

hält, als durch die umständlichsten chemischen Untersuchungen.

Was uns die Theorie für den Bleikammerprocess geben kann, hat Herr Dr. Th. Meyer in seinem Vortrage ausgeführt, und sicher sind die Neuerungen, die er zur Verbesserung des Bleikammerprocesses vorschlägt, höchst beachtenswerth, da sie durch reiche Erfahrungen entstanden sind. Die theoretische Begründung war aber fehlerhaft und daher unhaltbar. Eine systematische physikalisch-chemische Untersuchung würde die Grundlage schaffen, um auch unter solchen veränderten Verhältnissen die richtigen Dispositionen ermitteln zu können. Mit Herrn Dr. Fr. Riedel werde ich mich aber auf keine weitere, die Sache nicht fördernde Polemik einlassen, so lange er nicht zahlenmässige Belege für seine Ausführungen erbringt.

### Zur Untersuchung von Grubenwettern.

In Heft No. 42 auf Seite 1089 veröffentlicht Herr Androwsky einen Artikel über Untersuchung von Grubenwettern. Ich möchte hierzu

bemerken, dass im Anschluss an die Bestimmung des Oberbergamtes Breslau eine eingehende Abhandlung über Untersuchung von Grubenwettern und Grubenbrandgasen bereits von mir in Heft No. 27 dieser Zeitschrift veröffentlicht worden ist, ebenso eine Beschreibung des vom Unterzeichneten für genannte Zwecke modificirten Broockmann-Schondorff'schen Apparates, der vor Allem den Vortheil hat, dass die Sauerstoffbestimmung nicht hinter einander oder getrennt, sondern gleichzeitig neben der Bestimmung der anderen Bestandtheile vorgenommen werden kann, wodurch besonders bei grösserer Anfertigungszahl von Analysen viel Zeit erspart wird. Auch die Sauerstoffburette mit der kugelförmigen Erweiterung, die Herrn Androwsky übrigens nach vorher gegangener persönlicher Besichtigung meines bereits damals modificirten Apparates in unserem Laboratorium bekannt sein dürfte und die im Princip dasselbe sagt wie die von ihm beschriebene, ist bereits vom Unterzeichneten angegeben. Ferner bringt der Apparat des Unterzeichneten für jede Absorptionsseite ein Manometer, wie das ein genaues Arbeiten vorschreibt, da sowohl das Gas in der Burette, als auch das Gas in der Capillarröhre der betreffenden Absorptionsseite nach jeder Absorption unter gleichen Druck gebracht werden muss.

Schreiber.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg.** Vom 3./16. October 1902.

D. Konowaloff macht Mittheilung über die Empfindlichkeit der Methode der Beobachtung des Trübewerdens von Flüssigkeitslösungen nach Alexejeff. — W. Kistiakowsky berichtet über die Capillareigenschaften einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe. Der Verf. hat nach seiner Methode den Capillarcoefficient von Methylpentamethylen, Methylhexamethylen, 1-1-Dimethylhexamethylen und Menthan (alle durch N. Zelinsky synthetisch dargestellt) bestimmt und dieselben den theoretischen nahe gefunden. Auch wurden einige andere Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe studirt; so wurde die kritische Temperatur von Methylpentamethylen bestimmt und gegen 258 bis 259° gefunden.

In A. Albitzky's Namen wird zur Frage über die Isomerie der Öl- und Elaidinsäure, sowie Eruca- und Brassidinsäure eine Mittheilung gemacht. Derselbe Forscher hat auch die Oxydation von ungesättigten Säuren mit dem Caro'schen Reagens studirt.

In J. Tselikoff's Namen wird über den Mechanismus der Dehydratation von Menthol durch organische Säuren berichtet. Die Reaction verläuft in Gegenwart von Bernstein-, Citronen-, Phtal-, Terephtal- oder Kamphersäure, indem sich zuerst ein saurer Ester bildet, der sich in Gegenwart von freier Säure unter Bildung von Menthen zersetzt.

In A. Lidoff's Namen wird über Analysen von 9 Proben Grubengas berichtet.

Sk.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

G. F. Jaubert. Ueber die Darstellung von Sauerstoff unter Anwendung von Oxylithe. (Bull. de la Soc. chim. de Paris 27/28, 566.)

Unter obiger Bezeichnung empfiehlt der Verf. Presswürfel, welche bestehen aus einer Mischung von Natrium- oder Kaliumnatriumperoxyd mit wasserlöslichen Permanganaten oder Hypochloriten bei Gegenwart von Spuren von Nickel- oder Kupfersalzen. In Berührung mit kaltem Wasser zersetzen

sich die Mischungen unter Entwicklung von Sauerstoff. Die Metallsalze wirken hierbei nur katalytisch, während die Permanganate und Hypochlorite sich an der Reaction theilnehmen. Dieses Verfahren, durch welches man im Kipp'schen Apparat auf einfache Weise chemisch reinen Sauerstoff erzeugen kann, eignet sich besonders für Laboratoriumszwecke.

Der Verfasser hat den so entwickelten Sauerstoff bei der Elementar- resp. Gasanalyse gut verwenden können.

-br-

**J. van Wyk. Die Hydrate der Ueberchlorsäure.**

(Z. anorgan. Chem. 32, 114.)

Zum Zweck der Untersuchung der Hydrate der Ueberchlorsäure hat Verf. reine Ueberchlorsäure mit allmählich zunehmenden Mengen Wasser versetzt und die Erstarrungspunkte der Mischungen bestimmt. Die reine Säure selbst erstarrte noch nicht bei  $-83^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt stieg bei Wasserzusatz sehr rasch, lag bei einem Molecularverhältniss von 90,9 Ueberchlorsäure und 9,1 Wasser bereits bei  $-16^{\circ}$ , bei 83,3 Säure und 16,7 Wasser bei  $2,2^{\circ}$  und erreichte bei dem dem Monohydrat  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprechenden Verhältniss von 50 Molecularprocenten Säure und 50 Molecularprocenten Wasser sein Maximum. Bei weiterem Wasserzusatz fällt der Erstarrungspunkt sehr rasch bis zu einem eutektischen Punkt bei  $-32^{\circ}$ , der einem Gehalt von 64 Molecularprocent Wasser entspricht. Bei fortgesetztem Wasserzusatz tritt wieder Erhöhung des Erstarrungspunktes ein mit dem Maximum bei  $-20^{\circ}$ , dem Hydrat  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechend, dann wieder Sinken bis zu einem eutektischen Punkt bis  $-55^{\circ}$  mit 73 Molecularprocent Wasser. Von diesem Punkt aus zeigt die die Erstarrungspunkte bezeichnende Curve noch drei wellenförmige Erhebungen und Senkungen, welche Verf. der Existenz der drei Hydrate  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Schmp.  $-47^{\circ}$ ),  $\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Schmp.  $-40^{\circ}$ ) und  $\text{HClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Schmp.  $-45^{\circ}$ ) zuschreibt. Aus den Lösungen von der Zusammensetzung des Hydrats  $\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt zuweilen ein Hydrat vom Schmp.  $-64^{\circ}$ .

Kl.

**C. Graebe. Ueber die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite.** (Berichte 35, 2753.)

Stellt man eine Lösung von Natriumhypobromit durch Eintropfen von Brom in eine Alkalilösung dar, so entspricht die Menge des entstandenen Hypobromits nur dann dem angewendeten Brom, wenn das letztere ganz langsam und unter starkem Abkühlen zugetropft wird. In allen anderen Fällen erhielt man sehr erhebliche Differenzen zwischen der theoretischen und der wirklich erhaltenen Hypobromitmenge. Viel günstiger sind die Resultate bei der Herstellung von Hypochloritlösungen, durch Einleiten von Chlorgas in Alkalilaugen, hier bleiben die Differenzen zwischen der erwarteten und der erhaltenen Menge direct innerhalb der Versuchsfehler, so dass man bei Verwendung eines Ausgangsmaterials, das eine genaue Bestimmung des entwickelten Chlors gestattet, ohne weitere Analyse Hypochloritlösungen von bekanntem Gehalt herstellen kann. Ein solches Ausgangsmaterial liegt in dem vom Verf. zum Zweck der Chlorentwicklung vorgeschlagenen Kaliumpermanganat vor (vgl. diese Zeitschr. 1902, 87). So wurde bei Verwendung von 50 g Permanganat, das mit 300 bis 330 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,17 zersetzt wurde, Einleiten des entwickelten Chlors in eine Lösung von 100 g Ätznatron in 900 ccm Wasser und Auffüllen zum Liter ein Product erhalten, das theoretisch in 100 ccm 5,5 g actives Chlor enthalten sollte, während bei der Analyse 5,4—5,5 g gefunden wurde.

Enthalten die Hypochloritlösungen überschüssiges Alkali, so sind sie sehr haltbar.

Der Überschuss an Alkali braucht nicht gross zu sein; schon ein Gehalt von  $2\frac{1}{4}$  Mol.  $\text{NaOH}$  an Stelle der theoretisch erforderlichen 2 Mol. bewirkte, dass die Hypochloritlösung noch nach einigen Wochen nur wenig verändert war. Dagegen sind Lösungen, welche nur die berechnete Menge Natronlauge enthalten, sehr unbeständig; in einer solchen Lösung war der Gehalt an activem Chlor von 5,4 g in 100 ccm schon nach einem Tag auf 0,35 g gefallen und nach 7 Tagen enthielt die Lösung überhaupt kein Hypochlorit mehr; es war vollständige Umsetzung zu Chlorat eingetreten. Empfehlenswerth ist ausser der Erhöhung der Alkalität der Lösung möglicher Abschluss des Lichtes, das stets, wenn auch nicht übertrieben stark, zersetzend auf Hypochloritlösungen wirkt.

Bei den Hypobromitlösungen liegen auch bezüglich der Beständigkeit die Verhältnisse viel ungünstiger. Hier wirkt auch ein Überschuss von Alkali nicht annähernd so conservirend wie beim Hypochlorit. Eine Lösung, welche an Stelle von 2 Mol. Natriumhydroxyd deren drei enthielt, hatte schon nach 3 Tagen merkliche Verluste an activem Brom erlitten und enthielt nach 19 Tagen weniger als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Hypobromits.

Kl.

**A. Gutbier. Untersuchungen über das Tellur.**

(Z. anorg. Chem. 32, 31.)

Zur Analyse käuflicher Tellurpräparate löst Verf. die Producte in möglichst wenig Königswasser, dampft die Lösung wiederholt mit Salzsäure ein, nimmt den Rückstand in Salzsäure auf und fällt bei  $70-80^{\circ}$  mit Schwefelwasserstoff. Der Tellur, Antimon, Kupfer und Wismuth enthaltende Niederschlag wird mit Kaliumsulfidlösung erwärmt, wobei Tellur und Antimon in Lösung gehen, und die Lösung zur Trennung der beiden Metalle entweder mit 20-proc. weinsäurehaltiger Salzsäure oder mit Hydrazinhydrat behandelt. Kupfer und Wismuth wurden in üblicher Weise getrennt und bestimmt, ebenso im Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag Eisen und Zink, in besonderen Proben Schwefel und Kieselsäure. Die ungarischen Tellurarten sind sämmtlich frei von Selen; sie enthalten neben wechselnden Mengen von Tellur als Hauptbeimengungen Kupfer und Antimon, geringere Mengen von Eisen und Wismuth und meist sehr geringe Mengen von Zink. Zuweilen ist ein Theil des Tellurs oxydirt, in Form von  $\text{TeO}_2$  vorhanden. Dieses Oxyd fand sich auch in einigen, als chemisch rein bezeichneten Handelsproducten.

Zur Gewinnung reinen Tellurs geht Verf. von der Tellursäure aus, welche er zunächst durch vorsichtiges, dann durch stärkeres Erhitzen in Tellurdioxyd verwandelt, das durch Erhitzen im lebhaften Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird. Das zunächst noch etwas Dioxyd enthaltende Metall wird durch mehrmaliges Umdestilliren im Wasserstoffstrom in chemisch reines Tellur verwandelt. Das so erhaltene Metall ist von zinnweisser Farbe und lässt sich leicht zu einem grauen metallglänzenden Pulver verreiben. Versuche, welche angestellt wurden, um die von Retgers aufgestellte, von Muthmann bestrittene Behauptung zu entscheiden, dass metallisches Tellur in Methylenjodid löslich sei, führten Verf. zu der Überzeugung,

das im Sinne der Retgers'schen Ansicht Methyljodid geringe Tellurmengen aufnimmt. Die Löslichkeit beruht aber jedenfalls auf einem chemischen Process, der durch die Zersetzlichkeit des Methyljodids bedingt ist und in der Aufnahme des hierbei abgeschiedenen Jods durch das Tellur seine Erklärung findet. — Im Gegensatz zu dem frisch gefällten Tellur, welches sich an der Luft sehr leicht zu Tellurdioxyd oxydirt, ist das im Wasserstoffstrom hergestellte Metall selbst in feingepulvertem Zustande vollkommen luftbeständig. In verdünnter Salpetersäure löst sich Tellur mit Leichtigkeit auf; aus dieser Lösung wird durch Wasser nur bei bestimmten Concentrationsverhältnissen tellurige Säure gefällt; die Gewinnung der letzteren gelingt besser durch vorsichtige Neutralisation der Lösung mit Ammoniumcarbonat; Tellursäure bildet sich beim Lösen des Tellurs in Salpetersäure nicht. — Die beim Lösen des Metalls in heisser concentrirter Schwefelsäure entstehende Rothfärbung verschwindet, wenn die Lösung längere Zeit zum Sieden erhitzt wird, wobei Schwefeldioxyd entweicht und eine weisse Krystallmasse abgeschieden wird. Diese Krystalle stellen nicht, wie bisher angenommen wurde, Tellurdioxyd dar, sondern ein schwefelsäurehaltiges Product der Formel  $2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$ , das zur Analyse mit Hülfe von Alkohol von anhaftender Schwefelsäure befreit werden konnte. Salzsäure und Wasser zersetzen es unter Spaltung in seine Componenten. *Kl.*

**A. Gutbier. Ueber colloïdales Tellur. (Z. anorgan. Chem. 32, 51.)**

Colloïdales Tellur wird erhalten, wenn 2–3 g krystallisirte Tellursäure in einem Liter Wasser aufgelöst, auf 40–50° erhitzt werden und die Lösung dann vorsichtig mit einer sehr stark verdünnten Lösung von Hydrazinhydrat versetzt wird. Man fährt mit dem Zusatz der Hydrazinlösung fort, bis die Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr ändert, und reinigt dann das erhaltene Colloid durch Dialyse.

Tellurcolloid existirt in einer braunen und einer blaugrauen Modification; zuweilen erhält man auch stahlblaue Lösungen, welche sich aber leicht zersetzen. Die Lösungen, die im auffallenden Licht blaubraune Fluorescenz zeigen, während sie im durchfallenden Licht klar erscheinen, lassen sich beliebig verdünnen, aber auch durch Einkochen concentriren. Zusatz von Elektrolyten, Schütteln mit Thierkohle und mit Schwerspath fällt das colloïdale Metall. Die verdünnte Lösung kann, ohne Zersetzung zu erleiden, durch Papierfilter filtrirt werden, während die durch Kochen concentrirten Flüssigkeiten während des Filtrirens oder kurz nachher coagulirt werden. *Kl.*

**A. Gutbier und F. Flury. Ueber die Verbindungen des Tellurs mit Jod. (Z. anorgan. Chem. 32, 108.)**

Von Tellurjodiden hat Berzelius ein Dijodid  $\text{TeJ}_2$ , ein Tetrajodid  $\text{TeJ}_4$  und ein Oxyjodid von nicht genau bestimmter Zusammensetzung beschrieben. Verf. haben von diesen Verbindungen nur das Tetrajodid erhalten können. Sie stellten dasselbe durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tellursäure dar, und zwar entweder mit ver-

dünnter Jodwasserstoffsäure, wobei die vom ausgeschiedenen Jod abgegosene Lösung nach längerem Stehen dunkle körnige Massen des Jodids absetzt, oder mit concentrirter (spec. Gew. 2,00), wobei das Tetrajodid sofort als arsengrauer schwerer Niederschlag abgeschieden wird.

Das Product stellt eine deutlich krystallinische Masse dar, welche durch kaltes Wasser nur wenig, durch heisses Wasser und Alkohol unter Bildung von Tellurdioxyd leichter zersetzbar ist. Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure zersetzen es leicht unter Abscheidung von Jod, concentrirte Cyankaliumlösung färbt die dunkle Verbindung rein weiss unter Entziehung von Jod, in Ammoniak und Ätzkalken ist das Jodid leicht löslich. Säuert man die alkalischen Lösungen an, so scheidet sich das gesammte Jod in freiem Zustand ab. Dies Verhalten wurde zur Analyse benutzt, indem die unter Vermeidung jeder Erwärmung vorsichtig angesäuerte Lösung des Jodids in Alkali mit Thiosulfat titrirt wurde. Eine zur Controle ausgeführte gewichtsanalytische Bestimmung, bei welcher in der in gleicher Weise zersetzten Lösung Tellur und Jod mit Silbernitrat zusammen gefällt und durch Ammoniak getrennt wurden, bestätigte die Richtigkeit der mit Thiosulfat erhaltenen Resultate. *Kl.*

**A. Stock und W. Doht. Ueber die Darstellung des Antimonwasserstoffes. (Berichte 35, 2270.)**

Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Antimonwasserstoffes durch Zerlegung von Antimonzinklegierungen mit verdünnten Säuren werden sehr schlechte Ausbeuten erhalten; bei systematisch durchgeführten Versuchen fanden Verf., dass die besten Resultate mit einer Legirung von 40 Proc. Antimon und 60 Proc. Zink gewonnen wurden, dass dieselbe aber beim Zersetzen mit 12-proc. Salzsäure ein Gasgemisch lieferte, welches nicht mehr als 0,71 Volumprocent Antimonwasserstoff enthielt, und dass aus 5 g der Legirung etwa 1,5 cg Antimonwasserstoff erhalten wird. Wendet man an Stelle der Salzsäure Weinsäure oder Phosphorsäure von gleichem Äquivalentgehalt an, so erhält man ungefähr gleiche Ausbeuten, schlechtere mit Brom- und Jodwasserstoffsäure, etwas bessere mit Schwefelsäure, doch steigt auch hier der Gehalt des entwickelten Gases an Antimonwasserstoff noch nicht bis zu einem Volumprocent.

Auch Antimonnatriumverbindungen geben nur schlechte Ausbeuten; dagegen steigen dieselben sehr erheblich bei der Verwendung von Antimoncalciumlegierungen, wenn dieselben in der Weise gewonnen werden, dass man ein inniges Gemenge von 40 g gepulvertem Antimon und 100 g sorgfältig entwässertem Chlorcalcium durch 100 g metallisches Natrium im Eisentiegel bei Rothgluth reducirt. Der Gehalt des bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure unter Abkühlung erhaltenen Gasgemisches steigt hier bis auf 16 Volumprocent. Zur Darstellung von reinem Antimonwasserstoff eignet sich die Legirung indess nicht, weil das entwickelte Gasgemisch mit Kohlensäure verunreinigt ist und die letztere sich nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Antimonwasserstoffes entfernen lässt.

Am geeignetsten zur Herstellung von reinem

Antimonwasserstoff haben sich Antimonmagnesiumlegierungen erwiesen, unter denen wieder ein 33 Proc. Antimon und 67 Proc. Magnesium enthaltendes Product die besten Ausbeuten lieferte. Das unter guter Abkühlung durch Salzsäure entwickelte Gasgemisch enthielt 10—14 Volumprocent, 5 g der Legierung entwickelten 1,06—1,21 g Antimonwasserstoff, entsprechend mehr als 70 Proc. der theoretischen Ausbeute. Das entwickelte Gasgemisch wird durch Waschen mit Wasser, Chlorkalcium und viel Phosphorperoxyd gereinigt und getrocknet und durch Erstarrenlassen mit Hilfe von flüssiger Luft vom Wasserstoff befreit.

Der Schmelzpunkt des reinen Antimonwasserstoffs liegt bei  $-88^{\circ}$ , der Siedepunkt bei  $-17^{\circ}$  (760 mm). Das feste Product schmilzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampft. In alkalifreien gut getrockneten Gefässen hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang unverändert, oberhalb  $150^{\circ}$  zersetzt es sich rasch. *Kl.*

#### F. Küssert. Ein Demonstrationsversuch über colloïdales Silber. (Berichte 85, 2815.)

Colloïde begünstigen im Allgemeinen die Bildung und die Haltbarkeit colloïdaler Metalllösungen. Die ebenfalls colloïdale Wasserglaslösung ist in dieser Hinsicht bisher nur in ihrem Verhalten der colloïdalen Goldlösung gegenüber untersucht worden; sie erhöht die Beständigkeit derselben nicht. Dagegen kann man mit Hilfe von Wasserglas leicht eine colloïdale Silberlösung erhalten, wenn man einige Cubikcentimeter des dicken farblosen Products mit so viel Formalin versetzt, dass die Lösung eben klar bleibt, und dann etwas Silbernitratlösung zugiebt. Dabei tritt zunächst eine gelbliche Trübung auf, welche rasch einer bei wenig Silbernitrat dunkelgrünen, bei mehr Silbernitrat einer gelbbraunen bis rothbraunen Färbung weicht. Die so erhaltene Lösung kann beliebig verdünnt werden und ist sehr beständig. Starke Salzsäure, Chlorkalium, Schwefelwasserstoff und Natronlauge zersetzen die concentrirten Lösungen leicht, verdünnte werden mit zunehmender Verdünnung beständiger. *Kl.*

#### G. P. Drossbach. Beitrag zur Chemie der Monazitbestandtheile. (Berichte 85, 2826.)

Den bei der Trennung von Yttrium und Erbium nach dem Auer'schen Verfahren erhaltenen basischen Nitraten kann man bedeutende Mengen von Yttrium durch Auskochen mit Salmiaklösung entziehen; auch Auslaugen mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Salzsäure hat die gleiche Wirkung. Zur Trennung eines Oxydgemenges, welches ca. 28 Proc. Erbiumoxyd enthielt, verfuhr Verf. unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse in folgender Weise: Die Oxyde wurden in der eben ausreichenden Menge Salzsäure gelöst und so lange weitere Mengen desselben Oxydgemisches in die Lösung eingetragen, bis die letztere keine Erbiumbanden mehr zeigte. Man dampft auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein und übergiesst nach einigen Stunden mit kochendem Wasser. Die Lösung ist nahezu erbiumfrei. Den Rückstand kocht man wiederholt mit Salmiaklösung aus. Die hierdurch erhaltene erbiumarme Yttriumlösung wird ein-

gedampft und mit etwas Ammoniak versetzt, wobei gallertartige Hydratklümpchen ausfallen, welche sich rasch emulgiren. Man erhält auf diese Weise 3 Fractionen, den nach dem Auskochen mit Salmiaklösung verbleibenden Rückstand, der nach der Umwandlung in Oxyd 74 Proc. Erbiumoxyd enthält, die durch Ammoniakfällung erhaltene Mittelfraction mit 49 Proc. Erbiumoxyd und die fast erbiumfreie Yttriumlösung, welche 94 Proc. Yttriumoxyd enthält.

Diese Methode eignet sich auch zur Spaltung des Didyms in seine Componenten, sofern es sich um die Gewinnung des Praseodyms handelt. Will man Neodym darstellen, so löst man das Didymcarbonat in Kaliumcarbonat. Diese Lösung scheidet beim allmählichen Verdünnen einen starken Niederschlag aus. Der in Lösung bleibende Antheil zeigt im Wesentlichen das Neodymspectrum, die Banden des Praseodyms treten ganz zurück. Zur weiteren Reinigung fractionirt man die Magnesiumdoppelnitrate, wodurch Verf. bereits nach 7 Krystallisationen ein fast ganz praseodymfrees Product erhielt. Die letztere Methode lässt sich auch zur Abtrennung des Neodyms aus solchen Fractionen benutzen, in denen es nur in geringen Mengen enthalten ist. Man löst zu diesem Zweck den grössten Theil des Doppelsalzes in der eben ausreichenden Menge heissem Wasser, kühlt die Lösung mit  $30-40^{\circ}$  warmem Wasser ab, spritzt auf die Oberfläche der Flüssigkeit etwas kaltes Wasser und giesst von den sich rasch abscheidenden Krystallen ab, sobald etwa  $\frac{1}{10}$  der Gesamtmenge krystallisirt ist. Die Mutterlauge lässt man wieder partiell krystallisiren, giesst die Lösung von den Krystallen ab und fährt in dieser Weise fort, bis man eine Anzahl (ca. 6) Krystallfractionen hat. Nun löst man die einzelnen Fractionen in der eben ausreichenden Menge siedendem Wasser, kühlt ab und regt die Krystallisation durch Einimpfen eines Krystals an. Die Lauge der Endfraction wird dann abgessogen, auf die letztere die Lauge der vorhergehenden Fraction gegossen u. s. w. Jetzt löst man die Krystalle in der aufgegossenen Lauge, bringt durch Abkühlen wieder zur Krystallisation und wiederholt diese Operationen, wobei man die sich ausscheidenden Endfractionen vereinigt. Die Mittelfractionen verschwinden hierbei sehr rasch. Neodym, Samarium, Erbium und farblose Erden reichern sich hierbei in den Mutterlauge an. Zur weiteren Trennung behandelt man dieselben mit Natriumbisulfat und wäscht den Niederschlag mit Natriumsulfatlösung. Der Niederschlag enthält Neodym, Samarium und ein farbloses Oxyd, die Lösung Erbium, Yttrium u. a. Im Niederschlag trennt man Neodym und Samarium, wie oben für Yttrium und Erbium angegeben. *Kl.*

#### C. Lobry de Bruyn. Unlösliche anorganische Körper in colloïdaler Lösung. (Berichte 35, 3079.)

Bei Gegenwart colloïdaler Substanzen, wie Gummi, Dextrin, Eiweiss, Gerbstoffe etc., treten eine Reihe von Fällungsreactionen nicht oder nur unvollständig ein, weil die anwesenden Colloïde die unter anderen Verhältnissen glatt entstehenden Niederschläge in colloïdaler Lösung halten. Verf. hat nun constatirt, dass auch Rohrzuckerlösungen

ähnliche Wirkungen ausüben können, allerdings nur bei hohen Concentrationen und weniger stark als die Lösungen von Colloiden. So bildet eine Mischung, welche man aus je 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>- und  $\frac{1}{10}$  N.-AgNO<sub>3</sub>-Lösung herstellt, welche man beide vorher mit je 10 ccm einer 65-proc. Zuckerlösung vermischt hatte, eine durchsichtige rothe Lösung, welche sich erst beim Stehen sehr langsam trübt; wendet man an Stelle der 65-proc. eine 50- bez. 25-proc. Zuckerlösung an, so tritt zwar schon beim Mischen eine sichtbare Trübung auf, dieselbe ist aber viel geringer als in einfach wässriger Lösung.

Ähnliche Unterschiede zeigen sich, wenn man Lösungen, welche Chlor- und Silberionen enthalten, bei Gegenwart concentrirter Zuckerlösungen vereinigt. Die Mischung bleibt auch hier längere Zeit durchsichtig und opalisirt nur wenig, erst nach längerem Stehen verliert die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit. — Ferner lässt sich deutlich beobachten, dass die Schwefelabscheidung aus angesäuerten Thiosulfatlösungen durch Zuckerlösung erheblich verzögert wird; bemerkenswerth ist, dass die durch ausgeschiedenen Schwefel getrühte Lösung bei Gegenwart von Zucker im durchfallenden Licht einen braunrothen Schimmer zeigt, statt des blauvioletten der einfach wässrigen Lösung, eine Thatsache, welche auf verschiedene Grösse der abgeschiedenen Schwefeltheile hindeutet.

Kl.

### Physiologische Chemie.

#### M. Jaffe. Antipyrilharnstoff, ein Stoffwechselproduct des Pyramidons. (Berichte 35, 2891.)

Wie Verf. früher mitgetheilt hat, erhält man beim Versetzen von Harn, welcher nach Verfütterung von Pyramidon gewonnen wurde, mit Salzsäure und Stehenlassen dieser Lösung an der Luft eine Abscheidung von Rubazonsäure in einer Menge von etwa 3 Proc. des verfütterten Pyramidons. Die von diesem Farbstoff filtrirte Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Zur Isolirung der die blauviolette Färbung bedingenden Substanz wurde das mit Natriumcarbonat schwach alkalisirte Filtrat zum Syrup eingedampft, noch warm mit dem vierfachen Volumen einer Mischung gleicher Theile von Alkohol und Äther übergossen, die Lösung nach mehrtägigem Stehen abgegossen und der Rückstand noch 2 mal in gleicher Weise extrahirt. Der letztere enthält eine noch nicht näher untersuchte, links drehende Glykuronsäure.

Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen einen krystallinischen Rückstand, den man in viel Wasser löst, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit Phosphorwolframsäure fällt. Der so erhaltene Niederschlag wird durch Baryumhydroxylösung zerlegt, im Filtrat vom Baryumniederschlag der Überschuss an Baryum durch Kohlensäure entfernt und die nun erhaltene Lösung im Vacuum concentrirt. Es hinterbleibt ein krystallinisch erstarrender Rückstand, der sich als Gemenge der gesuchten Substanz mit Kreatin erwies. Letzteres konnte aus der wässrigen Lösung des Rückstandes durch Aceton abgeschieden werden; das Umwandlungsproduct des Pyramidons bleibt in dem acetonwässrigen Filtrat und scheidet sich nach dem

Einengen in farblosen mikroskopischen Krystallen ab. Die Verbindung schmilzt bei 247—248°, wird durch Eisenchlorid violett, durch Millon's Reagens erst gelb, beim Erhitzen roth gefärbt und beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140—150° in Ammoniak, Kohlensäure und Amidoantipyrin zerlegt. Diese Eigenschaften sowie die Analyse erweisen das Product als identisch mit dem von Knorr dargestellten Antipyrilharnstoff. Kl.

#### E. Fischer. Ueber eine neue Aminosäure aus Leim. (Berichte 35, 2660.)

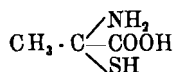
Verf. hat vor kurzer Zeit festgestellt, dass unter den Producten der hydrolytischen Spaltung der Proteinstoffe neben einfachen Aminosäuren auch Oxyderivate derselben vorkommen, so ist Serin aus Seidenfibrin und thierischem Harn gewonnen worden und ist sehr wahrscheinlich auch im Leim und Casein enthalten. Eine kohlenstoffreichere Oxyaminosäure der Formel C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N hat Verf. aus dem Leim in folgender Weise isolirt: Käufliche Gelatine wurde hydrolytisch gespalten, die Lösung eingedampft und in der vom Verf. früher angegebenen Weise auf die Ester der gewöhnlichen Aminosäuren verarbeitet. Die letzteren wurden durch Ausäthern entfernt, die zurückbleibende Masse mit Salzsäure übersättigt und durch wiederholtes Eindampfen und Behandeln mit alkoholischer Salzsäure die Salze abgeschieden; hierauf wurde der Rest der Aminosäuren durch nochmalige Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff verestert, durch Ausäthern der mit Pottasche versetzten Lösung extrahirt, die Salze von Neuem entfernt und die durch mehrmaliges Abdampfen nach Möglichkeit von Salzsäure befreite Lösung durch Schütteln mit Silbersulfat vollständig salzsäurefrei gewonnen. Nun wurde das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat so lange mit Phosphorwolframsäure versetzt, als noch Fällung eintrat, wozu bei Verwendung von 1 kg Gelatine 1100 g Säure nötig waren. Aus dem Filtrat von diesen Niederschlägen wurde die überschüssige Phosphorwolframsäure mit Barytwasser, der Überschuss des letzteren durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure entfernt. Die nun erhaltene Lösung giebt beim Eindampfen einen hellbraunen Syrup, der nach einigem Stehen Krystalle von obiger Zusammensetzung abscheidet.

Die neue Verbindung zersetzt sich gegen 270° und liefert bei stärkerem Erhitzen flüchtige Producte, welche einen Fichtenspahn röthen; beim Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxyd liefert sie ein blaues krystallinisches Kupfersalz. Die stark nach links drehende Säure hat sich als Oxy-pyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure dadurch erwiesen, dass es gelang, sie durch Reduction in  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure zu verwandeln. Diese Umwandlung vollzieht sich beim 5-stündigen Erhitzen von 1 g der Säure mit 0,25 g Phosphor und 6 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150°. Zur Isolirung des Reductionsproducts entfernt man die entstandene Phosphorsäure und den überschüssigen Jodwasserstoff mit Silbercarbonat, das Silber durch Schwefelwasserstoff, dampft die Lösung ein und befreit das Reactionsproduct vom Jod, welches es aufgenommen hat, durch Behandlung mit Natriumamalgam und verdünnter Schwe-

felsäure. Schliesslich übersättigt man mit Schwefelsäure, entfernt das Natriumsulfat durch Alkohol, die überschüssige Schwefelsäure und den Jodwasserstoff durch Bleioxyd, behandelt mit Schwefelwasserstoff und kocht das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Kupferoxyd. Die concentrirte blaue Lösung schied ein krystallinisches Kupfersalz ab, das sich durch Eigenschaften und Analyse mit  $\alpha$ -pyrrolidincarbonsaurem Kupfer identisch erwies. *Kl.*

C. Neuberg. Ueber Cystein. (Berichte 35, 3161.)

Külz und Baumann haben dem Cystein die Formel



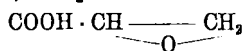
beigelegt, hauptsächlich, weil es beim Kochen mit Alkalien unter Schwefelwasserstoff- und Ammoniakabspaltung in Brenztraubensäure übergeht. Die Entstehung dieser Säure kann aber auch leicht aus den isomeren Formeln des Thioisoserins



und des Thioisoserins



die besonders durch den durch E. Fischer geführten Nachweis, dass Serin in physiologischen Stoffen weit verbreitet ist, an Wahrscheinlichkeit gewonnen haben. Beide Formeln können durch Austausch von  $\text{NH}_2$  und  $\text{SH}$  gegen Hydroxyl und Abspaltung von Wasser zu einer Verbindung  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$  bez.



führen, deren Übergang in Brenztraubensäure zahlreiche Analogiefälle aufweisen würde.

Um Anhaltspunkte für diese Voraussetzung zu finden, hat Verf. das Cystein mit Salpetersäure oxydirt in der Hoffnung, hierbei die dem Amino-mercaptan entsprechende Sulfosäure zu erhalten. Statt dieser entstand aber unter Entwicklung farbloser Gase (Stickstoff und Kohlendioxyd) eine stickstofffreie Verbindung, welche sich als Isäthionsäure erwies. Die Entstehung dieser Säure erklärt sich dadurch, dass zunächst die erwartete Oxydation der Hydrosulfidgruppe eingetreten ist, dass aber die hierbei als Reduktionsproduct der Salpetersäure auftretende salpetrige Säure sofort die Aminogruppe unter Stickstoffentwicklung gegen Hydroxyl ersetzt hat und sich zugleich Kohlendioxyd abspaltete. Die Reaction beweist, dass im Cystein, den Formeln des Isothioisoserins bez. Serins entsprechend, die Amino- und Hydrosulfidgruppe an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften müssen. Welche von beiden Formeln dem Cystein wirklich zukommt, ist zunächst nicht zu entscheiden, bei der Verbreitung des Serins dürfte aber die des Thioisoserins grössere Wahrscheinlichkeit besitzen. *Kl.*

H. Bondzynski und K. Panek. Ueber die Alloxyproteinsäure, einen normalen Harnbestandtheil. (Berichte 35, 2959.)

Ausser der von Bondzynski und Gottlieb aus dem Harn isolirten Oxyproteinsäure haben Verf. noch eine zweite, den Eiweissstoffen nahestehende Säure erhalten, welche sie Alloxyproteinsäure

nennen. Zur Gewinnung derselben wurden 20 L. Harn bis zur Ausfällung der Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd, dann mit Calciumhydroxyd versetzt, das überschüssige Erdalkali mit Kohlensäure gefällt und die Mischung zur dünnen Syrupconsistenz eingeeengt. Die filtrirte Lösung wird durch Krystallisation bei niedriger Temperatur möglichst vom Kochsalz befreit und wiederholt mit einem Gemisch von Alkohol und Äther extrahirt. Der nicht gelöste Antheil wird in 300—400 ccm Wasser gelöst, schwach angesäuert und mit Quecksilberacetat gefällt. Es fällt ein flockiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die vom Quecksilbersulfid filtrirte wässrige Lösung wird vom Schwefelwasserstoff befreit, mit überschüssigem Calciumhydroxyd behandelt, der Überschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt und die Kalksalze der Oxy- und Alloxyproteinsäure aus der concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt.

Behandelt man die Lösung dieser Kalksalze mit Bleiessig, so fällt ein flockiger Niederschlag, aus dem man die Alloxyproteinsäure in Form ihres Baryumsalzes erhalten kann, wenn man ihn durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die wie oben mit Baryt behandelte Säure mit Quecksilberacetat fällt, den Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt, von Neuem in das Barytsalz verwandelt und letzteres aus der concentrirten Lösung durch Alkohol fällt. Dieses Barytsalz ist in Wasser mit alkalischer Reaction leicht löslich, aber nicht zerfliesslich. Die freie Säure konnte bisher nicht erhalten werden, ihr Silbersalz entsteht, wenn die aus dem Barytsalz durch Behandeln mit der äquivalenten Menge Natriumsulfat erhaltene concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzt und der Niederschlag einige Mal mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen wurde. Das Silbersalz ist in Wasser nicht ganz leicht, in Alkohol wesentlich schwerer löslich, löst sich dagegen leicht in Ammoniak und Salpetersäure; am Licht färbt es sich allmählich braun.

Alloxyproteinsäure enthält Schwefel in organischer Bindung, steht also den Eiweissstoffen sehr nahe; doch unterscheidet sie sich von den letzteren dadurch, dass sie durch Phosphorwolframsäure, Tannin und Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung nicht gefällt wird. Von der Oxyproteinsäure ist sie besonders durch die Schwerlöslichkeit des Bleisalzes und das Ausbleiben der für Oxyproteinsäure charakteristischen Reaction unterschieden, die auf Zusatz von Sulfanilsäure, Natriumnitrit und Ammoniak eine scharlachrothe Färbung giebt.

Die Menge der täglich durch den Harn ausgeschiedenen Alloxyproteinsäure berechnen Verf. auf 1,29; an Oxyproteinsäure wird etwa das Dreifache ausgeschieden. — Die beiden Säuren sind diejenigen Bestandtheile des Harns, welche den sogenannten „neutralen Schwefel“ enthalten. *Kl.*

M. Bial. Ueber die antiseptische Function des H-Ions verdünnter Säuren. (Z physikal. Chem. 40, 513.)

Die Untersuchung der Giftwirkung toxischer Substanzen vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus hat eindeutige Resultate bisher nicht ergeben.

Zwar hat sich bei der Untersuchung der Quecksilbersalze eine directe Abhängigkeit ihrer Giftwirkung vom Dissociationsgrad nachweisen lassen, bei anderen giftigen Salzen wurde aber ein derartiger Zusammenhang nicht gefunden.

Um weitere Anhaltspunkte für diese Frage zu gewinnen, hat Verf. die Einwirkung verschiedener Säuren auf möglichst gleiche Mengen von Hefepilzen untersucht, welche in graduirten Röhren von gleichem Durchmesser und Volumen in 15-proc. Traubenzuckerlösung suspendirt waren. Es zeigte sich dabei, dass Mengen der stark dissociirten Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure bei einer Concentration, welche auf das Gesamtvolumen der Lösung bezogen einer 0,005—0,0066-fach normalen Säure entsprachen, die Gährthätigkeit der Hefe vollständig sistirten, und dass auch die ebenfalls stark dissociirte Trichloressigsäure bei nur wenig grösserer Concentration (0,0083 normal) die Gährung aufhebt. Oxalsäure, Ameisensäure und Phosphorsäure sistiren bei 0,012, 0,012 bez. mehr als 0,012-fach normaler, Essigsäure bei 0,041, Propionsäure bei 0,066 und Buttersäure bei 0,05-fach normaler Concentration. Verf. schliesst aus diesen Ergebnissen, dass die antiseptische Wirkung der Säuren gegen Hefepilze dem Grad der Dissociation, also der Anzahl der in der Lösung enthaltenen H-Ionen direct proportional ist. Eine Bestätigung seiner Ansicht findet er darin, dass der Zusatz eines Salzes der betreffenden Säure die antiseptischen Eigenschaften derselben in auffallender Weise beeinträchtigt. So producirt eine Ameisensäurelösung von 0,01 normaler Concentration (Traubenzucker- und Hefegehalt wie oben) innerhalb 15 Stunden für sich 17 ccm Kohlensäure, nach Zusatz einer einem 0,33-fach normalen Gehalt entsprechenden Menge von ameisen-saurem Natrium dagegen im gleichen Zeitraum 56 ccm; analog wurden von einer 0,016-fach normalen Oxalsäure, welche für sich die Gährthätigkeit völlig sistirte, nach Zusatz von oxalsurem Natrium in 0,1-fach normaler Menge 55 ccm Kohlensäure producirt. Es entspricht das der Thatsache, dass ein Zusatz gleichioniger Stoffe die Dissociation, hier also den Gehalt an H-Ionen herabdrückt. Die Verminderung der antiseptischen Kraft der Säuren durch Salze nimmt innerhalb gewisser Grenzen zu; steigert man die Salzconcentration aber über diese Grenzen hinaus, so steigt die antiseptische Kraft der Mischung wieder, um schliesslich ebenfalls zur völligen Sistirung der Gährung zu führen. Verf. führt das darauf zurück, dass stärker concentrirte Lösungen überhaupt antiseptisch wirken, wie ja bekanntlich Hefe auch in concentrirteren Lösungen ihres eigenen Nährstoffes, des Zuckers, nicht gedeiht.

Wendet man an Stelle der freien Salzsäure an Pepton gebundene an, so wird, der Ansicht Sjöqvist's entsprechend, nach der die Dissociation der Säure durch das Eiweiss vermindert wird, die antiseptische Wirkung stark verringert. Auch hier bewirkt ein mässiger Zusatz von salzsaurem Salz (Kochsalz) eine Erhöhung der Gährthätigkeit, welche bei weiterem Salzzusatz wieder bis zum Verschwinden herabgedrückt wird. *Kl.*

#### R. Chodat und A. Bach. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. (Berichte 35, 1275.)

Nach Engler und Bach verläuft die langsame Oxydation in der Weise, dass die zu oxydirende Substanz primär Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden addirt, welche später in verschiedener Weise zerfallen. Auch die in der lebenden Zelle vor sich gehenden Oxydationsprocesse sind als langsame Verbrennungen in diesem Sinne aufzufassen (vergl. auch Engler und Wöhler, diese Zeitschr. 1902, 86), und deshalb entstehen nach Verf. auch dort Peroxyde als primäre Producte.

Die Zersetzung dieser Peroxyde eventuell ihrer ersten Zersetzungsproducte durch Wasser, wobei Hydroperoxyd entstehen kann, erfolgt jedenfalls durch Vermittelung von Fermenten. O. Loew hat aus sämmtlichen von ihm untersuchten Organen eine von ihm Katalase genannte Diastase isolirt, welche die Fähigkeit besitzt, Hydroperoxyd katalytisch zu zersetzen. Er schliesst daraus, dass die Katalase die Function besitzt, das bei der Zersetzung der primären Oxydationsproducte entstehende Hydroperoxyd zu zersetzen, also den Schutz des Organismus vor dieser Verbindung zu übernehmen, welche er für ein starkes Protoplasmagift hält. Die letztere Annahme Loew's beruht auf einem Irrthum; Hydroperoxyd ist, in nicht zu concentrirter Lösung, kein Protoplasmagift. Verf. haben das nachgewiesen, indem sie Culturen von *Penicillium glaucum*, *Rhizopus nigricans* und *Sterigmatocystis nigra* mit wechselnden Mengen Hydroperoxyd behandelten, wobei sich ergab, dass geringere Mengen desselben Wachsthum und Vermehrung der Pilze nicht wesentlich beeinträchtigen und dass *Sterigmatocystis nigra* sogar bei Zusatz von mehr als 1 Proc. Hydroperoxyd gedeiht.

Die Möglichkeit, dass freies Hydroperoxyd in der lebenden Zelle auftreten kann, liegt also vor.

Über die Rolle der Peroxyde in der lebenden Zelle stellen die Verf. die folgende Hypothese auf: Die primär entstehenden Peroxyde werden in der Zelle in zweifacher Weise verworthen: als eigentliche Oxydationsmittel für schwer oxydirbare Bestandtheile der Zelle und als Überführer von chemischer Energie in Wärme. Als Vermittler des erstgenannten Verbrennungsprocesses dient vielleicht eine in der lebenden Zelle häufig vorkommende Diastase, die Peroxydase, die auch Hydroperoxyd activirt, z. B. in einem Gemenge von Hydroperoxyd und Guajactinctur Blaufärbung hervorruft, daher auch geeignet erscheint, die an sich schwach oxydirend wirkenden Peroxyde in ihrer Wirkung zu unterstützen. Dieser Process kann aber nicht in denselben Theilen der Zelle vor sich gehen, in denen die Katalase wirkt; denn die letztere wird unter dem gleichzeitigen Einfluss der Peroxyde und der Peroxydase zerstört. Man wird also annehmen müssen, dass in den empfindlicheren Theilen der Zelle die Katalase die Peroxyde bez. ihr primäres Zersetzungsproduct zerstört, während in den weniger empfindlichen Theilen die dort befindliche Peroxydase die Wirkung der Peroxyde verstärkt. *Kl.*

**A. Bach und R. Chodat. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.** (Berichte 35, 2466.)

Verf. vertreten die Ansicht, dass der von lebenden Organismen zur Verbrennung schwer oxydirbarer Stoffe gebrauchte Sauerstoff zunächst zur Bildung von Peroxyden verwendet wird, welche ihrerseits durch Wiederabspaltung des aufgenommenen Sauerstoffs in activer Form die unmittelbaren Veranlasser der Verbrennung darstellen. Als zur Bildung derartiger Peroxyde besonders geeignet sehen sie die als Oxydasen bezeichneten Fermente an.

Es gelang nun, die Bildung von Peroxyden in der lebenden Zelle in folgender Weise mit ziemlicher Sicherheit nachzuweisen. Frisch ausgepresster, stark oxydasehaltiger Saft von *Lathraea squamaria* wurde mit einem Luftstrom und gleichzeitig tropfenweise mit verdünntem Barytwasser behandelt. Dabei schied sich ein baryumhaltiger Niederschlag ab, welcher mit Säuren zersetzt die Titanschwefelsäurereaction des Hydroperoxydes nicht gab, aber Jodkaliumstärkepapiere intensiv bläute, also das Verhalten der acylierten Hydroperoxyde zeigte. In dieser Weise reagirte aber nur frischer Saft, in welchem durch die Bläuung von Guajactinctur Oxydasen nachgewiesen werden konnten; ältere Säfte, welche diese Fermente nicht mehr enthalten, geben auch nach längerer Behandlung mit Sauerstoff keine Jodstärke.

Es war daher anzunehmen, dass frische Pflanzen, in denen sich derartige Oxydationsprocesse kontinuierlich abspielen, ebenfalls Jodkaliumstärkepapiere bläuen würden. Der Versuch erwies die Richtigkeit dieser Voraussetzung, indem das Papier beim Berühren mit einem frisch abgeschnittenen Stengel von *Lathraea* tiefblau gefärbt wurde. Dabei konnte beobachtet werden, dass die oxydirenden Substanzen stets in denselben peripherischen Zellschichten enthalten sind.

Bemerkenswerth ist, dass auch in frischem Zustand nur solche Pflanzen die Jodstärkereaction geben, welche Guajactinctur bläuen, und die Intensität beider Reactionen im gleichen Verhältnis zu- und abnimmt. Die Reaction findet ferner nur bei Anwesenheit von ausreichender Säuremenge statt; enthält der Pflanzensaft letztere nicht, so tritt die Blaufärbung erst nach Bestreichen des Papiers mit Essigsäure auf. Ausgepresster Saft verliert die Fähigkeit zur Jodstärkereaction in allen Fällen schon nach wenigen Minuten.

Für die Beständigkeit der Peroxydasen spricht die Beobachtung, dass *Lathraeasaft*, welcher für sich Guajactinctur nicht mehr bläute, auf Zusatz einer Spur von Hydroperoxyd eine lebhaftere Blaufärbung hervorrief. Erst nach Aufkochen des Saftes bleibt diese Reaction aus. Die Peroxydase erscheint demnach beständiger als die Oxydase; gleichzeitig geht aus dem geschilderten Versuch hervor, dass die lebende Zelle peroxydbildende und peroxyderrigende Verbindungen enthält.

Schliesslich wurde noch durch Behandeln von Kartoffelnollenschnitten, aus denen der zerstörten Zellen entstammende Saft mit physiologischer Salzlösung extrahirt war, mit Jodkaliumlösung durch die im Innern der Zellen auftretende Blaufärbung erwiesen, dass es sich bei diesen Processen um

Functionen der lebenden Zelle, nicht um post-mortale Vorgänge handelt. *KL.*

**E. Buchner und A. Spitta. Zymasebildung in der Hefe.** (Berichte 35, 1703.)

Hefe wird häufig nach einer Reihe von Gährungen unbrauchbar; sie vergäht dann Bierwürze nicht mehr in normaler Weise. Diese Hefe kann nach dem Hayduck'schen Regenerirungsverfahren durch Umzüchten in gelüfteter stickstoffarmer Zuckerlösung bei 15° wieder gährkräftig erhalten werden. Als derartige Producte auf Zymase untersucht wurden, ergab sich, dass die regenerirten Hefen gährkräftigeren Presssaft lieferten als die nicht dem Hayduck'schen Verfahren ausgesetzten Hefen; es zeigte sich aber auch, dass ein im Augenblick der höchsten Gährthätigkeit auf Presssaft verarbeitetes Regenerirungsproduct einen Presssaft von relativ geringer Gährkraft lieferte. Diese Resultate waren aber insofern nicht ganz einwandfrei, als sie mit lebender Hefe vorgenommen waren und somit nicht ausschlossen, dass während der Verarbeitung bereits Änderungen im Zymasegehalt eingetreten waren, da von Delbrück, Lange und Anderen festgestellt ist, dass der Zymasegehalt in ruhender abgepresster Hefe wechselt, und zwar in der Wärme abnimmt, in der Kälte ansteigen kann. Es wurden deshalb die Versuche mit Hefe wiederholt, welche nach dem Verf. von Albert (vergl. d. Zeitachr. 1900, 989; 1901, 554) mit Alkohol-Äther abgetötet war; dieselben bestätigten aber die obigen Befunde.

Zur Erklärung der auffallenden Thatsache, dass die Hefe im Augenblick ihrer höchsten Wirksamkeit einen geringeren Zymasegehalt zeigt, nehmen Verf. an, dass eine secundäre Zerstörung derselben, wahrscheinlich durch ein proteolytisches Enzym erfolgt; denn die Production an Zymase selbst wird sehr wahrscheinlich trotz des Befundes im Augenblick der höchsten Gährwirkung die maximale sein. Zum Beweis für diese letztere Annahme wurde Hefe, welche zur Zeit der höchsten Gährthätigkeit entnommen war, in ausgewaschenem und abgepresstem Zustand bei niedriger Temperatur 2—3½ Stunden gelagert und bewies hierbei ihre Produktionsfähigkeit für Zymase dadurch, dass ihr Gehalt an letzterer innerhalb dieser kurzen Zeit um 35—64 Proc. stieg. Eine solche Anreicherung tritt weder bei nicht regenerirter Hefe, noch bei solcher ein, welche nach Überschreitung der maximalen Gährthätigkeit entnommen wurde. Daher ist als regenerirte Hefe nicht solche zu verstehen, welche die meiste fertige Zymase enthält, sondern solche, welche die grösste Produktionsfähigkeit für Zymase besitzt. *KL.*

**R. Albert, E. Buchner und R. Rapp. Herstellung von Dauerhefe mittels Aceton.** (Berichte 35, 2376.)

Beim langsamen Absterben von Organismen treten tiefgreifende Veränderungen an, welche bei raschem Abtöten vermieden werden können. So enthält in gewöhnlicher Weise abgestorbene Hefe keine Zymase mehr; dagegen erhält man bekanntlich ein gährkräftiges Product, wenn die Hefe durch Eintragen in ein Gemisch von Alkohol und Äther rasch abgetötet wird.



Bei der Herstellung von „Dauerhefe“ mittels Alkohol-Äther haben sich Schwierigkeiten ergeben. Gute Resultate werden nur erhalten, wenn der Alkohol, welcher deutlich schädliche Wirkungen auf die Zymase ausübt, durch Absaugen und Nachwaschen vollständig entfernt wird. Beim Suchen nach einem die Hefe ebenso rasch tötenden, aber der Zymase weniger schädlichen Mittel hat sich das Aceton als geeignetes Material erwiesen. Zur Herstellung einer brauchbaren Dauerhefe kann man demnach in folgender Weise verfahren:

500 g frisch ausgewaschene und durch starken Druck entwässerte Unterhefe werden, zum groben Pulver verrieben, auf einem Sieb in 3 Liter Aceton eingetaucht und durch Schütteln und Reiben durch die Maschen des Siebs gepresst. Nach 10 Minuten langem Verweilen in der Flüssigkeit wird das Aceton abgossen und die rückständige Hefe auf einer Nutsche trocken gesaugt. Hierauf wird die Masse aufs Neue einige Minuten lang mit Aceton behandelt, wieder abgesaugt, 3 Minuten lang mit Äther behandelt und der Äther durch Absaugen,

Ausbreiten der zum feinen Pulver verriebenen Masse auf Filtrirpapier und Trocknen bei 45° entfernt.

Die erhaltene Aceton-Dauerhefe stellt ein fast weisses, staubtrockenes Pulver dar, welches vollständig steril ist. Beim Aussäen in sterilisirte Bierwürzeagar trat in keinem Fall Gährwirkung ein, und nur in einer von 18 Proben war Schimmelbildung zu bemerken, ein Beweis, dass das Präparat nicht nur keine lebende Hefe mehr enthielt, sondern auch desinficirende Wirkungen ausübt.

Die Gährkraft der Acetonhefe leidet bei längerem Lagern, so dass quantitativ untersuchte Präparate nach 6 Monaten 10—19 Proc. ihrer ursprünglichen Wirkung eingebüsst hatten. Die Zuckervergärung setzt rascher und kräftiger ein als bei der Alkohol-Ätherhefe. Die maximale Wirkung war bei der ersten durchschnittlich in weniger als 72 Stunden erreicht, während die Alkohol-Ätherhefe den gleichen Effect erst in ca. 96 Stunden hervorbrachte. *KL.*

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Reactivirung von Platincontact im Schwefelsäureanhydridcontactprocess.** (No. 135 887. Vom 7. Februar 1902 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

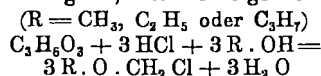
Es ist bekannt, dass das Arsen im Schwefelsäureanhydridcontactverfahren eines der stärksten Contactgifte bei der Verwendung von fein vertheiltem Platin als Contactmasse ist. Bisher war man nun gezwungen, den Contactapparat ausser Betrieb zu setzen, die Masse herauszunehmen und umzuarbeiten, indem man das Platin in Königswasser löste und in bekannter Weise regenerirte und von Neuem auf den Contactträger (Asbest u. s. w.) auftrug. Es ist nun im Wasserdampf in Verbindung mit SO<sub>2</sub> ein Mittel gefunden worden, die nicht flüchtigen Verbindungen des Arsens in leicht flüchtige überzuführen. Mischt man nämlich den in den heissen Contact eintretenden gereinigten Röstgasen Wasserdampf bei, so tritt folgende Erscheinung ein: Der Contact verliert in seiner Wirksamkeit zunächst noch mehr; aber mit dem aus dem Contact austretenden Gasgemisch von SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entweicht allmählich alles Arsen. Man setzt die Zumischung von Wasserdampf zu den Röstgasen so lange fort, bis sich im Condensat kein Arsen mehr nachweisen lässt. Lässt man dann wieder trockene Gase eintreten, so erholt sich der Contact wieder. Die Endgase zeigen steigende Mengen SO<sub>2</sub> und der Platincontact hat in kurzer Zeit seine volle frühere Wirksamkeit wiedererlangt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reactivirung von durch Arsen vergiftetem Platincontact im Schwefelsäureanhydridcontactprocess, dadurch gekennzeichnet, dass man den in den Contact einströmenden heissen Röstgasen so lange Wasser-

dampf beimischt, bis in den austretenden Reaktionsgasen Arsenverbindungen nicht mehr nachweisbar sind.

**Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther.** (No. 135 310. Vom 31. August 1901 ab. Dr. Edgar Wedekind in Tübingen.)

Gemäss dieser Erfindung sollen moleculare Mischungen von Trioxymethylen (Paraformaldehyd), Chlorwasserstoff und niederen Fettalkoholen mit oder ohne Hülfe eines Condensationsmittels (Chlorzink) in der Weise reagieren, dass nach folgender Gleichung:



Monochlormethylalkyläther gebildet werden. Die Bindung des bei der Umsetzung gleichzeitig gebildeten Wassers erfolgt entweder durch das Condensationsmittel oder durch einen Überschuss von Chlorwasserstoffgas. Das neue Verfahren ist besonders geeignet zur Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther, die unter 100° oder nur wenig über 100° siedend, da die Abwesenheit von Wasser in den Ausgangsmaterialien nicht nur einen wesentlich schnelleren Reaktionsverlauf bewirkt, als bei dem bislang üblichen Verfahren, sondern auch verhindert, dass schon gebildeter Chloräther wieder rückwärts gespalten wird. Die Monochlormethyläther mischen sich zwar an sich nicht mit Wasser, werden aber von letzterem — schon beim Schütteln in der Kälte — äusserst schnell zersetzt unter Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd; nebenher bilden sich Salzsäure und der betreffende Alkohol. Es ist daher die Anwendung der Chloräther für medicinische Zwecke in Aussicht genommen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Chlorwasserstoff gesättigten Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol auf