe (2 cm) ist die Anode, bei einem Durchmesser von 8 cm, zylindrisch geformt, dann verjüngt sie sich in einen abgestumpften Kegel, der an seinem unteren Ende einen Durchmesser von nur 3 cm, und der somit eine seitliche Ausdehnung von ebenfalls 3 cm hat. In dem abgeschrägten Teil der Seitenwandung befinden sich 4 radial angeordnete, gleich weit voneinander entfernte Schlitzte von 3 cm Länge, und in der Basis ist ein zentrales, kreisrundes Loch von 1,2 cm Durchmesser angebracht, so daß die Anode, wenn sie sich dreht, wie ein WITTScher Rührer wirkt. Mittels einer besonderen Aufhängevorrichtung wird die Anode an der rotierenden Achse befestigt; durch die in Drehung versetzte Anode wird die gesamte Lsg., die der Elektrolyse unterworfen werden soll, zwischen die Kathodenschale und die Außenwände der schalenförmigen Anode befördert, wodurch der Oxydation des Metalles an der Kathode (durch anodischen Sauerstoff) vorgebeugt wird. — Was gegen die Verwendung von Graphit als Elektrodenmaterial spricht, ist einmal seine Porosität, dann auch seine Neigung, abzublättern; da letztere sich aber erst bei ziemlich hohen Stromdichten (6 Amp. auf den qdcm) bemerkbar macht, so kann man noch unbeschadet mit einem Strome von 5 Amp. arbeiten. Die Porosität wird sehr verringert, jedoch ohne daß das Leitvermögen wesentlich beeinträchtigt wird, dadurch, daß man den Graphit mit Paraffin oder Ceresin behandelt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 342—45. August. [7/6.] Wesleyan Univ.) HELLE.

**S. W. Parr**, *Ein neues Gas calorimeter*. Das im Original durch Abbildung veranschaulichte neue Gas calorimeter ist so eingerichtet, daß zu den Bestst. gleiche Gasvolumina genommen und auf gleiche Temp. und gleichen Druck gebracht werden können, denn beide zum App. gehörige Gasbehälter können in ein und dasselbe Wassergefäß untergetaucht und so temperiert werden, und außerdem stehen beide mit dem gleichen, den Druck regelnden Wasserbehälter in Verbindung. Die Gase können Brennern zugeführt werden, die gleiche Wassermengen erwärmen; die durch die Verbrennung der Gase hervorgebrachte Temperaturerhöhung wird an Thermometern, die in  $\frac{1}{10}$  Grade geteilt sind, mittels Lupe abgelesen, so daß sich eine Genauigkeit auf  $\frac{1}{100}$  Grad F. erzielen läßt. In einen der beiden Gasbehälter wird ein als Grundlage für die Best. dienendes Gas, wie Wasserstoff oder Acetylen, eingeführt, der andere wird unter den gleichen Bedingungen mit dem zu untersuchenden unbekanntem Gase gefüllt; die von beiden Gasen ermittelten Heizwerte lassen sich direkt miteinander vergleichen, da sich die Temp. in beiden

Systemen im Verhältnis der Heizwerte der beiden Gase erhöht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 337—41. August. [27/6.]) HELLE.

**E. P. Harding und Carl Taylor**, *Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der Methoden von Otto Pfeiffer und Dennis und Mc Carthy zur Bestimmung von Benzol in Leuchtgas*. Ein Vergleich der beiden Verf. ergab, daß dasjenige von O. PFEIFFER, welches auf der Überführung des Bzl. in Dinitrobenzol, der Reduktion dieses letzteren zur Diaminoverb. mittels einer Zinnchlorürlsg. von bestimmtem Gehalte und Titration des überschüssig angewandten Zinnchlorürs mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. beruht, das genauere ist. Nach dem Verf. von DENNIS und MC CARTHY, nach dem man das Gas zur Absorption des Bzl. eine Nickelammoniumcyanidlsg. und dann 5%ige  $H_2SO_4$  mehrmals passieren läßt, werden nur dann genaue Resultate erzielt, wenn man streng die vorgeschriebene Zeit einhält und beide Reagenzien nur 2 Minuten lang einwirken läßt; bei länger dauernder Einw. findet noch weitere Absorption statt, die darauf zurückzuführen ist, daß, entgegen den Beobachtungen von DENNIS und MC CARTHY, ungesättigte KW-stoffe wie Äthylen und Acetylen in reinem Zustande sowohl in der Nickellsg., als auch in 5%ig.  $H_2SO_4$  etwas l. sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 345—47. August. [21/6.] Minneapolis. Univ. of Minnesota.)

HELLE.

**Gustav Thurnauer**, *Bestimmung von Schwefel in Rauschgold und Bronze*. Der Vf. hat die früher gebräuchliche Methode zur Best. des Schwefels in organ. Verb. auf Rauschgold und Bronze angewandt und befriedigende Resultate erzielt. 1 g feiner Metallfeile werden mit 6 g einer Mischung aus 2 Tln. Kaliumchlorat u. 1 Tl. Natriumcarbonat in einem eisernen Tiegel langsam auf ziemlich hohe Temp. erhitzt, bis die M. ganz geschmolzen ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit h. W. digeriert. Der Auszug wird filtriert, angesäuert und gekocht, bis alle  $CO_2$  entwichen ist, dann wird die S. bis zur schwach sauren Rk. mit  $NH_3$  abgestumpft und mit Bariumchlorid gefällt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 293. Juni. Lab. of the Aurora Metal Co. Aurora. Ill.) BLOCH.

**W. Plato**, *Antimon- und Zinntrennung durch Destillation*. Das Verf. beruht auf dem verschiedenen Verhalten von Sb und Sn bei der Dest. im HCl-Strom aus schwefelsaurer Lsg., der Phosphorsäure zugesetzt ist. Die Phosphorsäure bindet das Sn im Gegensatz zum Sb vollständig unter B. von Zinnphosphorsäure innerhalb leicht innezuhaltender Temp., vor deren Überschreitung sich das Sb aus der schwefelsauren Lsg. quantitativ mit Wasser-Salzsäuredämpfen (bei ca. 155—165°) verflüchtigen läßt. Bei höherer Temp. (180—190°) und unter Mitwrkg. von HBr kann aus dem Rückstande auch das Sn im  $SO_2$ -Strom verflüchtigt werden. — Die Einzelheiten der Ausführung und die angewandte Apparatur ist aus dem Original zu ersehen. — Für die Trennung von Arsen kann die bekannte Methode der Dest. von As mit der von Sb und Sn am einfachsten in der Weise kombiniert werden, daß man die schwefelsaure Lsg., die As in trivalenter Form enthält wie zur Antimondest. allein behandelt, wobei Sb und As übergeht; aus dem Rückstand destilliert man dann das Sn. Da trotz des hohen Kp. von  $SbCl_3$  (223°) der Übergang von Sb mit den Wasser-Salzsäuredämpfen deutlich nachweisbar ist, folgt für die Trennung des Antimons vom Arsen nach der üblichen Destillationsmethode die Vorsichtsmaßregel, die Dest. nicht zu weit zu treiben; Zusatz von Weinsäure und Oxalsäure setzt die Flüchtigkeit des Sb herab. — Zur Best. von Sb u. Sn in den Destillaten hat sich Vf. der bekannten Methoden, meist nach Fällung mit  $H_2S$ , bedient, zu denen er einige ergänzende Bemerkungen über ihre Anwendbarkeit in dem hier beschriebenen Trennungsverf. macht. — Auch zur Trennung des Sb, Sn u. As von Schwermetallen, speziell von dem mit ihnen am häufigsten vorkommenden

*Kupfer* und *Blei* läßt sich das beschriebene Verf. anwenden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 26—47. 25/8. [19/6.] Danzig. Anorgan. und elektrochem. Lab. der K. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

**Josef Hanuš** und **Arn. Soukup**, *Über die Trennung des Kupfers von Cadmium und Zink mittels Cupferron*. (Vgl. BAUDISCH, Chem.-Ztg. 33. 1298; C. 1910. I. 684.) Das *Kupfer* kann man rasch u. genau bestimmen, wenn man es aus seinen sauren Lsgg. mit einem großen Überschuß von *Cupferron* (*Nitrosophenylhydroxylaminammonium*) fällt und den Nd. gleich nach vollendeter Fällung filtriert; beim längeren Stehen geht ein Teil des Cu wieder in Lsg. — *Cadmium* und *Zink* werden aus ihren sauren Lsgg. mit Cupferron nicht gefällt, wohl aber in neutraler Lsg.; da aber die dabei resultierenden Ndd. sich zur Best. nicht eignen, und nach der Trennung des Cu im Filtrat das Cd, bezw. Zn als basisches Carbonat, nachdem man das überschüssige Cupferron durch  $\text{HNO}_3$  zerstört und die Lsg. abgedampft hat, bestimmt werden muß, bietet die Trennung des Cu vom Cd, bezw. Zn mittels Cupferron keine besonderen Vorteile. — Der Nd. des Cd mit Cupferron ist weiß, u. Mk. Nadeln, l. in SS. und Alkalien, Soda und Ammoniak; verändert sich bei  $100^\circ$ . — Der Nd. des Zn-Salzes unterscheidet sich von dem des Cd durch seine Löslichkeit in W. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 52—56. 25/8. [29/6.] Prag. Analyt. Lab. der K. K. böhm. techn. Hochschule.)

BUSCH.

**R. C. Benner**, *Die schnelle Bestimmung von Blei in Erzen durch Elektrolyse mit feststehenden Elektroden*. Wenn man nach SAND eine  $\text{HNO}_3$ -haltige Pb-Nitratlsg., die aber frei sein muß von Oxyden des Stickstoffs, bei etwa  $94\text{--}97^\circ$  mit Netz-*elektrode* und einem Strome von 4,8 Ampère und 2,5 Volt elektrolysiert, so ist in etwa 5—10 Minuten alles Blei aus einer Erzprobe von 0,5 g Gewicht in Gestalt von Bleisuperoxyd niedergeschlagen. Bei Erzen, die keine störend wirkenden Sulfide enthalten, erwärmt man daher 0,5—1,0 g des fein gepulverten Materials mit 15—20 ccm  $\text{HCl}$  (2:1) so lange, bis aller  $\text{H}_2\text{S}$  ausgetrieben, die Lsg. jedoch noch nicht so weit eingeeengt ist, daß  $\text{PbCl}_2$  auskristallisiert; dann gibt man 20 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  hinzu, dampft bis auf 10 ccm ein, verd. auf 75 ccm und elektrolysiert in der erwähnten Weise. Erze, die schwer zersetzbare Sulfide enthalten, werden mit Salpeter-Salzsäure aufgeschlossen, dann gibt man 15 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und raucht ab, bis weiße Dämpfe auftreten. Nach dem Erkalten übergießt man mit 50 ccm W., kocht, bis alles basische Eisensulfat in Lsg. gegangen ist, verd. die Lsg. auf 200 ccm, filtriert und wäscht das  $\text{PbSO}_4$  säurefrei. Mittels w. gesättigter Ammoniumcarbonatlsg. führt man das Pb-Sulfat in -Carbonat über, das, nachdem man es möglichst ammoniumsalfrei gewaschen hat, auf dem Filter in 40 ccm  $\text{HNO}_3$  (1:3) gel. wird; das Filter wäscht man gründlich aus und elektrolysiert die erhaltene Lsg. in üblicher Weise. Will man keinen Umrechnungsfaktor in Anwendung bringen, dann empfiehlt es sich, die Netzelektrode mit dem Pb-Superoxyd in einer Muffel oder einem kleinen elektrischen Ofen auf etwa  $500^\circ$  zu erhitzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 348—49. August. [9/5.] Tucson. University of Arizona.)

HELLE.

**G. Bressanin**, *Volumetrische Bestimmung des Quecksilbers mittels Ammoniaks*. Vf. hat die von ARCHETTI angegebene Methode (Boll. Chim. Farm. 1900. 765) verbessert, die Arbeitsweise ist folgende: Die  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. wird mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NH}_3$  (auf 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  mindestens 4 Mol.  $\text{NH}_3$ ) versetzt, auf ein entsprechendes Volumen aufgefüllt und nach dem Absetzen in einem aliquoten Teil der klaren Fl. der überschüssige  $\text{NH}_3$  zurücktitriert, Lackmus als Indicator. Es wurden so Sublimatpastillen untersucht, gefärbte nach der Tüpfelmethode, und die erhaltenen Resultate

stimmten mit den gewichtsanalytischen überein. (Boll. Chim. Farm. 49. 589—91. August 1910. [Oktober 1909.]; Ann. Chim. analyt. appl. 15. 413—15. 15/11. Padua. Toxikol. u. pharmaz.-chem. Inst. d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

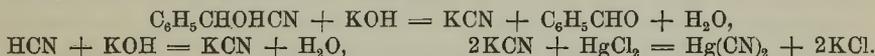
**M. Kauffmann und D. Vorländer,** *Über den Nachweis des Cholins, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Trimethylamins.* Widersprüche, die bezüglich der Krystallform und des Krystallwassergehaltes des Cholinplatinchlorids in der Literatur (HUNDSEHAGEN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 28. 246; C. 83. 699; JAHNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2973; C. 90. II. 917; GULEWITSCH, Ztschr. f. physiol. Ch. 24. 513; C. 98. I. 893) vorhanden sind, haben die Vff. veranlaßt, die älteren Angaben nachzuprüfen. Das nach WURTZ dargestellte Cholinchlorid enthält stets salzsaures Trimethylamin, da das Cholin sich sowohl in wss., alkal. Lsg., wie in salzsaurer Lsg. in der Wärme etwas zers. Trimethylaminfreies Cholin erhält man, wenn man die k. Lsg. von Cholin mit Barytwasser oder  $\text{Ag}_2\text{O}$  versetzt u. einige Tage kohlenstofffreie Luft hindurchsaugt. Das *Cholinplatinchlorid*, das sich aus der wss., mit  $\text{PtCl}_4$  versetzten Lsg. des Cholinchlorids auf Zusatz von A. und Ä. als scheinbar amorph, gelber Nd. abscheidet, krystallisiert aus 4 Vol. W. + 5 Vol. A. in regulären Formen, Oktaedern, Würfeln und Kombinationen von beiden, aus W. allein in monoklinen Formen. Beide Modifikationen sind wasserfrei, in W. ll. u. schm. bei 215—240° (Zers.). D. des oktaedrischen Salzes: 1,806, D. des monoklinen: 1,880. Das monokline Salz ist etwas dunkler orange gefärbt als das oktaedrische.

Der Dimorphismus des Chloroplatinats dient zum *Nachweis des Cholins*, indem die beiden Modifikationen des Salzes wechselseitig ineinander übergeführt werden. Löst man das reguläre Salz in W., so erhält man beim Einengen das monokline Salz, das sich unter dem Polarisationsmikroskop durch starke Doppelbrechung von dem regulären Salz unterscheidet. Letzteres wird dann durch Umkrystallisieren aus gleichen Volumteilen absol. A. und W. in das reguläre Salz zurückverwandelt. Durch diesen Dimorphismus unterscheidet sich das Cholinplatinchlorid von anderen Chloroplatinaten, wie dem des Kaliums, des Ammoniums, des Trimethylammoniums, Tetramethylammoniums etc., sowie dem des Neurins, deren reguläre Krystalle mit W. nicht verändert werden. Auch die Chloroplatinate der Homocholine von MALENGREAU u. LEBAILLY (S. 552) zeigen keinen Dimorphismus. — Die weitere Kennzeichnung des Cholins erfolgt zweckmäßig durch das in W. nicht ll.  $\text{AuCl}_3$ -Salz. — In den Fällen, in welchen die Probe mit  $\text{PtCl}_4$  oder  $\text{AuCl}_3$  versagt, läßt sich das Cholin durch Dest. mit hochkonz. KOH in Form von Trimethylamin nachweisen, das durch seinen Geruch kenntlich ist. Auf diese Weise sind  $\frac{1}{2000000}$  g Trimethylamin noch deutlich nachweisbar. Das *Trimethylamin* zeigt eine eigentümliche Erscheinung, die die Vff. als „Geruchsumschlag“ bezeichnen. Eine Lsg. dieser Base zeigt zwar bei den ersten Riechproben den charakteristischen Geruch, dann erhält man den Eindruck eines Monoalkylamins und schließlich konstant von  $\text{NH}_3$ . Einen Geruchsumschlag zeigen noch viele übelriechende Körper, wie *Mercaptane*, *Thioäther*, *Acrylsäureester* und *Isonitrile*. Die in der Literatur sich findenden Angaben, daß diese Verbb. nur in unreinem Zustande unangenehm riechen, in reinem Zustande aber einen angenehmen, äth. Geruch besitzen (z. B. Methylisonitril nach HENRY; Äthylsulfid nach FINKH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1239; C. 94. II. 28), sind irrtümlich u. beruhen auf einer durch „Geruchsumschlag“ verursachten Sinnestäuschung. Für die genannten Verbb. ist, wie dies insbesondere durch Wiederholung der Unterss. von FINKH festgestellt wurde, der üble Geruch charakteristisch.

Beim Erhitzen von Cholinchlorid mit Benzoylchlorid im Rohr auf 100° entsteht das von NOTHNAGEL (BEILSTEIN II. S. 1176) beschriebene *Benzoylcholin*, dessen in h. W. wl.  $\text{PtCl}_4$ -Salz in doppeltbrechenden Pyramiden vom F. 206° kry-

stallisiert. — Cholinchlorid u. Benzolsulfochlorid geben im Kochsalzbad das *Chlor-äthyltrimethylammoniumchlorid*,  $[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})\text{N}]_2\text{PtCl}_6$ , das wahrscheinlich mit der Verb. von E. SCHMIDT u. BODE identisch ist. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Reguläre Oktaeder aus W., F. 251°, wl. in h. W. — *AuCl<sub>3</sub>-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NCl}_5\text{Au}$ . Doppeltbrechende Nadeln aus W., l. in h. W. — Das Chlorid steht hinsichtlich seiner Giftigkeit zwischen Neurin und Cholin. — Gibt man Benzolsulfochlorid zu einer wss. Trimethylaminlg., so erhält man eine *Verbindung*, der vielleicht die Zus.  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)\text{NCl}$  zukommt. Das Chlorid, das nicht ganz rein erhalten wurde, krystallisiert in Nadeln u. gibt mit den Alkaloidreagenzien Ndd. —  $[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)\text{N}]_2\text{PtCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (?) Anisotrope prismatische oder tafelige Krystalle aus W., F. 209—223°; fast unl. in k. W., zwl. in h. W. Wird durch k. NaOH nicht zers.; entwickelt beim Erhitzen mit NaOH Trimethylamin; gibt beim Schmelzen mit KOH Phenol. —  $[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)\text{N}]\text{AuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?). Doppeltbrechende Nadeln, F. 196°; Zersetzungspunkt 246°. Beide Salze geben bei kurzem Erhitzen auf 150° kein W. ab u. werden bei längerem Erhitzen zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2735—43. 22/10. [4/10.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Rosenthaler, *Titrimetrische Bestimmung der Blausäure besonders in und neben Benzaldehydcyanhydrin*. Die auf der Umsetzung der HCN mit  $\text{HgCl}_2$  im Sinne der Gleichung:  $\text{HgCl}_2 + 2\text{HCN} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{HCl}$  beruhende acidimetrische Methode von ANDREWS (Amer. Chem. Journ. 30. 190; C. 1903. II. 911) läßt sich dadurch vereinfachen, daß man Jodeosin als Indicator verwendet und sogleich titriert. Zur Bestimmung der freien Blausäure neutralisiert man die betreffende Fl. in Ggw. von Jodeosin und Ä., gibt genügend Sublimatlg. (27,1 g  $\text{HgCl}_2$  und 11,7 g NaCl in 500 ccm W.) hinzu und titriert sofort unter Umschütteln mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. 1 ccm Lauge = 2,7018 mg HCN. — Bestimmung der Gesamtblausäure in Flüssigkeiten, die freie Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin enthalten: Man neutralisiert die Fl. gegen Jodeosin, gibt einen Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge hinzu, schüttelt 1 Min., setzt Sublimatlg. zu, schüttelt wiederum 1 Min., gibt darauf S. bis zur Entfärbung hinzu u. titriert zuletzt wieder mit Lauge bis zum Endpunkt. Nach dem Zusatz der Sublimatlg. muß die wss. Fl. stark rot bleiben; entfärbt sie sich, so war zu wenig Kalilauge zugesetzt. In allen Fällen, wo man es mit Lsgg. von unbekannter Stärke zu tun hat, ist es ratsam, nach Beendigung der Titration nochmals Lauge u. Sublimatlg. zuzusetzen und nach 5 Min. langem Schütteln nochmals zu titrieren, um bei der Kontrollbest. gleich die nötige Menge Sublimatlg. (ein Überschuß schadet nichts) u. 5—10 ccm mehr als die notwendige Menge Lauge anzuwenden. Die Berechnung erfolgt auf Grund folgender Gleichungen:



Freie Blausäure neben Benzaldehydcyanhydrin: Die zu titrierende Fl. läßt man in ca. 20 ccm gesättigte, neutralisierte Natriumsulfatlg. laufen, neutralisiert in Ggw. von 50 ccm Ä. und 10 Tropfen Jodeosinlg., gibt Sublimatlg. hinzu, schüttelt kräftig durch, zieht die wss. Fl. ab, schüttelt nochmals mit 20 ccm Natriumsulfatlg. aus, wäscht mit einer kleinen Menge der letzteren Lsg. nach u. titriert die vereinigten wss. Fl., in denen die freie HCN enthalten ist, in der oben angegebenen Weise. In einem neuen Anteil bestimmt man darauf die Gesamtblausäure u. erhält so aus der Differenz die gebundene HCN. (Arch. der Pharm. 248. 529—33. 15/10. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Lemeland, *Methode zur direkten polarimetrischen Bestimmung der Saccharose in Gegenwart einiger reduzierender Zucker*. Eine Reihe von reduzierenden Zuckern,

wie Arabinose, Glucose, Lävulose, Galaktose und Lactose, verlieren beim Erhitzen ihrer wss. Lsg. im sd. Wasserbade mit alkal.  $H_2O_2$  in Ggw. einer Spur von  $MnO_2$ , zuerst ihr Drehungs-, dann auch ihr Reduktionsvermögen, während Saccharose unter den gleichen Bedingungen nicht verändert wird. Man bestimmt zunächst das Reduktionsvermögen der wss. Lsg. eines derartigen Zuckergemisches u. rechnet den erhaltenen Wert auf Lactose, falls dieser Zucker zugegen ist, andernfalls auf Glucose um. Lactose ist nämlich gegen alkal.  $H_2O_2$  am widerstandsfähigsten. Man bringt dann einen Teil der Zuckerlsg. zusammen mit 0,5 g  $MnO_2$  in einen 100 ccm-Kolben und diesen in ein sd. Wasserbad und setzt pro g Lactose, bezw. Glucose allmählich ein Gemisch von 30 ccm  $H_2O_2$  und 2 ccm Natronlauge von 36° Bé. zu, läßt nach beendigter Operation (35—45 Min.) erkalten, neutralisiert genau mit verd.  $HNO_3$ , reinigt mit Tierkohle oder Bleiacetat, füllt auf 100 ccm auf, filtriert und polarisiert. Sind größere Mengen von reduzierenden Zuckern zu zerstören, so erhöht man die  $MnO_2$ -Menge entsprechend bis auf 2 g. — Handelt es sich um den Nachweis von Saccharose in Ggw. sehr großer Mengen von reduzierenden Zuckern, so benutzt man die Löslichkeit der Saccharose in k., 91%ig. A. zu ihrer Konzentration. — Das Verf. ist nicht anwendbar, wenn Maltose zugegen ist. Andererseits läßt es sich bei Abwesenheit von Maltose nach vorausgegangener Invertierung der Saccharose auch zur Best. von Dextrin verwenden, welches durch alkal.  $H_2O_2$  — wie die Saccharose nicht angegriffen wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 298—302. 1/10. [27/7.\*]; Ann. Chim. analyt. appl. 15. 415—19. 15/11.) DÜSTERBEHN.

**Max Nyman und Alexis Wichmann**, *Über die Resorcinprobe bei Honiguntersuchung*. Auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse glauben Vff. aussprechen zu können, daß die Resorcin-Salzsäurereaktion ein verwendbares Hilfsmittel beim Nachweis der Verfälschung des Naturhonigs mit Invertzucker ist. (Pharm. Zentralhalle 51. 815—19. 8/9. Helsingfors, Finnland. Pharmaz. Inst.) HEIDUSCHKA.

**M. Tortelli und E. Piazza**, *Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Saccharins in fett-, stärke- und eiweißreichen Nahrungsmitteln*. Die Arbeitsweise der Vff. ist folgende: Extraktion des Saccharins aus der Substanz. Je nach der Natur der Substanz wendet man von ihr eine verschiedene Menge an. Mit der Substanz werden ca. 12—18 g feiner Sand und ca. 7—10 g gelöschter Kalk vermischt. Danach behandelt man die Mischung auf dem Wasserbade mit 95%ig. A., fügt dann 5—15 ccm gesättigte Salzlsg. zu, läßt einige Minuten stehen und gießt den fl. Anteil auf ein Faltenfilter. Diese Behandlung wird 3—4 mal wiederholt; schließlich bringt man die ganze M. auf das Filter und wäscht sie noch einmal mit der w. wss.-salzig-alkoh. Lsg. aus. — Entfernung der Extraktivstoffe, Fette etc. Die so erhaltene Fl. befreit man zunächst von dem größten Teil des A. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen mit 10—15 ccm Salzlsg. versetzt und mit PAe. (Kp. 35—75°) vollständig ausgeschüttelt. — Ausscheidung des Saccharins. Die so ausgeschüttelte Fl. wird nun vollständig vom A. befreit, mit 10 ccm 10%ig.  $H_2SO_4$  angesäuert und mit 70—80 ccm einer Mischung von Ä. und PAe. (1 + 1) ausgeschüttelt. Man wiederholt diese Ausschüttlung noch 2 mal, wäscht die äth. Lsg. mit W., filtriert sie, entfernt den Ä. und erhält so das Saccharin gut krystallisiert.

*Nachweis und Bestimmung des Dulcins*. Bei Einhaltung des vorstehenden Verf. ergibt sich folgendes: 1. Bei der letzten Ausziehung des Süßstoffes durch die äth. Lösungsmittel ist, wenn man reinen Ä. verwendet, das Ansäuern der wss.-salzigen Lsg. nicht erforderlich. 2. Wenn man die Extraktionsflüssigkeit mit  $H_2SO_4$  ansäuert, d. h. in derselben Weise wie bei der Saccharinausschüttlung verfährt, so extrahiert der reine Ä. das ganze Dulcin sehr gut. Dagegen läßt sich durch eine

Mischung von  $\ddot{A}$ . und PAe. das Dulcin nur wenig, durch PAe. allein gar nicht ausziehen. — Um eine Trennung auszuführen, genügt es, die vorstehende Methode genau bis zur letzten Extraktion anzuwenden, diese ist aber nun ohne anzusäuern mit  $\ddot{A}$ . allein auszuführen. Dabei wird das ganze Dulcin ausgezogen. Das in der Fl. noch vorhandene Saccharin kann darauf nach dem Ansäuern durch Extraktion wie oben gewonnen werden. — Unterscheidung von Saccharin und Dulcin. 1. Durch den Geschmack, Saccharin ist süßer. 2. Durch den F. 3. Erkennung des Saccharins durch den Nachweis des S auf folgende Weise: Die zu untersuchende Substanz wird mit Mg-Pulver erwärmt, das Reaktionsprod. mit W. ausgelaugt und in der wss. Lsg. das Sulfid durch Nitroprussidnatrium nachgewiesen. 4. Spezifische Reaktion des Dulcins. Die Substanz suspendiert man in wenig W., gibt 7—8 Tropfen Quecksilbernitratlsg. zu, welche frei von  $\text{HNO}_3$  ist. Dann erhitzt man  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem sd. Wasserbade; hierbei ruft Dulcin eine schwache Violettfärbung hervor, welche noch stärker wird, wenn man eine kleine Menge  $\text{PbO}_2$  beifügt. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 563—76; Ann. des Falsifications 3. 313—20. August; Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 20. 489—94. 15/10. [10. 7.] Genua. Zollab.) HEIDUSCHKA.

**C. Gordon Douglas**, *Die Bestimmung der Gesamtsauerstoffkapazität und des Blutvolumens bei verschiedenen Höhen durch die Kohlenoxydmethode*. Vf. bespricht einige an die Kohlenoxydmethode gebundene Fehlerquellen, die Fehler bis  $\pm 8\%$  des mittleren Wertes verursachen können. Es scheint, daß das für die Ausführung der Methode nötige Farbenunterscheidungsvermögen durch partielle  $\text{CO}$ -Sättigung des Beobachters, speziell bei verminderter atmosphärischer O-Tension, herabgesetzt ist. Eine weitere Fehlerquelle kann in einer durch ungenügende Versuchsdauer verursachten mangelhaften Mischung des Blutes verursacht werden. Die O-Kapazität beträgt nach den vorliegenden Bestst. 1,4 ccm, das Blutvolumen 7,5 ccm pro 100 g Körpergewicht. (Journ. of Physiol. 40. 472—79. 15/8. Oxford.) GUGGENHEIM.

**Yoshitaka Shimidzu**, *Ein Beitrag zur Kumagawa-Sutöschens Fettbestimmungsmethode*. Aus den Hauptergebnissen sind die folgenden herauszuheben. Beim Trocknen von größeren Mengen frischen Gewebes oder von Organbrei (über 400 g) auf dem Wasserbade kann der Fettverlust — infolge oxydativer Zers. der Fettsäuren — selbst unter Alkoholzusatz über 10% steigen. Trocknet man hingegen den Brei in geringerer Menge mit Alkoholzusatz möglichst schnell, so kann man im günstigsten Falle den Fettverlust unter 1% herabsetzen. Der richtige Fettgehalt der Gewebe u. Organe läßt sich nur im frischen, wasserhaltigen Zustande ermitteln. Diesem Zweck dient entweder die direkte Verseifung des frischen Materials nach KUMAGAWA-SUTÖ oder die vollständige Extraktion der Fettarten aus dem frischen Material mittels k. und h. A. und darauffolgende Verseifung des Alkoholextrakts. Der Fettgehalt von Blut, defibriertem Blut, Blutkörperchenbrei, Blutplasma und Blutserum läßt sich nur mittels der zweiten Methode richtig feststellen. Was die Fettbest. in getrocknetem Pulver anlangt (am besten durch Evakuierung mittels der Quecksilberluftpumpe bei Zimmertemp. gewonnen), so ist die Verseifungsmethode von KUMAGAWA-SUTÖ die rationellste. (Biochem. Ztschr. 28. 237—73. 8/10. [18/8.] Tokio. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

**F. H. Alcock**, *Terpentinöl*. Vf. empfiehlt die Aufnahme der Essigsäureprobe für Terpentinöl (Pharmaceutical Journ. [4] 14; C. 1902. II. 480) in die B. P., weil mit ihrer Hilfe die Ggw. gewisser, sonst nicht nachweisbarer Stoffe (Paraffine) im Terpentinöl durch das Eintreten einer deutlichen blauen Fluorescenz entdeckt werden kann. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 275. 20/8.) HEIDUSCHKA.

David Sommerville, *Prüfung von Desinfektionsmitteln*. Um übereinstimmende Werte zu erhalten, ist es nötig, bei allen Bestst. die Bedingungen der Methode, einschließlich der Zus. der Nährlsg. auf das genaueste einzuhalten. — Die chemische Unters. von Desinfektionsmitteln, die phenolartigen Stoffe durch Harz- oder Fettsäureseifen in Emulsion enthalten, läßt sich folgendermaßen ausführen: Fraktionierte Dest. von 100 g, Messen des W. und Wägen der Phenole; unter 270° stören die Harze nicht. Sollten geringe Mengen von neutralem Öl mit übergehen, so trennt man es von den Phenolen durch Waschen mit Soda u. spaltet nachher die Phenole durch  $H_2SO_4$  wieder ab. 5 g des Desinfektionsmittels werden verascht, der Rückstand mit W. aufgenommen und mit n. HCl titriert. Diese Methode ergibt den W.- und Alkaligehalt ziemlich genau und die Phenole mit einem Fehler von 2% (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 205. 6/8.)

HEIDUSCHKA.

## Technische Chemie.

A. E. Tucker, *Entstehung und Analyse von Tonen*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 467; C. 1910. I. 2145.) Nach kurzer Besprechung der chemischen Zus. aller Kaoline und feuerfester Tone, des Aluminiumsilicats  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , geht der Vf. auf verschiedene Arbeiten über den *Glimmergehalt der Kaoline* ein. Danach stammt der gesamte Alkaligehalt in Kaolinen und Tonen von beigemengtem, feinst verteiltem Kaliglimmer (Muscovit). China clay besteht zum größten Teil aus reinem Kaolinit. Die Schlämmpredd. enthalten im wesentlichen Kaolinit, Glimmer, Quarz und Turmalin, je feiner das Schlämmpred., um so geringer wird der Gehalt an Quarz und Turmalin. Der Vf. bespricht ferner die Theorie der pneumatolytischen Entstehung der Kaoline u. die Theorie der B. durch Einw. kohlenstoffhaltiger Wässer auf Glimmer und feldspathaltige Gesteine. Verss. über die Zers. des Feldspats in Kaolin, in Granit und China stone haben gezeigt, daß Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flußsäure u.  $CO_2$ -haltiges W. unter B. einer weißen, milchigen Substanz einwirken, die in ihrem Aussehen nicht von China clay zu unterscheiden ist. Es können also auch ohne Mitwrkg. saurer Dämpfe nur durch die atmosphärische Verwitterung feldspathaltige Gesteine kaolinisiert werden. Die Zersetzungsprod. werden dann vom W. fortgeschwemmt und bilden nach dem Absetzen Lager von verschiedener Zus. und Qualität. Die Tone selbst, welche noch Feldspat und Glimmer enthalten, unterliegen einer fortgesetzten Zers. durch W. u.  $CO_2$ , indem die Mineralien kaolinisiert werden, wobei die Feuerfestigkeit und Plastizität zunimmt. Kaolinit ist das endgültige Zersetzungsprod. von Kalifeldspat, Albit, Biotit, Muscovit und ähnlichen alkalihaltigen Mineralien. Es wurden ferner Bestst. des Quarz- und Glimmergehaltes in Kaolinen und Tonen ausgeführt. Der Glimmergehalt beträgt 15—36%. Zur Best. der Feuerfestigkeit von keramischen Materialien empfiehlt der Vf. einen kleinen Ofen, der mit einem nach Art der Lötlampen konstruierten Brenner geheizt wird. Der schädliche Einfluß der Flußmittel erwies sich bei den ausgeführten Bestst. nicht so groß, wie allgemein angenommen wird; ein Stein mit etwa 9%  $Fe_2O_3$  widerstand einer Temp. von über 1700°. Verss. über die Verflüchtigung von CaO, MgO,  $Fe_2O_3$  bei höheren Temp. ergaben, daß die Verflüchtigung proportional der Temp. u. der Erhitzungsdauer ist. (Sprechsaal 43. 578—79. 29/9.)

BLOCH.

Hans Fleißner, *Hochofendiamanten und das Diamantenproblem*. Die bisher veröffentlichten Verss. zur künstlichen Darst. von Diamanten und zum Nachweis in Hochofenprod. werden besprochen. Angeregt durch die Auffindung von fein verteiltem Kohlenstoff in Schlacken (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 58.

75; C. 1910. I. 1901) und die Verss. v. HASSLINGERS zur Darst. künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen, untersuchte Vf. *Eisenhochofenschlacken* auf einen Gehalt an *Diamanten*. 250—300 g der grob zerkleinerten, krystallinischen Schlacke wurden mit HCl zers., die abgeschiedene Kieselgallerte nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbad durch Ammoniumfluorid gel., der Rückstand sukzessiv mit HF,  $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$  und h. konz. HCl behandelt und schließlich mkr. untersucht. Mit Bestimmtheit konnte bis jetzt nur in einer Eisenhochofenschlacke (aus HALLBERG) Diamant in Form mkr., schwarzer Oktaeder nachgewiesen werden. — Schließlich wird die physikalisch-chemische Seite des Diamantenproblems (Umwandlungsbedingungen der Kohlenstoffvarietäten) ausführlich erörtert. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 58. 521—24. 17/9. 539—41. 24/9. 551—54. 1/10. 570—72. 8/10. PRIBRAM.) HÖHN.

W. H. Rees, *Optisch-aktiver Nicht-Zucker der Zuckerrübe*. Vf. bestätigt die Angaben KOPECKYS (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 44; C. 1910. I. 384) und ergänzt sie durch eigene Beobachtungen. Danach ist die in den Rüben sich findende, rechtsdrehende Substanz hell bernsteinfarben, nicht krystallisiert, im Aussehen hellfarbigem Gummi arabicum sehr ähnlich; sie hat den Charakter einer schwachen S. oder wenigstens eines Körpers, der wie Zucker Pb- und Ca-Verbb. gibt. Sie ist ll. in W., A. und Aceton, dagegen unl. in Ä.; die salzartigen Verbb. mit Pb und Ca lösen sich in W., verd. A. und starkem Holzgeist, sind aber unl. in 85%ig. A. Daher wird auch die Substanz, die in saurer, alkal. und neutraler Lsg. rechtsdrehend ist, in wss. Lsg. durch Pb-Acetat nicht gefällt; die Rechtsdrehung wird aufgehoben, wenn man die Substanz mit Kalkmilch auf dem Wasserbade erhitzt, das Drehungsvermögen bleibt jedoch erhalten, wenn die nur schwach alkal. gemachte Lsg. eingedunstet wird. Beim Erhitzen mit verd. SS. zers. sich die Substanz nicht, auch dann nicht, wenn man sie mit konz. HCl, wie bei der Inversionsmethode üblich, 5 Minuten lang auf 68° erhitzt; bei längerem Erhitzen mit der konz. S. wird die Substanz allerdings inaktiv. Aus verd. angesäuertes Lsg. läßt sie sich mit Wasserdampf übertreiben, mit Hilfe von Hefe ist sie vergärbar, reduziert jedoch FEHLINGSche Lsg. nicht. Vf. beabsichtigt, die Substanz noch weiter zu reinigen und sie genauer zu charakterisieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 323—25. Juli. [25/4.]; Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 74—80. November. Alvarado, California. Alameda Sugar Co.) HELLE.

Fritz Emslander, *Die neueren Fortschritte in der Kolloidchemie der Brautechnik*. Bericht über einschlägige, im Laufe der letzten drei Jahre ausgeführte Arbeiten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 177—82. Oktober.) HENLE.

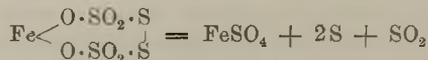
Bruno Haas, *Über Weindestillat, Weingeist, Weinsprit und Branntwein*. Die Arbeit gibt Aufschluß über den Ursprung und die Bedeutung der Bezeichnungen Weindestillat, Weingeist, Weinsprit und Branntwein. (Pharm. Post 43. 817—18. 21/10. Wien. Landw.-Chem. Versuchsstation.) ALEFELD.

Eugen Schmidt, *Zur Kenntnis der Norgine*. Norgine ist das l. Natrium-Ammoniumsalz der Laminarsäure, wird aus Seetang (*Laminaria digitata* u. *Saccharinus digitatus*) fabrikmäßig hergestellt und findet in neuerer Zeit als Appreturmittel Verwendung. Norgine ist ein neutrales, in Form mehr oder weniger gefärbter Körner oder Schuppen in den Handel kommendes einheitliches Prod., das in W. zunächst quillt u. allmählich in eine braungelbe, kolloidale Lsg. von hohem Viscositätsgrad übergeht. Norgine ist, abgesehen vom Gehalte an  $\text{NH}_3$  (1,02 bis 1,53%), praktisch frei von N, wird aus seiner Lsg. nur durch freie SS., mit Aus-

nahme stark verd. organischer SS., l. Salze der Metalle mit höherem At.-Gew. als Mg, sowie organische Lösungsmittel als flockiger Nd. ausgefällt, der in Alkalien wieder l. ist. Am charakteristischsten sind die Fällungen mit  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . (Chem.-Ztg. 34. 1149—50. 29/10. Lodz [Russisch-Polen]. Lab. d. Firma R. BIEDERMANN.) RÜHLE.

**Hurdelbrink**, Verfahren zur gemeinsamen Auswaschung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus dem Leuchtgas. Der Vf. berichtet über die Ausarbeitung des Verf. von WALTER FELD, welches ermöglicht,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  gemeinsam aus dem Gase auszuwaschen. Dabei wird außerdem der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert und mit dem Ammoniak zusammen als schwefelsaures Ammonium gewonnen.

Der Gang des Prozesses ist folgender: Mit 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Eisenvitriollsg. wäscht man das Gas hinter dem Pelouze so lange, bis alles oder fast alles Eisensulfat in Schwefeleisen umgesetzt ist. Die Rk.  $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeS}$  soll eben oder nicht ganz zu Ende geführt sein, so daß eine wesentliche Aufnahme von Cyan nicht stattfindet. Die so gewonnene Lauge, in welcher sämtliches oder fast sämtliches Fe als FeS enthalten ist, wird mit  $\text{SO}_2$  behandelt, d. h. regeneriert.  $\text{SO}_2$  wird dazu durch Verbrennen von Schwefel erzeugt. Dieser wird im Laufe des Verf. selbst gewonnen. Als Reaktionsprod. entsteht zunächst wahrscheinlich Eisentetrathionat, welches aber schnell zerfällt. Das entstandene  $\text{SO}_2$  kann sofort wieder mit neuem FeS in Rk. treten. Damit ist der Kreislauf der Rk. geschlossen.



Der Gang des Prozesses wurde vom Vf. mit reinen Reagenzien erforscht. Bei einem Vers., FeS möglichst rein darzustellen, hat sich gezeigt, daß man im besten Falle einen steifen Brei von Schwefeleisen, Schwefelwasserstoff und ammoniumsulfathaltigem W. erhält. Läßt man auf diesen  $\text{SO}_2$  einwirken, so entsteht unter starker Erwärmung an Stelle des schwarzen Eisensulfids gelber Schwefel, die abfiltrierte Lsg. entwickelt beim Eindampfen  $\text{SO}_2$  und scheidet S ab; filtriert man hiervon ab und dampft weiter ein, so erhält man eine Mischung von Ammoniumsulfat und Ferrosulfat. Bei Anwendung guter Kühlung verlangsamt die Rk., und man kann beim Einengen im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Krystalle gewinnen, die ein Gemisch von Ferrosulfat mit MOHR'schem Salz darstellen. Die B. eines Zwischenprod., des Ferropolythionats, nachzuweisen, erwies sich als unmöglich. Dagegen hat sich die B. von Ammoniumtetrathionat aus  $\text{SO}_2$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in wss. Lsg. unter Kühlung durch Einengen im Vakuum über Schwefelsäure nachweisen lassen. Eine Reihe von Verss. ergaben entweder reines Ammoniumtetrathionat oder Gemenge von Tetrathionat, niedriger geschwefelten Thionaten, Sulfat und einer sehr geringen Menge Thiosulfat oder Sulfit. Die Reaktion Schwefeldioxyd-Ammoniumsulfid ist wohl in der Hauptsache eine einfache Addition. Die Aufspaltung des Tetrathionatmoleküls beim Kochen der wss. Lsg. dieses Salzes in Ammoniumsulfat, Schwefel und  $\text{SO}_2$  konnte gleichfalls beobachtet werden. Ob das Verf. sich in der Praxis bewährt, ist noch abzuwarten, weil die Regeneration der Laugen noch nicht im Großbetrieb erprobt worden ist.

Der Vf. gibt ferner eine Anzahl von Analysenresultaten auf Grund des Jodverbrauchs, welche entscheiden sollten, ob Sulfit, Bisulfit oder Thiosulfate in den Laugen vorlagen. In einer Reihe von Verss. ist festgestellt worden, daß die Polythionate beim Kochen in Sulfate übergehen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 956—62. 15/10. Jahresversammlung d. deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern 21.—23 6. Königsberg i/Pr.) BLOCH.

## Patente.

Kl. 12e. Nr. 228544 vom 24/7. 1909. [10/11. 1910].

**Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer**, Uerdingen a. Rh., *In verschiedene Abteilungen geteilte Vorrichtung zur stetigen Ausführung von mechanischen Mischungen oder chemischen Umsetzungen.* Durch die Mitte des Gefäßes führt eine aufrecht stehende Welle, an der einerseits in gleichen Abständen eine Anzahl schraubenartiger Flügel, die das Mischgut abwechselnd nach rechts oder nach links werfen, befestigt und andererseits in Abständen von je zwei Flügeln, gleichachsig zur Gefäßwand, flache Scheiben angebracht sind, deren Durchmesser nur wenig kleiner ist als die lichte Weite des Gefäßes. Die Vorrichtung wird ferner durch eine Anzahl an die Gefäßwand dicht anschließende, an der Welle einen schmalen Raum lassende Scheiben derart im Verein mit den umlaufenden Scheiben in Abteilungen geteilt, daß in jeder je ein Rührflügel sich bewegt. Die Vorrichtung läßt sich verwenden für die Reinigung von *Benzol, Petroleum, Benzin* durch Mischen mit Schwefelsäure, für das Ausschütteln von *Teerölen* mit Alkalien, für das Auslaugen von wasserlöslichen, organischen Körpern mittels organischer Lösungsmittel, wie Bzl., Ä, Lg., für das Auslaugen von basischen Körpern aus organischen Lösungsmitteln mittels SS., für die Sulfurierung und Nitrierung von organischen Verbb., für die Behandlung von Ölen mittels Oxydationsmitteln.

Kl. 12h. Nr. 228422 vom 8.5. 1909. [9/11. 1910].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung horizontaler oder annähernd horizontaler, zu Gasreaktionen dienender elektrischer Lichtbogen.* Man kann lange, stabile Lichtbogen zwischen weit auseinander stehenden Elektroden erzielen, ohne daß man die Gasmasse dem Lichtbogen parallel strömen läßt, indem man aus einer Serie von Spalten, die jalousieartig den unteren Abschluß einer horizontal gelagerten ebenen oder gekrümmten Gaskammer bilden, unter einem spitzen Winkel gegen den Lichtbogen das Gas unter Druck austreten läßt, wodurch der Lichtbogen aus seiner ursprünglichen aufsteigenden Richtung annähernd in die horizontale abgelenkt und in dieser vorwärts getrieben wird.

Kl. 12h. Nr. 228423 vom 22/6. 1909. [9/11. 1910].

**Le Nitrogène S. A.**, Genf, *Einrichtung an Apparaten zur elektrischen Erzeugung von Stickoxyden.* Der Kopf der Kathode ist mittels eines feuerbeständigen, die Ausstrahlung und Abkühlung, sowie den Zutritt von Luftwirbeln wirksam verhindernden Schirmes geschützt. Bei Anwendung von Wechselstrom werden die Köpfe der beiden Elektroden durch Schirme geschützt.

Kl. 12i. Nr. 228424 vom 5/9. 1909. [9/11. 1910].

**Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co.**, Salbke-Westerhüsen a. Elbe, *Verfahren zur Darstellung von Chlorsulfonsäure durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Schwefelsäureanhydrid.* Man läßt Salzsäuregas auf eine Lsg. von Schwefelsäureanhydrid in Chlorsulfonsäure einwirken oder leitet in Chlorsulfonsäure gleichzeitig Salzsäuregas und gasförmiges Schwefelsäureanhydrid ein. In Chlorsulfonsäure ist das fl., bezw. gasförmige Anhydrid sl., während das feste, mit Salzsäure schlecht reagierende Polymere darin nahezu unl. ist.

Kl. 12i. Nr. 228425 vom 22/7. 1909. [9/11. 1910].

**Franz Fischer**, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Ozon oder Wasserstoff-superoxyd mit Hilfe elektrischer Entladungen.* Bei der Erzeugung von Ozon oder

*Wasserstoffsuperoxyd* durch Blasen trockener, bezw. feuchter *Luft* auf eine Funken- oder Lichtbogenentladung kann man mit gewöhnlicher Lichtleitungsspannung arbeiten, wenn die Entladung automatisch eingeleitet und unterhalten wird.

**Kl. 12i. Nr. 228426** vom 12/12. 1909. [9/11. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Abscheidung nitroser Gase aus Gasmengenen*. Es wurde gefunden, daß *Holzkohle* die *nitrosen Gase* selbst bei großer Verdünnung glatt absorbiert. Durch geeignete Behandlung mit Wasserdampf, speziell trockenem gespannten Dampf, gelingt es leicht, die absorbierten *Stickoxyde* aus der *Holzkohle* wieder auszutreiben, und zwar in konz. Form, welche eine nachträgliche Absorption in fl. Absorptionsmitteln erleichtert. Statt Wasserdampf erwies sich auch warme *Luft* oder ein indifferentes Gas oder Vakuum etc. als geeignet. Das Verf. erweist sich besonders vorteilhaft für 3—5%ig. Gase, wie sie bei der Stickstoffaktivierung oder bei der Verbrennung des Ammoniaks zu Stickstoff-Sauerstoffverb. erhalten werden.

**Kl. 12i. Nr. 228538** vom 21/6. 1908. [11/11. 1910].

**Friedrich & Cie.**, Gloesa b. Chemnitz, und **Friedrich Hirsch**, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Natriumsulfit und Chlorammonium durch Umsetzung von Chlornatrium mit Ammoniumsulfit*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man in eine Lsg. oder Suspension von Chlornatrium schweflige S. u. Ammoniakgas gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander in molekularer Menge derart einleitet, daß durch die Reaktionswärme die für die Abscheidung des wasserfreien *Natriumsulfits* erforderliche Erhitzung herbeigeführt wird.

**Kl. 12k. Nr. 228539** vom 27/2. 1908. [10/11. 1910].

**O. Dieffenbach** und **W. Moldenhauer**, Darmstadt, und **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren und Ofen zur Durchführung von Gasreaktionen, in besonderen zur Herstellung von Cyanwasserstoffsäure*. Läßt man den von einem geeigneten Gleichstrom- oder Wechselstromgenerator erzeugten Lichtbogen, nicht wie bisher üblich, zwischen zwei Kohlenstäben übergehen, sondern verwendet nur als obere, vertikal gestellte Elektrode einen Kohlenstab, als untere (bei Gleichstrom zweckmäßig die Anode) dagegen eine mehr oder weniger hohe Schicht von ungeformten Koksstücken, so wird durch den Lichtbogen die oberste Lage dieser Koksstücke auf sehr hohe Temp. erhitzt, und auch die tiefer gelegenen Schichten kommen durch Leiten der Hitze und da sie selbst dem Stromdurchgang erheblichen Widerstand entgegensetzen, zu starkem Glühen. Läßt man nun das Gemenge von *Stickstoff* und *Wasserstoff*, oder *KW-stoff*, ehe es in den Lichtbogen eintritt, diese hochglühende Koks-schicht durchströmen, so wird es hier auf sehr hohe Temp. vorgewärmt, so daß es nun beim Eintreten in die Zone des Lichtbogens weit rascher auf die für die Erzeugung von *Cyanwasserstoff* günstige Maximaltemp. kommt als ohne diese Vorwärmung. Gleichzeitig wird durch die Verwendung von ungeformter Kohle als unterer Elektrode eine für den Prozeß sehr günstige Form des Lichtbogens erzielt.

**Kl. 12m. Nr. 228427** vom 13/4. 1910. [9/11. 1910].

**R. Wedekind & Co. m. b. H.**, Uerdingen, Niederrhein, *Verfahren zur staubfreien Herstellung von nicht staubendem, körnigem Natriumbichromat*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß in Bewegung krystallisiertes oder auf andere Weise hergestelltes und zerkleinertes, wasserhaltiges *Natriumbichromat* bei einer seinem F. naheliegenden Temp. in Bewegung u. unter Überleiten von *Luft* durch Erwärmung teilweise oder ganz entwässert wird. Das Verf. läßt sich auch in der Weise ab-

ändern, daß dem Trockengut während des Trocknens eine Lsg. von Natriumbichromat allmählich und in dem Maße zugeführt wird, als auf der Oberfläche der Trockengutteilchen fortdauernd einzutrocknen vermag, bis diese die gewünschte Größe erreicht haben, oder so lange, als keine Staubbildung infolge von Reibung zu großer Körner aneinander auftritt.

**Kl. 12 m. Nr. 228481** vom 5/9. 1909. [11/11. 1910].

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung geschmolzener Oxyde von Metallen mit hoher Verbrennungswärme*. Wenn man dem zu verbrennenden Metall richtig bemessene Mengen seines Oxyds zumischt, wird die Rk. derartig gemäßigt, daß die infolge der hohen Verbrennungswärme stattfindende Verdampfung nur noch ganz gering ist. Die bei der Verbrennung des Metalls auftretende Wärme dient zur Schmelzung des beigemengten Oxyds. In dieser Weise kann z. B. zur Herst. von geschmolzenem *Aluminiumoxyd* eine Mischung von gleichen Teilen *Aluminium* und *Aluminiumoxyd* verwandt werden. Man kann nach diesem Verf. sowohl reine Oxyde durch Anwendung gleichartiger Metalle und Oxyde herstellen, wie auch gemischte Oxyde durch Anwendung gemischter Komponenten, wobei man den einen Bestandteil als Metall, den anderen als Oxyd verwenden kann, oder umgekehrt.

**Kl. 12 o. Nr. 228613** vom 1/5. 1909. [11/11. 1910].

**Terpinwerk**, G. m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenhydrochlorid*. *Pinenhydrochlorid* wird durch trockene Alkali- oder Erdalkalihydrate sehr glatt und schnell schon bei Temp., die den F. des Pinenhydrochlorids wenig übersteigen, in *Camphen* übergeführt, wenn man durch entsprechende Zerkleinerung der festen Stoffe für hinreichende Reaktionsflächen sorgt und dem Reaktionsgemisch ein passendes wasserbindendes Agens in solcher Menge zusetzt, daß das bei der Rk. entstehende W. ganz oder doch größtenteils gebunden wird. Als wasserbindendes Agens hat sich gebrannter Kalk vortrefflich brauchbar erwiesen. Statt gebrannten Kalkes kann man andere, analog wirkende Agenzien, wie z. B. Natriumoxyd, Bariumoxyd, verwenden.

**Kl. 12 p. Nr. 228247** vom 12/6. 1909. [7/11. 1910].

**A. Gerber**, Bonn a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylaten der Alkaloide der Morphinreihe*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefligsäurealkylester auf *Morphiumalkaloide* einwirken läßt und die so erhaltenen quaternären Alkylsulfatalkylate mit anorganischen Halogenverbb., wie Metallhalogeniden oder Halogenwasserstoffsäuren, behandelt. — *Methylmorphiniummethylatsulfat* (aus *Morphin* und *Dimethylsulfat*) ist hygroskopisch, ll. in W., A., wl. in Ä. — *Methylnarcotiniummethylatsulfat*, krystallinisch (aus A. durch Ä.), in W. ll., in A. sll., in Aceton wl., in Ä. fast unl.; gibt mit Natronlauge und Übersättigung mit Kohlensäure *Narcein*. — *Methylkodeiniummethylatsulfat*, in W. und A. ll., wl. in Aceton, fast unl. in Ä. — *Methylapomorphiniummethylatsulfat* u. *Methylthebajum-methylatsulfat* sind ebenfalls ll. in W. — *Thebainbrommethylat* schm. bei 185°.

**Kl. 12 q. Nr. 228357** vom 28/12. 1909. [8/11. 1910].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Trennung von p-Nitro- und m-Nitro-o-anisidin*. Das Verf. besteht darin, daß man das z. B. aus o-Acetanisidid dargestellte Gemisch der beiden Basen mit wasserhaltiger Schwefelsäure einer solchen Konzentration behandelt, daß die sich bildenden Sulfate keine Hydrolyse erleiden, worauf das wl. Sulfat der p-Nitroverb. sich ausscheidet. Man gewinnt hieraus reines p-Nitro-o-anisidin, F. 139°.

Kl. 12. Nr. 228297 vom 17/4. 1909. [7/11. 1910].

Robert Barlen, Duisburg, *Destilliergefäß stehender Form zum Destillieren von Teer, Öl und dergleichen*. In dem Gefäß ist eine Anzahl Heizrohre angeordnet, die das Gefäß quer zu seiner Achse durchziehen. Die Heizgase werden von einer Mantelseite aus zugeführt und auf der entgegengesetzten Mantelseite abgeführt. Durch die Anordnung wird neben der verbesserten Heizwrkg. eine größere Stabilität des App. und eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Mantels erzielt.

## Bibliographie.

- Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette.** Chemie, Analyse, Gewinnung und Verarbeitung der Öle, Fette, Wachse und Harze. Herausgegeben von L. Ubbelohde. (4 Bände.) Bd. III: Glycerin, Stearin etc. und Seifenindustrie (2 Teile). Teil I: Industrien der Fettsäuren, des Glycerins und des Türkischrotöls. Leipzig 1910. gr. 8. mit 130 Figuren. Mark 12.  
Band I (soweit erschienen). 1908. 846 SS. mit 12 Tafeln und 424 Figuren. Mark 30.
- Hillier, S.**, Popular Drugs, their Use and Abuse. London 1910. 8. 192 pg. cloth. Mark 4.
- Jüptner, H. v.**, Das chemische Gleichgewicht auf Grund mechanischer Vorstellungen. Leipzig 1910. 8. VII und 367 SS. mit 60 Figuren. Mark 11.
- Lehmann, O.**, Das Krystallisationsmikroskop u. die damit gemachten Entdeckungen, insbesondere die der flüssigen Krystalle. Braunschweig 1910. gr. 8. mit 1 Tafel und Figuren. Mark 3.
- Oppenheimer, C.**, Die Fermente und ihre Wirkungen. 3., völlig umgearbeitete Auflage. Allgemeiner Teil und Register. Leipzig 1910. gr. 8. Mark 14.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile und Register, 1909—1910. Mark 30.
- Oppenheimer, C.**, Grundriß der Organischen Chemie. 7. Auflage. Leipzig 1910. 8. geb. Mark 2,80.
- Oscroft, P. W.**, and **Shea, R. P.**, Manual of elementary Practical Chemistry. London 1910. 8. 142 pg. with figures. cloth. Mark 2,40.
- Perkin, F. M.**, Qualitative Chemical Analysis, organic and inorganic. 3. edition. London 1910. 8. 350 pg. with figures. cloth. Mark 4,80.
- Prescher, J.**, und **Rabs, V.**, Bakteriologisch-chemisches Praktikum. Die wichtigsten bakteriologischen, klinisch-chemischen und nahrungsmittelchemischen Untersuchungsmethoden. 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Würzburg 1910. 8. 318 SS. mit 4 Tafeln und 61 Figuren. Mark 5,50.
- Rievel, H.**, Handbuch der Milchkunde. 2., neubearbeitete Auflage. Hannover 1910. 8. 473 SS. Mark 11,50.
- Seaman, W. H.**, Manual of Assayers and Chemists. London 1910. 8. bd. Mark 11.
- Stähler, A.**, Einführung in die Anorganische Chemie. Leipzig 1910. gr. 8. 520 SS. mit 1 farbigen Tafel und 95 Figuren. Leinenband. Mark 12.
- Thorpe, E.**, History of Chemistry. Volume II: 1850—1910. London 1910. 8. 160 pg. cloth. Mark 1,20.  
The complete work, 2 vols., 1909—1910. cloth. Mark 2,10.
- Tschirch, A.**, Handbuch der Pharmakognosie. (Etwa 130 Lieferungen.) Leipzig 1910. gr. 8. mit Karten, Tafeln und Figuren. — Lieferung 19—21: S. 1—192 (v. Band II) mit 6 Tafeln. Jede Lieferung Mark 2.