

viel siedendem Eisessig erhielt ich sie in gelben, grünlich fluorescierenden Kryställchen vom Schmp. 268—269°.

0.1914 g Subst.: 0.4840 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₆. Ber. C 69.21, H 4.43.

Gef. » 68.97, » 4.80.

391. Ernst Beckmann und Hans Lindner: Polarisations- und Spektral-Lampen mit Salzverstäubung.

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 1. September 1914).

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich, zuletzt gemeinsam mit Walter Weber²⁾, für die Polarisation Natriumlampen konstruiert, denen das Natrium in Form von Lösungsstaub als Hydroxyd oder Salz vermittels elektrolytischer Gasentwicklung zugeführt wird. Entweder durchsetzt man Leuchtgas-Luft-Gemisch in seiner Gesamtheit mit Lösungsstaub und läßt es im Bunsen-Brenner abbrennen, während die Flamme außen mit einer Luft- oder Sauerstoffzone umgeben ist, oder man verteilt den Lösungsstaub in dieser Zone und läßt ihn von außen an die Bunsen- oder Wasserstoff-Flamme herantreten.

Auf diese Weise ist es möglich, das färbende Material ohne wärmeableitende Unterlage in die Flamme einzuführen und je nach Anwendung von Leuchtgas oder Wasserstoff einerseits, von Luft oder Sauerstoff andererseits die Temperaturen und somit die Intensitäten der Flamme zu variieren.

Bekanntlich ist es für die Lage der Spektrallinien oder die Wellenlänge des Lichtes ohne Belang, wie hoch die Temperatur genommen wird. Bei höheren Temperaturen wird aber nicht nur die Intensität der Linien verstärkt, sondern neue Linien können in geringerer oder größerer Zahl auftreten.

Es erschien nicht ohne Interesse, zu untersuchen, welche Spektren von den heißen, sehr intensiv leuchtenden Flammen geliefert werden, welche man beim Brennen von Wasserstoff innerhalb salzbeladenen Sauerstoffs erhält.

Die folgende Tabelle gewährt einen Überblick über die Veränderung des Natrium-Spektrums mit der Temperatur.

¹⁾ Ph. Ch. 35, 655—660 [1900] und B. 45, 2523 [1912].

²⁾ Meinem hochgeschätzten Mitarbeiter sage ich nachträglich den verbindlichsten Dank, nachdem in der ersten Abhandlung der betreffende Schlußsatz versehentlich fortgefallen ist.

Bei Anwendung von Luft und Leuchtgas treten nur die gewöhnlichen Natriumlinien D_1 und D_2 auf. Ersatz der Luft durch Sauerstoff läßt drei neue Linien in Gelb und Grün hervortreten. Erzeugt man aber Knallgasflammen, so nimmt die Zahl der Linien weiter zu und zwar um so mehr, je größer die Flamme brennt und um so heißer sie ist. Aus den folgenden Tabellen, welchen Beobachtungen von H. Lindner zugrunde liegen, sieht man, daß das schließlich erhaltene Spektrum dem, bei Natrium hinzugefügten, Bogenspektrum nahe kommt, von diesem aber in der Linienzahl doch noch übertroffen wird.

Natrium-Spektrum, sichtbar im Spektroskop von Bunsen.

Beobachtet mit Natriumlampe bei Einführung von Salzstaub mittels Sauerstoffs in die äußere Zone der Wasserstoff-Flamme.

5% = 1.25-n. NaOH-Lös. aus NaOH Kahlbaum; Nickelelektroden; 1 Amp.

(+ bedeutet Auftreten von Linien.)

Farbe	Leuchtgas		Wasserstoff-Sauerstoff			Bogen-Spektrum ¹⁾ Kayser u. Runge zum Vergleich	
	Luft	Sauerstoff	kleine Flamme	mittlere Flamme	große Flamme	Wellenlänge λ	relative Intensität $i = (1-10)$
rot				+	+	6161.2	8
»				+	+	6154.6	8
gelb	+ D_1	+	+	+	+	5896.2	10
»	+ D_2	+	+	+	+	5890.2	10
»		+	+	+	+	5688.3	8
»		+	+	+	+	5682.9	6
»						5675.9	2
»						5670.4	2
grün			+ einf.	+ einf.	+ einf.	5153.7	6
»						5149.2	6
»		+ einf.	+	+	+	4983.5	6
»			+	+	+	4979.3	6
blau						4752.2	4
»						4748.4	4
»				+ einf.	+ einf.	4669.4	4
»						4645.2	4
indigo						4546.0	2
»						4542.8	2
»						4500.0	2
»					+ einf.	4494.3	2
»						bis	.
»						4390.7	1

¹⁾ Aus den Tabellen und Tafeln von J. M. Eder und E. Valenta, Wien 1890-98.

Als weitere Beispiele des Linienreichtums der mit Wasserstoff-Sauerstoff brennenden Polarisationslampe seien noch die Spektren des Kaliums, Lithiums und Magnesiums mitgeteilt.

K (5% KOH-Lösung) Nickel-Elektroden; 1 Amp.	Li (5% LiOH-Lös.) Nickel-Elektroden 1 Amp.	Mg (5% MgCl ₂ -Lösung) Platin-Elektroden; 1 Amp.
rot { 7696 7665 6939 6911 ca. 6455—6020 } breite Bande } (Na: D ₁ D ₂)	6708 6102 ¹⁾	rotes Band: { ca. 627. bis 6155 ⁴
gelb { 5832 5812 bis 5802 grün { 5783 5355 5344		grünes Band: ca. 551—551
grün { 5323 5100 bis 5097 4965 blau { 4950 mehrere schwache Linien } ca. 48.. bis 46.. }	4972 4602	5184 einfach 5173 } doppelt 5167 } ca. 5 Linien, schwächer nach blau 5000—496. 46.. sehr schwach
violett { 4047 4044		42.. einfach

Bei Leuchtgas Luft-Gemischen werden mit diesen Metallen nur die folgenden Linien erhalten²⁾:

K	Li	Mg
7698	6706	—
4044	6102	—

Bei dem Vergleich der Knallgasspektren mit den Bogenspektren wurde vielfach eine fragliche rote Linie erhalten, welche in dem Bogenspektrum des betreffenden Metalles fehlte. Später haben Versuche mit Otto Faust sichergestellt, daß dieses eine Lithiumlinie ($\lambda = 671$) war und auf einen Lithiumgehalt des Brennerkopfmateri- als zurückgeführt werden muß. Alles geprüfte Porzellan, Glas oder Quarzglas zeigte diese Lithiumlinie, während sie ausblieb, wenn der Brenner-

¹⁾ Nicht im Bogenspektrum, aber im Funkenspektrum, Eder und Valenta, a. a. O.

²⁾ Emil Baur, Spektroskopie und Kolorimetrie, Leipzig 1907.

kopf aus Platin oder Nickel bestand. Das Lithium kann hiernach als allgegenwärtig im Laboratorium bezeichnet werden.

Verwendung für Polarisation (Refraktion usw.) mit NaOH-Zerstäubung.

Zunächst erscheint es für Polarisationszwecke bedenklich, daß bei den intensiveren Natriumflammen außer den *D*-Linien eine Anzahl neuer Linien auftritt, welche eine Verfärbung der Flamme nach Grün hin zur Folge haben müssen. Diese Verfärbung ist aber so gering und die Intensität der *D*-Linien so überragend, daß im Halbschattenapparat von Laurent oder Lippich die Schärfe der Beobachtung nicht merkbar gestört wird. Eine Reinigung des Lichtes wäre ja aber, wie schon früher erwähnt, auch durch die übliche Einschaltung einer Lösung von Kaliumbichromat usw., eines sogenannten Strahlenfilters, leicht möglich.

Schutz des Brenners.

Beim Arbeiten mit der Knallgasflamme muß das Porzellan des Brennerrohres geschützt werden. Früher habe ich dafür Bedecken des Brenner-Endes mit Platinfolie oder Einsetzen einer Platin- oder Quarztülle empfohlen. Der Anwendung des Platins steht der hohe Preis im Wege, Quarz beginnt aber bei dauerndem Gebrauch in einigen Tagen krystallinisch zu werden und abzubröckeln. Zum Glück hat sich ergeben, daß eine Einsatztülle aus Rein-Nickel (Fig. 1) allen praktischen Anforderungen entspricht. Um Lötstellen zu vermeiden, wird der obere Rand autogen angeschweißt. Die Wandstärke beträgt beim Rohr 0.8 mm, beim oberen Rande 1.5 mm. Es sei übrigens bemerkt, daß nur bei Anwendung von Wasserstoff-Sauerstoff dieser Schutz nötig ist. Bei den gewöhnlichen Polarisationen klarer, ungefärbter Flüssigkeiten wird man aber fast immer mit Leuchtgas und Sauerstoff oder mit Leuchtgas und Luft auskommen. Nur in selteneren Fällen ist größte Intensität wünschenswert, weil dabei die empfindlichste Halbschatten-Einstellung des Polarisationsapparates möglich ist, oder weil getrübte bezw. gefärbte Lösungen vorliegen.

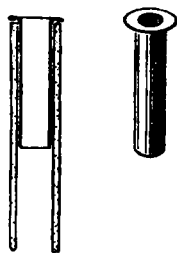


Fig. 1. Porzellanrohr des Brenners mit Nickeleinsatz. ($\frac{1}{2}$ wirkl. Größe.)

Versuche haben gezeigt, daß Erhöhung der Konzentration des am besten verwendeten Natriumhydroxyds über 5% hinaus bei der elektrolytischen Zerstäubung die Intensität relativ wenig vermehrt und auch die Anbringung eines reflektierenden Metallschirmes keinen großen Vorteil bringt.

Nach den hier gemachten Erfahrungen werden, wenn eine Natriumlampe für Knallgas zur Verfügung ist, gern unnötig hohe Intensitäten verwendet. Bei einem zu hellen Gesichtsfeld sind die Ableitungen aber weniger genau, wenn nicht vorher für die stärkere Beschattung durch Einstellen der Reguliervorrichtung des Polarisationsapparates gesorgt und der Nullpunkt neu bestimmt wird.

Auch wenn man statt Wasserstoff in der Knallgaslampe Leuchtgas verwendet, ist die Intensität noch viel größer als bei einer Bunsen-Flamme, in welcher trocknes Steinsalz verglüht wird.

Bei Benutzung von Leuchtgas kann das Brenner-Mischrohr, auch bei Anwendung von Sauerstoff, unten offen bleiben und bedarf auch oben nicht des Schutzes durch einen Nickeleinsatz.

Da Trübungen sich gewöhnlich durch Stehenlassen der Lösungen, am besten im horizontal liegenden Polarisationsrohr, bald zum Teil absetzen, Färbungen aber weniger störend sind, genügt es sogar meist, den sehr bequemen und übersichtlichen Apparat ¹⁾ für Zerstäubung unter dem Mischrohr zu verwenden (mit Schornstein, aber größtenteils ohne Blendschirm). Durch Zuleiten von Sauerstoff läßt sich die Helligkeit auch hier noch über diejenige der gewöhnlichen Natriumlampe steigern.

Die Intensität der gewöhnlichen Natriumlampe wird mit größter Bequemlichkeit auch durch den Monochromator der Firma W. Schmidt & Haensch erreicht. Dieser liefert Licht von beliebiger Wellenlänge, also auch von derjenigen des Natriumlichts für Polarisationszwecke, indem nach spektraler Zerlegung des Lichtes eines Nernst-Stiftes der Teil des Spektrums von gewünschter Wellenlänge herausgeschnitten wird.

Empfindlichkeit von Spektralbrennern mit elektrolytischer und chemischer Zerstäubung.

Für Polarisationszwecke, wo es sich darum handelt, mit der gleichen Flammenfärbung Serien von Versuchen anzustellen, habe ich, wie auch E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers ²⁾, der elektrolytischen Zerstäubung den Vorzug gegeben, für den Metall-Nachweis der qualitativen Analyse im chemischen Praktikum sind aber von mir ³⁾ Spektralbrenner empfohlen worden, bei denen die Gasentwicklung mit verkupferem Zink und Säure hervorgebracht wird.

¹⁾ B. 45, 2524 [1912].

²⁾ Zeitschr. für wissenschaft. Photographie usw. 5, 194 [1907].

³⁾ Ph. Ch. 57, 641 [1907]; Z. Ang. 20, 561 [1907].

Da Riesenfeld und Wohlers der Meinung sind, daß ihr Brenner eine größere Empfindlichkeit besitze, und ihre Zahlen mit meinen vergleichen, möchte ich diese Gelegenheit benutzen, darauf hinzuweisen, daß bei meinen Versuchen nicht die Absicht bestand, große Empfindlichkeit zu erreichen. Vielmehr wollte ich zeigen, daß in einem hellen Zimmer nur mit Benutzung eines schwarzen Pappschirmes als Hintergrund, also auf jedem Praktikantenplatz der Metall-Nachweis mit hinreichender Sicherheit erfolgen kann.

Bei meinen Versuchen wurden immer 5 ccm Lösung verwendet. Es ist aber klar, daß die chemische Zerstäubung mit viel weniger Flüssigkeit, ja nur einem Tropfen ausgeführt werden kann.

Hr. Dr. O. Liesche, welcher auf meine Bitte entsprechende Versuche mit je 1 ccm Lösung ausgeführt, aber ebenso wie früher im hellen Zimmer gegen einen schwarzen Hintergrund beobachtet hat, kam zu folgenden Ergebnissen:

In 1 ccm Lösung:

10 mg	Calcium,	sehr gut	erkennbar,
1 »	»	»	»
0.5 »	»	»	»
0.25 »	»	schwach,	aber deutlich erkennbar.

In 1 ccm Lösung:

10 mg	Strontium,	sehr gut	erkennbar,
1 »	»	»	»
0.5 »	»	»	»
0.25 »	»	schwach,	aber deutlich erkennbar.

In 1 ccm Lösung:

10 mg	Barium,	sehr gut	erkennbar,
5 »	»	schwach,	aber noch deutlich erkennbar.

Es liegt auf der Hand, daß beim Arbeiten im Dunkelzimmer die absolute Empfindlichkeit bei der chemischen Zerstäubung noch viel weiter getrieben werden kann.

Riesenfeld und Wohlers fanden für ihren Apparat in 2 ccm Lösung, ebenfalls bei nicht verdunkeltem Zimmer, folgende Nachweisbarkeitsgrenzen:

Calcium 0.4 mg; Strontium 1.2 mg; Barium 27 mg.

Die chemische Zerstäubung dürfte unter gleichen sonstigen Bedingungen nicht weniger genaue Resultate liefern als die elektrolytische.

Inzwischen hat übrigens E. H. Riesenfeld¹⁾ seinen Brenner auch für chemische Zerstäubung eingerichtet und sucht die höchste

¹⁾ Ch. Z. 37, 1372 [1913].

Empfindlichkeit beim Nachweis der alkalischen Erden sowie die Erkennung des Magnesiums durch Anwendung einer Vorrichtung zur Erzeugung von Bogenspektren ¹⁾ zu erreichen.

Statt der letzteren können auch die Spektren der oben beschriebenen Knallgasflamme verwendet werden.

392. Hans Fischer: Notiz über Lithofellinsäure.

[Aus dem Physiol. Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

Vor 2 Jahren erhielt ich unter der Bezeichnung »Rindergallensteine« walnuß- bis hühnerei-große Konkremente, die fast keinen Farbstoff enthielten, dagegen zum größten Teil aus organischer Substanz bestanden. Über die Herkunft der »Gallensteine« konnte ich von der liefernden Firma nur erfahren, daß es sich um »ausländische« Gallensteine handle.

Zufällig fand ich in Ann. d. Chem. **39**, 257 in einer Abhandlung von Goebel eine Abbildung solcher Konkremente. Goebel isolierte hieraus eine Gallensäure, die er Lithofellinsäure nannte. Er, wie die späteren Untersucher, zuletzt Jünger und Klages²⁾, hielten deshalb die Konkremente für Gallensteine. Dem ist aber nicht so. Die betreffenden Gebilde enthalten einen Kern, den Wöhler³⁾ schon beobachtet und für identisch in seiner Zusammensetzung mit der übrigen Masse des Steins gehalten hat.

Dieser Kern ist aber pflanzlichen Ursprungs. Hr. Geheimrat Radlkofer teilte mir hierüber mit: »Samen einer südamerikanischen Hülsenfrucht, wahrscheinlich Prosopys, die dort vielfach als Viehfutter Verwendung findet«. Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß es sich nicht um Gallensteine, sondern um Darmsteine handelt.

Ich habe nun die Lithofellinsäure nochmals analysiert und andre Zahlen erhalten, wie die bisherigen Beobachter. Die Lithofellinsäure besitzt nicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{36}O_4$, sondern $C_{24}H_{42}O_5$ (oder H_{41}), d. h. sie ist eine hydrierte Cholalsäure.

Offenbar erleidet die Cholalsäure im Darmtractus der betreffenden Tiere dasselbe Schicksal wie im menschlichen Darm das Bilirubin und Cholesterin, die durch Wasserstoffzufuhr in Mesobilirubinogen, bezw. Koprosterin umgewandelt werden. So nimmt auch die Cholalsäure Wasserstoff auf, ein Befund, der mit den Beobachtungen

¹⁾ E. H. Riesenfeld und G. Pfützer, B. **46**, 3140 [1913].

²⁾ B. **28**, 3045 [1895]; dort auch die Literatur. ³⁾ A. **41**, 131.