

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 10.

6. September.

## Apparate.

L. Holborn und F. Henning, *Vergleichung von Platinthermometern mit dem Stickstoff-, Wasserstoff- und Heliumthermometer und die Bestimmung einiger Fixpunkte zwischen 200 und 450°.* Der Vergleich der verschiedenen Gasthermometer ist bei den in der Überschrift genannten Temp. noch nicht mit der Genauigkeit durchgeführt worden, die durch die Anwendung des Platinwiderstandsthermometers ermöglicht wird. Die Vf. haben diese Lücke nach den schon mehrfach in der Reichsanstalt benutzten Methoden mit großer Sorgfalt ausgeführt und wie früher schon Wasserstoff- und Heliumthermometer völlig gleich gefunden. Die auf diese beiden Gasthermometer bezogenen Widerstandsthermometer wurden dann benutzt, um einige thermometrische Fixpunkte zu bestimmen. Auf diese Weise wurde gefunden:

	Kp.		E.
Naphthalin . . . . .	217,96°	Zinn . . . . .	231,83°
Benzophenon . . . . .	305,89°	Cadmium . . . . .	320,92°
Schwefel . . . . .	444,51°	Zink . . . . .	419,40°

Die Übereinstimmung mit älteren Präzisionsbestimmungen ist recht befriedigend. (Ann. der Physik [4] 35. 761—74. 22/5. [25/7.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Philip Blackman, *Ein verbesserter Trichter.* Der Konus des Trichters sitzt auf einem breiteren Zylinder, an den sich erst das enge Trichterrohr anschließt. Hierdurch wird erreicht, daß ein größerer Teil des Filters nicht an der Trichterwand anliegt; dies bewirkt beschleunigte Filtration und macht Faltenfilter überflüssig. (Chem. News 104. 30. 21/7.) FRANZ.

Philip Blackman, *Ein Trichterhalter.* Glasscheiben von verschiedenen Durchmessern mit konzentrischen Falten oder Wülsten tragen in der Mitte je ein zylindrisches Ansatzstück, das an beiden Enden konisch erweitert ist. Die fest liegenden Scheiben schützen das Filtrat vor Staub und Verdampfen und ermöglichen durch Umlegen die Einstellung des Trichters in zwei verschiedene Höhen. (Chem. News 104. 30—31. 21/7.) FRANZ.

Oswald Silberrad, *Ein verbesserter Soxhletkühler.* In den etwas verlängerten Soxhlet wird ein WALTERScher Kugelkühler eingehängt. Der App. wird von TOWNSON und MERCER hergestellt. (Chem. News 104. 54. 4/8.) FRANZ.

Liefmann, *Ein Pipettenständer.* Die Pipetten werden durch eine Klammer so festgehalten, daß ihr unteres Ende unberührt bleibt. Der Ständer eignet sich für serologische Arbeiten. (Zu beziehen bei F. u. M. LAUTENSCHLÄGER-Berlin.) (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 536. 9/8. [5/5.] Berlin. Bakteriolog. Abt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) PROSKAUER.

**Liefmann**, *Ein Wasserbad für serologische Zwecke*. Es besteht aus einem Glaskasten mit einem vernickelten Einsatzgestell für 80 Reagenröhrchen, die terrassenförmig darin angeordnet sind. Ferner ist eine Reguliervorrichtung für die Temp. vorhanden. Die Beheizung geschieht durch zwei Mikrobrenner. Man kann die sich abspielenden Rkk. in jedem einzelnen Gläschen verfolgen und z. B. die Schnelligkeit der Hämolyse vergleichen. Die Füllung des Wasserbades geschieht mit destilliertem W. (Der App. ist von F. u. M. LAUTENSCHLÄGER zu beziehen.) (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 537—38. 9/8. [5/5.] Berlin. Bakteriolog. Abt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) PROSKAUER.

**N. S. Borch**, *Ein neues Volumenometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Zement*. Der App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, gestattet im Gegensatz zu den bisher gebräuchlichen Volumenometern von SCHUMANN, BECK-SCHUMANN und SUCHIER-SCHUMANN ein müheloses Einfüllen des Zements und ist im Gegensatz zu denen von MEYER (Mulstatt) und ERDMENGER-MANN klein und erfordert keine Gestelle u. dgl. Zu einem Vers. werden nur 10 g Zement verwendet. Das Meßrohr ist durch einen seitlichen Tubus des Behälters, der zur Aufnahme des Petroleums und des Zements dient, mit dem Behälter in Verbindung gebracht; das Einfüllen des Zements geschieht durch den Hals des Behälters. Der Nullpunkt wird, nach dem Einfüllen des Zements und dem Einsetzen des auf den Hals passenden Glasstöpsels, im Behälterhals durch Einblasen von Luft wieder hergestellt; der Volumenzuwachs im Meßrohr gibt das Volumen des Zements an. Eine Tabelle gestattet, aus dem Volumen die D. des Zements unmittelbar zu ermitteln. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 2. 17—19. März. Kopenhagen. Lab. f. Zementunterss. d. Firma F. L. SMIDT & Co.) RÜHLE.

**A. Gawalowski**, *Meßrohr zur volumprozentischen Prüfung von Mischgasen, insbesondere Rauchgasen*. Vf. hat eine Gasbürette konstruiert, die bis knapp unter den Hahn in 100 cem geteilt ist; unten ist dieselbe verengt und dann glatt abgeschnitten und abgeschliffen. Mittels eines eigentümlich konstruierten Dreiwegehahns kann das Bürettenrohr mit dem Rauchgaskanal oder den beiden über dem Hahn befindlichen Eprouvetten in Verb. gebracht werden. Die Eprouvetten sind mit Hohlstöpseln verschlossen und mit Luftlochbohrungen versehen, senkrecht über dem Bohrloch befindet sich in dem Stöpsel eine Ausbauchung (Nase). Aus Abbildungen im Original ist die genaue Einrichtung der Apparatur zu ersehen. Die Absorptionsflüssigkeiten werden folgendermaßen hergestellt. 100 g KOH in 160 cem W. gibt die Vorratslauge. Die Schwachlauge für die CO<sub>2</sub>-Best. erhält man durch Verdünnen mit W. im Verhältnis 1:10. Die Lsg. ist gut verkorkt lange haltbar. Die Lsg. für die O-Best., die in kleineren Mengen hergestellt wird, wird durch Vermischen von 26 cem Vorratslauge mit 0,7 g Pyrogallussäure (in 3 cem W.) bereitet. 80 cem k. gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 80 cem stärkste NH<sub>3</sub>-Lsg. gemischt u. mit ca. 60 g Cu etwa 14 Tage bei luftdichtem Abschluß digeriert, bis die blaue Färbung verschwunden ist, geben die Lsg. für die CO-Best. Die Lsg. ist gut verkorkt, mit Stanniolkappe, an kühlem dunklem Ort aufzubewahren. Das Meßrohr ist von C. GLATZL zum Musterschutz angemeldet und wird von dem Institut für Laboratoriumsbedarf in Mährisch-Ostrau geliefert. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 435—39. 11/5. Raitz bei Brünn. Lab. u. Versuchsstation.) STEINHORST.

**G. A. Perley**, *Die Behandlung von sulfatisierten Akkumulatorzellen*. Wenn ein Bleiakkumulator sehr vernachlässigt wird, so überzieht sich die Oberfläche der Platten mit weißem PbSO<sub>4</sub>, während die Kapazität sinkt u. schließlich Null werden

kann. Um derartige kranke Zellen wieder herzustellen, empfiehlt Vf. normales Aufladen in einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg., die 200 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  per l enthält. An das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sind die gleichen Reinheitsforderungen zu stellen, wie an die Akkumulatorensäure. Eine sehr stark sulfatisierte Zelle kann in ungefähr 60 Stdn. wieder hergestellt werden. Die Kosten betragen bei einer 40 Amp./Stunden-Zelle nicht mehr als 42 Pfennige. Da die Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  der Zelle nicht schadet, so ist es nicht notwendig, die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. aus den Poren der Pb-Platten vollständig auszuwaschen. (Journ. of Physical Chem. 15. 489—507. Mai. CORNELL Univ.) MEYER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Andrew Norman Meldrum**, *Die Entwicklung der Atomtheorie*. VI. Die Aufnahme der DALTONSchen Theorie. VII. Die Rivalität zwischen WILLIAM HIGGINS und JOHN DALTON. (Chem. News 104. 37—39. 28/7. 49—51. 4/8.) FRANZ.

**J. E. Mills**, *Molekularattraktion*. IX. *Molekularattraktion und Gravitationsgesetz*. (VIII. Abhandl. vgl. Journ. of Physical. Chem. 13. 512; C. 1909. II. 2112.) Vf. sucht, das von ihm aufgefundene Gesetz:

$$\frac{L-E}{\sqrt[3]{d}-\sqrt[3]{D}} = \text{konst. oder: } \lambda = \mu'(\sqrt[3]{d}-\sqrt[3]{D}),$$

welches für normale, nicht assoziierte Fll. gilt, mit dem *Gravitationsgesetz* in Verbindung zu bringen. Er leitet es aus der Annahme ab, daß zwischen den Mole-

külen eine Kraft  $f = \frac{\mu \cdot m}{s^2}$  wirkt, wo  $\mu$  eine Konstante,  $s$  der Abstand zwischen zwei Molekeln vom Gewichte  $m$  ist. Das NEWTONSche Gesetz in seiner ursprünglichen Form kann auf Molekularkräfte nicht angewendet werden. Deshalb muß es modifiziert werden, und Vf. gibt ihm die Form:  $f = \frac{\mu \cdot m}{s^2}$ . Es wird also die

Gravitationskraft als eine definierte Eigenschaft der M. betrachtet und nicht mehr als eine Eigenschaft, die in unbestimmter Weise von dem Prod. der M. abhängt. Dann werden das Gravitationsgesetz und das Gesetz der molekularen Attraktion identisch. (Journ. of Physical Chem. 15. 417—62. Mai 1911. [17/9. 1910.] Camden S. C.) MEYER.

**J. D. Van der Waals jr.**, *Über die Erklärung der Naturgesetze auf statistisch-mechanischer Grundlage*. Auf Grund der Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeitsbetrachtung nur dann mit der kontinuierlichen Geltung des Entropieprinzips in Einklang gebracht werden kann, wenn ein ordnendes Prinzip angenommen wird. (Physikal. Ztschr. 12. 547—49. 1/4. [23/4.]) BYK.

**R. Kremann**, *Stöchiometrie*. Bericht über Fortschritte vom Dezember 1910 bis Juli 1911 (Allgemeines, gasförmiger Zustand, Dampfdichte, Siedepunkt, Dampfspannung binärer Gemische, Binnendruck, VAN DER WAALSSche Gleichung, Dichte, Molekularvolumen, Oberflächenenergie, Capillarerscheinungen, innere Reibung, Fluidität, krystallinischer Zustand, Krystallisationsgeschwindigkeit fl. Krystalle, osmotischer Druck und Diffusion, Kryoskopie, Mol.-Gew., Kompressibilität, Fließdrucke, magnetische Eigenschaften. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 4. 161—76. 1/8.) BLOCH.

**Geoffrey Martin**, *Über den Zusammenhang zwischen Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit und Dichte von Verbindungen und den in ihren Molekeln wirkenden chemischen Kräften*. Zu dem Vortrage von RICHARDS (S. 583) bemerkt Vf., daß er in seinem Buche: „Researches on the Affinities of the Elements“, 1905, gezeigt hat, wie Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit, Härte und Dichte einer Verb. durch die chemischen Kräfte bestimmt werden, mit denen die Atome in der Molekel aufeinander wirken. Es scheint daher zweifelhaft zu sein, ob die Annahme kompressibler Atome nach RICHARDS hinreichend begründet ist. (Chem. News 104. 29. 21/7.) FRANZ.

**Joh. Koenigsberger** und **W. J. Müller**, *Bemerkung zu einer Bestimmung des Molekulardurchmessers und über minimale optisch wirksame Schichtdicke*. Aus der Beobachtung (Physikal. Ztschr. 6. 847 u. 848), daß das Reflexionsvermögen eines Platinspiegels durch  $7,8 \cdot 10^{-4}$  mg Bleisuperoxyd pro qcm beeinflusst wird, folgt, da optisch festgestellt werden konnte, daß die Menge gleichförmig verteilt war, und ferner, daß die D. des  $PbO_2$  bei dieser Schichtdicke bereits die gewöhnliche 9,3 ist, als Maximalwert des Molekulardurchmessers dieser Substanz  $0,84 \mu\mu$ . Aus der inzwischen von anderen Forschern berechneten Anzahl der Moleküle im ccm Gas würde sich als Gewicht einer Schicht von Moleküldicke  $3,2 \cdot 10^{-4}$  mg pro qcm ergeben, also etwa die Hälfte. Die Abweichung ließe sich mit der Annahme erklären, daß das Bleisuperoxydmolekül im festen Zustande  $Pb_2O_4$  ist; jedenfalls folgt aber, daß schon eine Schicht von höchstens zwei Moleküldicken optisch wahrnehmbare Änderungen hervorruft, und daß das optische Verhalten von Oberflächen unter bestimmten Bedingungen schon durch die geringste chemische Änderung beeinflusst werden kann. (Physikal. Ztschr. 12. 606. 15/7. [22/5.]) BYK.

**Zd. H. Skraup** (†) und **E. Philippi**, *Über den capillaren Aufstieg von Aminen, Phenolen und aromatischen Oxyssäuren*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 1067; C. 1911. I. 451.) Schwache SS. liefern beim Aufsteigen in Filtrierpapierstreifen im allgemeinen höhere Steigwerte als starke, schwache Basen dagegen geringere als starke. Ein abnormales Verhalten zeigten Ammoniak u. Äthylamin, die beide viel größere Steighöhe hatten als die stärksten Alkalihydroxyde. Es wurde nun daraufhin das Verhalten einer größeren Zahl von *Aminen* geprüft; ferner wollten die Vf. feststellen, ob sich überhaupt bei den *Aminen* gewisse Regelmäßigkeiten ergäben, und ob ein Unterschied in den Steighöhen bei aliphatischen und aromatischen, bei Mono- und Diaminen und verschieden substituierten besteht. — Bei Ammoniak ergaben die Steigverss. ganz verschiedene Resultate, je nachdem im oben geschlossenen Rohr, um die Verdunstung möglichst zu verhindern, oder offen gearbeitet wurde, doch zeigte sich deutlich eine Abnahme der Steighöhe mit zunehmender Verdünnung. Hydroxylamin u. Hydrazin ergaben beträchtlich größere Steighöhen als die starken Alkalihydroxyde.

Bei den aliphatischen Monaminen scheint die Art der Substituenten von keinem oder nur geringem Einfluß auf die Steighöhe zu sein, denn Methyl-, Äthyl- und Amylamin gaben Werte, die bei sämtlichen entsprechenden Konzentrationen gut untereinander übereinstimmen. Dasselbe ergab sich bei den methyl-, äthyl- und propylsubstituierten quaternären Basen. Bezüglich des Einflusses der Zahl der Substituenten wurde gefunden, daß mono- u. disubstituierte Monamine völlig übereinstimmende Werte liefern, die wesentlich höher liegen als die der Alkalihydroxyde; die quaternären Basen steigen etwas weniger hoch als die mono- und disubstituierten Amine, die trisubstituierten Monamine verhalten sich dem  $NH_3$  analog; sie liefern ganz verschiedene Werte, je nachdem sie im Rohr oder offen untersucht werden. — Von aliphatischen Diaminen wurden Äthylendiamin, Hexamethyläthylendiammoniumhydroxyd und Tetramethyläthylendiamin untersucht, wobei als

Äquivalente bei der Darst. der Lsgg. die halben Molekulargewichte angewandt wurden. Es ergaben sich etwas niedrigere Steighöhen als bei den Monaminen. Tetramethyläthylendiamin zeigt ein den trisubstituierten Monaminen analoges Verhalten.

Bei den aromatischen Mono- und Diaminen sind die beobachteten Regelmäßigkeiten nicht so deutlich ausgeprägt wie bei den aliphatischen, es scheinen aber auch hier Monamine im allgemeinen höher zu steigen als Diamine; die Abnahme der Steighöhe mit wachsender Verd. erfolgt hier langsamer. Einen großen Einfluß übt die Stellung der Aminogruppen aus; bei den Toluidinen liefert die o-Verb. den höchsten Wert, während bei den Phenylendiaminen o- und m-Verb. ziemlich gut übereinstimmen und das p-Derivat auffallend niedere Steigwerte zeigt. — Zwischen einem freien Amin und seinem salzsauren Salz ist kein wesentlicher Unterschied in der Steighöhe zu beobachten, wenn man das Vordringen beider durch eine Farbenrk. auf die Base ermittelt; wendet man aber einen mit Azolitmin gefärbten Streifen an, so sieht man bei den Hydrochloriden eine rote, s. Zone, die wesentlich niedriger reicht, als das Vordringen des Salzes durch die Farbenrk. angezeigt wird. Die Höhe der s. Zone ist wesentlich größer als die Steighöhe von reiner Salzsäure.

Im Anschluß an die Unterss. über Amine wurde auch das Verhalten einiger Phenole und aromatischen Oxysäuren geprüft. Bei den *Phenolen* ist die Konz. von viel geringerem Einfluß auf die Steighöhe als bei den Aminen. Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon steigen ungefähr gleich hoch, Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin liefern niedrigere Werte; von den letzteren steigt das Resorcin noch am höchsten. Der äußerst langsame Abfall der Steighöhen mit zunehmender Verd. ist bei allen untersuchten Phenolen sehr deutlich ausgeprägt. — Die aromatischen *Oxysäuren* zeigen auf Azolitminpapier und weißem Papier (mit Farbenrk.) ein gänzlich verschiedenes Verhalten. Die Farbenrk. zeigt bei den meisten Oxysäuren ein Vordringen der S. bis fast ganz hinauf an, wobei allerdings in manchen Fällen eine obere, schwächere, und eine untere, stärkere Zone zu beobachten ist; beim Azolitminpapier reicht die s. Zone viel weniger hoch und entspricht ungefähr der stärkeren Zone der Farbenrk. Die Ursache dieser Erscheinung ist der Aschengehalt des Papiers; die Asche wird durch die aufsteigende S. neutralisiert, u. das entstandene Salz zeigt die abnorm große Steighöhe. Steigverss. mit Salicylsäure in nahezu aschefreiem Papier ergaben, daß hier die s. Zone und die Farbenrk. gleichweit reichen. Die Steighöhen von Natriumsalicylat stimmen vollständig mit denen der oberen Zone in aschehaltigem Papier überein.

*Tetramethyl- u. Tetraäthylammoniumhydroxyd* werden aus ihren Chloriden durch feuchtes Silberoxyd nur sehr träge in Freiheit gesetzt. — *Hexamethyläthylendiammoniumhydroxyd* entsteht nach SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3073) nicht in befriedigender Ausbeute; besser erhält man es durch Methylierung von Äthylendiamin mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . —  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_6\text{J}_2$ , Nadeln, sl. in W.; zers. sich von  $250^\circ$  ab, ohne zu schm. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , aus der h., salzsauren Lsg. mit  $\text{PtCl}_4$ . — *Tetramethyläthylendiamin* wird durch Dest. der hexamethylierten Base erhalten.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , orangefarbene Tafeln (aus der konz. Lsg. in  $\text{HCl}$ ), ll. in verd.  $\text{HCl}$ . (Monatshefte f. Chemie 32. 353—72. 6/6. [2/3.\*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Georges Baume, *Beitrag zum quantitativen Studium von Gasmischungen. Schmelzkurven von gasförmigen Systemen*. Um die Schmelzkurven von Gasgemischen bei tiefen Temp. zu bestimmen, wird ein besonderer App. konstruiert, der die Zus. des Gemisches aus den beiden Komponenten sehr genau zu bestimmen erlaubt und eingehend beschrieben wird. Die Temperaturbest. ist bis auf  $0,25^\circ$  genau. Der App. läßt sich mit einigen Änderungen auch zur Best. der Schmelzkurven von fl.

gasförmigen Systemen verwenden. Neben den Schmelzpunkten können auch die Dampfdrucke der Mischungen bestimmt werden. Der App. wird zur Best. der *Schmelzkurve des Systems Methyläther-Chlorwasserstoff* verwendet (vgl. BAUME und PAMFIL, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1095; C. 1911. I. 1803). Sie besitzt zwei Maxima bei  $-97,1^{\circ}$  u.  $-102,8^{\circ}$ , die den Verb.  $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{HCl}$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot 4\text{HCl}$  entsprechen. (Journ. de Chim. physique 9. 245—89. 20/5. 1911. [Sept. 1910.] Lab. für theoret. Chem. Univ. Genf.) MEYER.

A. Leduc, *Innerer Druck in Gasen; Zustandsgleichungen und das Gesetz der molekularen Anziehungen*. (Vgl. S. 508.) Bei sehr kleinen Drucken ist der innere Druck  $\pi$  eines Gases umgekehrt proportional dem Quadrate der spezifischen Volumina. Es wird die Abhängigkeit von  $\pi$  von der Temp. untersucht, indem in die Gleichung  $\pi = T \cdot \frac{dp}{dT} - p$  für  $\frac{dp}{dT}$  ein komplizierter Ausdruck eingeführt wird. Die Auswertung eines Beispiels ergibt, daß  $\pi$  sich mit steigenden Temp. verringert. Daher muß die VAN DER WAALSSche Formel, welche  $\pi$  als unabhängig von der Temperatur betrachtet, aufgegeben werden. Ebenso wenig genügen die Zustandsgleichungen von CLAUSIUS u. SARBAU. Um den inneren Druck zu erklären, wird folgendes Gesetz aufgestellt. Bei korrespondierenden Temp. und bei Gasen von gleicher molekularer Beschaffenheit ist die Anziehung zwischen zwei Molekülen eines Gases proportional dem Quadrate ihrer Masse und umgekehrt proportional der vierten Potenz ihrer Entfernung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 179—82. [17/7.\*]) MEYER.

A. Joffé, *Über das magnetische Feld der Kathodenstrahlen*. (Ann. der Physik [4] 34. 1026—32. — C. 1911. I. 956.) V. ZAWIDZKI.

Erich Stenger, *Die Gradation von Bromsilbergelatineschichten im Ultraviolett*. Entgegen der Behauptung von EDER, daß jede photographische Platte eine besondere charakteristische Schwärzungskurve für die einzelnen Strahlen verschiedener Wellenlänge habe, hat der Vf. für das Wellenlängengebiet von  $375 \mu\mu$  bis über  $600 \mu\mu$  hinaus und LEIMBACH für das Gebiet zwischen  $415 \mu\mu$  und  $700 \mu\mu$  schon früher gezeigt, daß die Gradation von der Wellenlänge unabhängig ist. Jetzt wird dies auch für ultraviolettes Licht nachgewiesen; die mittels des MARTENSschen Polarisationsphotometers gemessenen Schwärzungen der einzelnen Sensitometerfelder ergeben für Belichtungen im Verhältnis 480:120:1 durch Strahlen im Gebiete von etwa 300 bis  $385 \mu\mu$  (gefiltert durch gleiche Teile Nitrosodimethylanilin 1:5000, Rhodulinviolett 1:5000 unter Zusatz von Äthylviolett zwischen Quarzscheiben), im Gebiete von etwa D nach längeren Wellen (gefiltert durch gleiche Teile Eosin 1:2000, Uranin 1:2000, Tartrazin 1:1000) und durch weißes Licht parallele Kurven. (Physikal. Ztschr. 12. 580—82. 15/6. [9/5.] Photochem. Lab. der Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.) BYK.

A. Einstein, *Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern*. Die Theorie der spezifischen Wärmen des Vf. sind durch die Unterss. von NERNST und seinen Schülern zwar qualitativ, aber nicht quantitativ bestätigt worden. Die vorliegende Abhandlung ergänzt die ursprüngliche Theorie durch die Annahme, daß die Schwingungen der Atome relativ stark gedämpft sind. Hierdurch erhält die empirische Formel von NERNST und LINDEMANN (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 494; C. 1911. I. 1732) ihre theoretische Begründung.

Der zweite Teil der Abhandlung gibt eine angenäherte Ableitung der Formeln, die der Vf. einerseits und LINDEMANN andererseits zur Berechnung der Eigen-

frequenzen aufgestellt haben, durch sogenannte „Dimensionsbetrachtungen“. Zum Schluß wird die Wärmeleitfähigkeit nichtmetallischer Körper theoretisch behandelt. Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Ann. der Physik [4] **35**. 679 bis 694. 4/5. [25/7.] Prag.) SACKUR.

**R. Marcelin**, *Mechanik der irreversiblen Erscheinungen vom Standpunkte der Thermodynamik*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 1052; C. **1911**. I. 367.) Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik reichen nicht aus, um über die *Geschwindigkeit der Änderungen in physikalisch-chemischen Systemen* etwas auszusagen. Um die Energetik mit der Geschwindigkeit der Krystallisation, der Umwandlung polymorpher Substanzen, der Verdampfung, der Auflösung u. der chemischen Rkk. in homogenen Systemen in Zusammenhang zu bringen, wird die qualitative Regel aufgestellt, daß diese Geschwindigkeiten bei konstanter Temp. um so größer sind, je größer die Änderungen der freien Energie hierbei sind. Quantitativ läßt sich die Geschwindigkeit  $\frac{dN}{dt}$  darstellen als die Differenz zweier Funktionen von zwei entgegengerichteten Kraftäußerungen der freien Energie  $A_1$  u.  $A_2$ . Vf. stellt die Geschwindigkeit schließlich in der Form einer Differenz von Exponentialausdrücken dar:  $\frac{dN}{dt} = M \left[ e^{\frac{1}{RT} \frac{dA_1}{dN}} - e^{\frac{1}{RT} \frac{dA_2}{dN}} \right]$ , wo  $M$  eine von der Temp. und der Natur des Stoffes abhängige Konstante ist. Aus dieser Gleichung entwickelt Verfasser dann durch Einführung der entsprechenden Ausdrücke für  $\frac{dA}{dN}$  die verschiedenen Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen u. homogenen Systemen. (Journ. de Chim. physique **9**. 399—415. 20/5.) MEYER.

**C. T. Heycock**, *Messung hoher Temperaturen*. Kritische Besprechung der in neuerer Zeit hierfür gebräuchlichen Verff.; sie bestehen in der Messung 1. der Veränderung des elektrischen Widerstandes eines Metalldrahtes (gewöhnlich Pt), die bei Temperaturwechsel eintritt, 2. der Veränderung der EMK. zweier sich berührender Metalle, die bei Temperaturwechsel eintritt, und 3. der von einer erhitzten Oberfläche ausgehenden Wärmestrahlung. Die auf der Messung der Strahlung beruhenden Pyrometer (wie das FÉRYsche Pyrometer) gewähren den bedeutenden Vorteil, daß der Vers. außerhalb der zu messenden Wärmequelle vorgenommen werden kann. (Journ. Soc. Chem. Ind. **30**. 724—27. 30/6. [3/4.\*]) RÜHLE.

**Percy Waentig und Otto Steche**, *Über die fermentative Hydroperoxydzersetzung*. I. Mitteilung. Vf. führten ihre *Verss. mit Blutkatalase* (Hämase) hauptsächlich in Hinblick auf die Frage aus, in welcher Weise durch die regulierbaren Bedingungen der Reaktionsverlauf der fermentativen Hydroperoxydzers. beeinflußt wird. Die Darst. des Fermentes geschah nach SENTER (Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 673; C. **1905**. I. 1684). Die Messungen des Reaktionsverlaufes wurden durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  ausgeführt. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind folgende: Der monomolekulare Reaktionsverlauf scheint insofern für die Hydroperoxydzers. praktisch nicht als charakteristisch, als es nicht in jedem Falle gelingt durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen, welche bisher als wesentlich angesehen wurden, einen solchen Verlauf zu garantieren. Vor allem fällt das Optimum der Wrkg. einer Fermentlsg. nicht mit der größten Annäherung an eine Rk. erster Ordnung zusammen. Immerhin besteht unter bestimmten Bedingungen eine annähernde Proportionalität zwischen Fermentkonzentrationen und den aus den in der ersten Phase der Rk. stattfindenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abnahmen nach der Gleichung für eine Rk.

erster Ordnung berechneten Werten der Konstanten. — Die Reinheit der Fermentlösung scheint eine sehr geringe Bedeutung für die Art des Ablaufs der  $H_2O_2$ -Zers. zu haben. Doch tritt mit verschiedenem Reinheitsgrade eine Zunahme der Empfindlichkeit des Fermentes gegenüber irgend welchen Schädigungen auf.

$H_2O_2$  übt, wie schon SENTER (l. c.) beobachtete, eine schädliche Wrkg. auf das Ferment in Hämaselsgg. aus, was sich bei  $0^\circ$  schon in ca.  $\frac{1}{80}$ -n.  $H_2O_2$ -Lsg. bemerkbar macht. — Die Höhe der zugesetzten Fermentmenge ist in gewissen Grenzen ohne Wrkg. auf den Verlauf der Rk. — Stark beeinflusst wird Geschwindigkeit u. Verlauf der Rk. durch den Neutralitätsgrad des Reaktionsgemisches. Bei  $0^\circ$  verläuft die Rk. am schnellsten etwa beim Neutralitätspunkt von reinem destillierten W., sodaß schon der  $CO_2$ -Gehalt von W. oder ein Alkalizusatz bis zum Farbenumschlag des Phenolphthaleins die Geschwindigkeit der Rk. vermindert. Bei höheren Temp. ist das Optimum mehr nach Gebieten höherer H-Ionenkonzentrationen verschoben, so daß hier die Entfernung von  $CO_2$  aus dest. W. eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Steigert man den Zusatz von S. bei  $0^\circ$ , so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit zuerst sehr schnell, später langsam, ohne daß das Ferment aber dauernd geschädigt wird. Auch Sättigung des Reaktionsgemisches mit  $CO_2$  bei  $0^\circ$  bedingt einen sehr starken Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei  $30^\circ$  ist die Wirkung der Säure viel schwächer, dagegen tritt schließlich eine Zerstörung des Fermentes durch die S. bei dieser Temp. ein. Steigert man bei  $0^\circ$  den Alkalizusatz, so sinkt die Geschwindigkeit der Rk. ebenfalls weiter. Gleichzeitig wird der Verlauf der Rk. beeinflusst u. die Ursache hierfür ist eine wenigstens zum Teil nicht umkehrbare Zerstörung des Fermentes. Bei  $30^\circ$  sind diese Wrkng. noch stärker.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch dann, wenn durch niedrige  $H_2O_2$ -Konzentration eine Oxydation des Fermentes in der Lsg. vermieden wird, auffallend gering, aber nicht für alle Fermentlsgg. völlig gleich. Infolge der Verschiedenheit der Lage des Reaktionsoptimum hinsichtlich des Neutralitätsgrades der Reaktionsflüssigkeit verschwindet der Einfluß der Temp. in Gemischen, die bis zum Farbenumschlag des Phenolphthaleins neutralisiert sind, fast vollständig, ja es treten Fälle ein, in denen, ohne daß eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes bemerkbar wäre, Temperaturerhöhung zu einer Reaktionsverzögerung führt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 226—304. 9/6. [21/4.] Leipzig. Lab. für angewandte Chemie.)

KEMPE.

## Anorganische Chemie.

H. Kayser, *Zur Spektroskopie des Sauerstoffs*. In dieser neuen Erwiderung gegen W. STEUBING und I. STARK (Ann. der Physik [4] 34. 1003 u. 1011; C. 1911. I. 1786) wird den Gegnern mangelnde Kenntnis des Beobachtungsmaterials und mangelhafte Bekanntschaft mit den Eigenschaften der Bandenspektren vorgeworfen; die Berufung auf LIVEING und DEWAR über die Zugehörigkeit des beobachteten Spektrums zum Sauerstoff sei nur scheinbar berechtigt — infolge der Unvollständigkeit des Zitats, tatsächlich hätten jene Forscher aus ihren Verss. geschlossen, daß zur Herst. des fraglichen Spektrums O und H notwendig sei. (Ann. der Physik [4] 35. 608—12. [17/5.]

BYK.

A. Smits und S. Postma, *Über die Verbindungen von Ammoniak und Wasser*. (Erste Mitteilung.) (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 250—53. 7/7. [25/4.] — C. 1910. I. 1217.)

BUSCH.

**F. Ageno und E. Barzetti**, *Über das kolloidale Bor*. Vf. erhielten kolloidales Bor nach einem im Prinzip dem von DAVY 1809 angegebenen ähnlichen Verf. Eine innige Mischung von 3 Tln. Borsäureanhydrid und 1 Tl. Magnesiummetallpulver wurden in einem widerstandsfähigen irdenen Tiegel in einem Gasofen zunächst zur Rot- und dann zur Weißglut erhitzt. Die geschm. M., bestehend aus einem Gemisch von amorphem Bor, Magnesiumborat und -borür, Magnesiumoxyd und Borsäureanhydrid, wurde zerpulvert, in der Wärme mit viel überschüssigem, mit HCl angesäuertem W. behandelt und nach dem Dekantieren mit konz. HCl gekocht. Man nimmt mit destilliertem W. auf; nach 5–6 Dekantierungen geht das Bor in Lsg. Die so gewonnenen, ziemlich konz., braunroten Lsgg. sind verhältnismäßig beständig und monatelang haltbar. Sie zeigen das TYNDALLsche Phänomen;  $H_2O_2$  wird von kolloidalem Bor zers., aber gleichzeitig tritt Oxydation zu Borsäure ein. Kolloidales Bor ist elektrisch negativ. Spuren von Elektrolyten genügen, um das kolloidale Bor aus den Lsgg. bald völlig auszufällen. (Gazz. chim. ital. 41. I. 415–16. 27/6. 1911. [Nov. 1909.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

**P. Lebedew**, *Schmelzversuche an einigen Bisilicaten*. Vf. hatte die Schmelzen folgender binärer Systeme von Metasilicaten:  $CaSiO_3 + CaS$ ,  $MgSiO_3 + MnSiO_3$ ,  $CaSiO_3 + BaSiO_3$  und  $BaSiO_3 + MnSiO_3$  einer thermometrischen u. mkr. Unters. unterworfen. Die Schmelzverss. wurden in elektrischen Kryptolöfen in Morgankohlentiegeln ausgeführt; die Abkühlungskurven mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURBAKOW aufgenommen und die Dünnschliffe der betreffenden Schmelzen im durchfallenden Lichte optisch untersucht.

Das System  $CaSiO_3 + CaS$  hat außer der theoretischen auch eine gewisse praktische Bedeutung, da in der Natur gewisse Minerale vorkommen, die zugleich Silicate und Sulfide enthalten, wie z. B. Helvin, Danalit, Nosean, die basisehen Schlacken der Hochöfen u. a. Wegen großer experimenteller Schwierigkeiten konnte Vf. das Erstarrungsdiagramm dieses Systems nur in dem Konzentrationsintervall von 0–50% CaS feststellen. In diesem Intervall wiesen die Abkühlungskurven aller Schmelzen je drei Haltepunkte auf, von denen der erste dem Anfangspunkt, der zweite dem Endpunkt der Erstarrung und der dritte dem des Zerfalls der gebildeten festen Lsg. entsprach. Demnach bilden beide Salze eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, die aber im festen Zustande (bei 1200–1300°) in ihre Komponenten zerfallen. Der F. des reinen Wollastonits ( $CaSiO_3$ ) liegt bei 1512°.

Das System  $MgSiO_3 + MnSiO_3$  stellte insofern ein größeres theoretisches Interesse dar, als beide Metasilicate, wegen verschiedener kristallographischer Formen, bis jetzt nicht in eine isomorphe Gruppe eingeordnet wurden. Das Erstarrungsdiagramm dieses Systems erwies sich als bestehend aus einer einzigen Kurve, die kontinuierlich von 1535° dem F. des Enstatits,  $MgSiO_3$ , bis zu 1210°, dem F. des Rhodonits,  $MnSiO_3$ , verlief. Sämtliche Schliffe wiesen eine für isomorphe Gemische charakteristische Struktur auf u. zeigten in konvergentem polarisierten Lichte Figuren zweiachsiger Krystalle. Die Schmelzen mit mehr als 50 Mol.-%  $MgSiO_3$  zeigten aber das optische Verhalten rhombischer Krystalle, dagegen diejenigen mit geringerem  $MgSiO_3$ -Gehalt dasjenige trikliner Krystalle. Demnach sind beide Metasilicate kryptoisodimorph, indem sie zwei isomorphe Reihen in dem rhombischen und triklinen System bilden. Auch besteht das Erstarrungsdiagramm ihrer Gemische tatsächlich aus zwei besonderen Kurvenzweigen, die aber einander bei 50 Mol.-%  $MgSiO_3$  und 1328° unter einem sehr stumpfen Winkel schneiden. — Das Rhodonit muß somit als trimorph angesehen werden.

Das System  $CaSiO_3 + BaSiO_3$  war deswegen besonders interessant, weil bekanntlich die Carbonate des Calciums und des Bariums einerseits das Doppelsalz Bariumcalzit, andererseits aber auch das isomorphe Gemisch Alstonit bilden. Das

Erstarrungsdiagramm dieses Systems konnte in seinem mittleren Teil nicht genauer festgestellt werden, weil die betreffenden Schmelzen gewöhnlich in zwei Schichten gleicher Zus. zerfallen, von denen die obere kristallisiert, die untere aber zu einem amorphen Glase erstarrt. Trotzdem hatte Vf. ermittelt, daß dieses Erstarrungsdiagramm aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve besteht, die ein scharf ausgeprägtes Temperaturminimum aufweist. Beide Metasilicate bilden also eine ununterbrochene Reihe von festen Lsgg. Ihre FF. sind: für  $\text{BaSiO}_3$  1438° und für  $\text{CaSiO}_3$  1512°. Die Schliffe der Schmelzen des  $\text{BaSiO}_3$  zeigten im durchfallenden Lichte inhomogene Struktur, sie bestanden aus einem Gemisch hellglänzender breiter Tafeln mit feineren Kryställchen, die viel schwächer auf das polarisierte Licht einwirkten.

Das System  $\text{BaSiO}_3 + \text{MnSiO}_3$  lieferte angenähert ein dem vorhergehenden System analoges Erstarrungsdiagramm. Dasselbe konnte aber genau nicht festgestellt werden, weil die meisten Schmelzen bei der gegebenen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht kristallisierten, sondern zu amorphen Gläsern erstarrten. Auch diese Metasilicate bilden demnach eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen.

Zuletzt versuchte Vf. noch die Bedingungen festzustellen, unter denen Schmelzen von Mineralgemischen zu einem Glase erstarren. Er kommt hinsichtlich dieser Frage zu folgenden Schlüssen: 1. die *B. von Gläsern* findet hauptsächlich beim Zusammenschmelzen mehrerer Mineralien statt; 2. je mehr sich ein Gemisch seiner Zus. nach dem eutektischen Punkte oder dem Schmelztemperaturminimum nähert, um so leichter erstarrt es zu einem Glase, u. um so erheblicher ist seine Krystallisationszeit; 3. beim Annähern an das Schmelztemperaturminimum steigt die Viscosität der Schmelzen so beträchtlich an, daß keine Krystallisation beginnen kann. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 301—24. 15/5. Petersburg. Polytechn. Inst.) v. ZAWIDZKI.

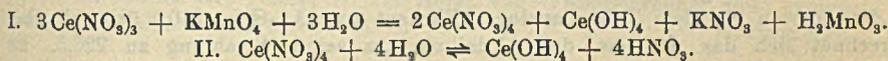
M. C. Dekhuyzen, *Notiz zur Mitteilung von Hugo Wiener: „Über das spezifische Gewicht von Ammoniumsulfatlösungen“*. Bei WIENER (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 120; C. 1911. I. 1345. 1791) handelt es sich um eine Verwechslung der Prozentsätze, welche der Vf. seinerzeit mit  ${}^{\circ}P_{o,s}$  u.  ${}^{\circ}V_{o,s}$  bezeichnet hat: Die üblichen Gewichtsprocente, soviel g gelöste Substanz in 100 g Lsg., bezw. soviel g gelöste Substanz in 100 ccm Lsg. Der Vf. wiederholt seinen Vorschlag der *Bezeichnungsweise* (vgl. Biochem. Ztschr. 11. 346; C. 1908. II. 746). Werden  $p$  Gramm (auf Vakuum bezogen) in 100 Gramm (ebenfalls auf Vakuum bezogen) Wasser gel., so bezeichnet der Vf. die Lsg. als eine  $p$   ${}^{\circ}P_{o,D}$ -prozentige ( ${}^{\circ}$ -Zeichen mit  $P$ , pondus = Gewicht; pondus dissolventis = Gewicht des Lösungsmittels). Diese Procente spielen die Hauptrolle in der Kryoskopie. Die nämliche Lsg. enthält aber  $\frac{100 p}{100 + p}$   ${}^{\circ}$  auf 100 g Lösung, u. sie wird als  $p_1$   ${}^{\circ}P_{o,s}$  (pondus solutionis) bezeichnet. Diese  ${}^{\circ}P_{o,s}$  sind in den Tabellen über *spezifisches Gewicht* gebräuchlich.  $p_1$  kann niemals den Wert 100 überschreiten,  ${}^{\circ}P_{o,D}$  kann aber zuweilen ganz große Werte erreichen. — Diese Lsg. habe ein spezifisches Gewicht  $d$  bei 15° in bezug auf Wasser von 15°; 1 ccm der  $p_1$   ${}^{\circ}P_{o,s}$ -Lsg. hat also ein Gewicht von  $d$  g u. enthält  $p_1 d$  g der gel. Substanz, oder die Lsg. ist  $p_2 = p_1 d$  volumprozentig. Diese titrimetrischen oder volumetrischen Procente bezeichne man mit  ${}^{\circ}V_{o,s}$  (volumen solutionis). Wenn das Lösungsmittel nicht angegeben ist, so sei reines Wasser gemeint. Will man angeben, welches spezifische Gewicht gemeint ist, so setze man etwa  $\frac{17,5}{17,5} {}^{\circ}V_{o,s}$

der  $\frac{15}{4} {}^{\circ}V_{0S}$ . Ist nichts angegeben, so sei  $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} {}^{\circ}V_{0S}$  gemeint. Für eine und dieselbe Lösung hat man somit die drei Prozentsätze  $p_2 {}^{\circ}V_{0S} = p_1 {}^{\circ}P_{0S} = p {}^{\circ}P_{0D}$  u. die Bezeichnung  $p_2 = p_1 d = \frac{100 p}{100 + p} d$ . Der Vf. wünscht eine Diskussion über die Schreibweise der drei Prozentsätze. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 167—68. 26/5. [15/4.] Utrecht.)  
BLOCH.

Ruth Sudgen, *Die Fällung des Aluminiumhydroxyds in körniger Form*. Beim Arbeiten nach TAYLORS Vorschrift (Chem. News 103. 169; C. 1911. I. 1883) wurde das Aluminiumhydroxyd stets in gelatinöser Form erhalten; die Versuchsbedingungen müssen also unvollständig wiedergegeben sein. (Chem. News 104. 35. 21/7.) FRANZ.

W. Izbekow und W. Plotnikow, *Aluminiumbromid als Lösungsmittel*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 328—46. 10/8. [15/4.]. — C. 1911. I. 1678.) BUSCH.

Edwin J. Roberts, *Über die Abscheidung des Cers durch Kaliumpermanganat*. Um zu einer schärferen Trennung des Cers zu gelangen, hat Vf. das Verf. von MEYER u. SCHWEITZER (Ztschr. f. anorg. Ch. 54. 104; C. 1907. II. 741) sorgfältiger geprüft. — Das Ceronitrat wird vom Permanganat wahrscheinlich nach Gleichung I. oxydiert, das gebildete Cerinitrat hydrolysiert sich dann nach II.:



Wird kein Alkali zugesetzt, so verhindert die Anhäufung der  $\text{HNO}_3$  in der Fl. den weiteren Fortschritt der Hydrolyse, indem die Rk. nach I. u. II. umgekehrt wird; denn wenn man ein wenig von dem aus Cerihydroxyd und Mangandioxyd bestehenden Nd. nach dem Auswaschen in der Wärme mit verd.  $\text{HNO}_3$  behandelt, so tritt die Permanganatfarbe auf. Der Zusatz von Alkali bei diesem Punkt entfernt natürlich nur die freie S. und ermöglicht den vollständigen Ablauf der Rk. Die Tatsache, daß die Oxydation und Fällung selbst in Ggw. merklicher Mengen freier  $\text{HNO}_3$  stattfindet, ermöglicht eine bessere Trennung.

Das Verf. wird deshalb folgendermaßen ausgeführt: Die Lsg. der seltenen Erden, die nur Nitrate enthalten darf, wird zum Sieden erhitzt, mit Natriumcarbonatlsg. neutralisiert und mit der Lsg. von Permanganat versetzt, bis die Rotfärbung gerade stehen bleibt; darauf setzt man eine gemischte Lsg., die man durch Auflösen von 158,03 g  $\text{KMnO}_4$  (1 Mol.) und 424,00 g trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4 Mol.) in W. erhält, sehr langsam zu, wobei man fortwährend rührt und die Fl. nahe beim Kp. hält; eine schwache Permanganatfarbe zeigt hierbei die notwendige dauernde Acidität der Fl. an; wenn das Ce fast vollständig ausgefällt ist, so verblaßt die Farbe langsamer nach jedem Zusatz des Fällungsmittels, und die Acidität muß nun von Zeit zu Zeit mit Lackmuspapier geprüft werden. Geringe Mengen des Lösungsgemisches oder von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden dann zugefügt, bis die Fl. nahezu neutral gegen Lackmus ist und doch noch eine schwache Permanganatfarbe zeigt; das Ganze wird ca. 10 Min. erhitzt, heiß filtriert u. der Nd. mit sd. W. gewaschen, bis die Waschwässer mit  $\text{NH}_3$  keine Fällung mehr geben. Um die vollständige Fällung des Ce zu sichern, muß die Fl. am Ende der Fällung durchaus neutral gemacht werden. Den Nd. von Ce und Manganhydroxyd löst man in starker  $\text{HCl}$ , verd. und fällt mit Oxalsäure. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 350—52. Mai; Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 305—8. 7/7. [5/4.] New Haven. U. S. A. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)  
BUSCH.

**W. Kaufmann und W. Meier**, *Magnetische Eigenschaften elektrolytischer Eisenschichten*. Durch sehr exakte Verss. wird festgestellt, daß die von MAURAIN gefundene Form der Hysteresisschleife für elektrolytisch niedergeschlagenes Eisen, die von der gewöhnlichen stark abweicht, nicht bloß dann auftritt, wenn es während seiner Entstehung magnetisiert wird, sondern auch, wenn es nachträglich geschieht; daß, wie auch bereits MAURAIN gefunden hat, ein während der Elektrolyse wirkendes magnetisches Feld schon bei geringer Intensität Sättigung bewirkt, also so wie fortlaufende Erschütterungen auf gewöhnliches Eisen wirken; daß die MAURAINSchen Hysteresisschleifen nur beim Innehalten ganz bestimmter Bedingungen für die Zus. der Lsg. entstehen, insbesondere wenn der Gehalt der Lsg. an freier S. nicht zu groß wird, was durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  während der Verss. verhindert wurde; daß die Gestalt der Hysteresisschleifen ziemlich genau der von GANS gegebenen theoretischen Kurve entspricht — die kleinen Abweichungen erklären sich leicht durch die Alterung während des Nd. und während der magnetischen Messungen, durch die Änderung der Lsg., die allerdings durch allmähliches Nachfüllen von  $\text{NH}_3$  großenteils kompensiert wird, und durch die Wrkg. des Erdmagnetismus, so daß an den elektrolytischen Eisenschichten die Forderung der GANSSchen Theorie, völlige molekulare Unordnung, nahezu erfüllt ist —; daß die Eisenniederschläge ihre magnetischen Eigenschaften sehr schnell ändern, aber durch kathodische Polarisation teilweise regeneriert werden. (Physikal. Ztschr. 12. 513—22. 1/7. [21/4.] BYK.

**F. S. Loring**, *Das Atomgewicht des Aktiniums*. Unter der Annahme, daß das Aktinium in ein dem Tellur analoges Element vom At.-Gew. 210,5 übergeht, berechnet sich das At.-Gew. des Aktiniums aus seiner Strahlung zu 226,5. Es bestehen dann gewisse Regelmäßigkeiten in den At.-Geww. der zerfallenden und der vermutlich entstehenden Elemente, sowie in den Strahlungen. (Chem. News 104. 59. 4/8.) FRANZ.

**Edward C. Franklin**, *Kaliumammonoplumbit*. Durch Einw. von  $\text{KNH}_2$  auf  $\text{PbJ}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  entsteht ein Nd. von Bleiimid,  $\text{PbNH}$ , der sich in einer Lsg. von  $\text{KNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  unter B. von *Kaliumammonoplumbit*,  $\text{PbNK}$ , auflöst und mit Krystallammoniak auszukristallisieren vermag. Die Analyse des bei tiefen Temp. erhaltenen Salzes ergab die Formel  $\text{PbNK} \cdot 2,5 \text{NH}_3$ , die des bei 20° getrockneten Salzes die Formel  $\text{PbNK} \cdot 2 \text{NH}_3$  und die des bei 100° getrockneten Salzes die Formel  $\text{PbNK} \cdot \text{NH}_3$ . Die Salze sind farblos und verlieren ihr Krystallammoniak sehr leicht. (Journ. of Physical Chem. 15. 509—20. Juni. [1/3.] Stanford-Universität. Californien.) MEYER.

**Louis Kahlenberg und David Klein**, *Über die Einwirkung von Natrium auf Quecksilber*. Nach früheren Beobachtungen wird beim Einführen von Na in Hg freier Wasserstoff entwickelt, der plötzlich verbrennt und die *Darstellung des Na-Amalgams* explosionsartig verlaufen läßt. Besondere Verss. zeigten, daß dieser  $\text{H}_2$  nicht von einem Gehalte des Na an Natriumhydrid herrührt, sondern in dem Na in okkludierter Form vorhanden ist. Sorgfältig gereinigtes und ausgepumptes Na zeigt die  $\text{H}_2$ -Entw. beim Amalgamieren nicht. (Journ. of Physical Chem. 15. 471 bis 473. Mai. [Januar.] Chem. Lab. der Univ. Wisconsin. Madison.) MEYER.

**Curt Schell**, *Photographisch-photometrische Absorptionsmessungen an Jodsilber im ultravioletten Spektrum*. Photometrische Absorptionsmessungen im Ultraviolett, deren Ausführung für Jodsilber von besonderem Interesse war, liegen bisher noch nicht vor. Zu diesem Zwecke wurde eine photographische Methode, die auf der Ausmessung der Schwärzung beruht, bis ins einzelne ausgearbeitet u. beschrieben.

Die zu den endgültigen Messungen verwendeten dünnen Jodsilberschichten wurden durch Jodieren von Silberspiegeln erzeugt, die teils durch kathodische Zerstäubung, teils auf chemischem Wege hergestellt waren. Als Lichtquelle diente ein Funken, der in Stickstoff zwischen Kupfer übersprang. So wurde die Absorption des Jodsilbers für die Wellenlängen 0,45 bis 0,215  $\mu$  bestimmt. Es ergaben sich drei Maxima bei 0,4226, 0,3222 und 0,2712  $\mu$ . (Ann. der Physik [4] 35. 695—726. 19/5. [25/7.] Leipzig. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

G. Petrenko und A. Fedorow, *Zur Frage über die Verbindungen des Silbers mit Cadmium*. In Fortsetzung ihrer Studien über die Legierungen des Silbers mit Cadmium (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 157; C. 1911. I. 1681) haben Vff. die Frage nach der Existenz der von ihnen vermuteten *Atomverb.*,  $\text{AgCd}_4$ , einer eingehenden Unters. unterworfen. Zu diesem Zwecke würden Abschreckungsverss. mit Legierungen von einem Silbergehalt von 18,3—19,5% angestellt und deren mkr. Struktur beobachtet. Aus dem Fehlen der für chemische Verb. charakteristischen polygonalen Struktur schließen Vff. auf die Nichtexistenz der Verb.  $\text{AgCd}_4$ . Dagegen scheint die *Atomverb.*  $\text{AgCd}_3$  existenzfähig zu sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 215 bis 218. 7/7. Charkow. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

L. Vanino, *Über das Wismutcarbonat*. Es gibt Wismutcarbonate, die je nach dem Herstellungsverf. verschiedene Zus. haben. In den meisten Fällen hat das *Wismutcarbonat* die Zus.  $\text{BiO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{BiO}$ . Die Wismutmännitlg. findet als Ausgangsmaterial zur Herst. von basischem Wismutcarbonat zweckmäßig Anwendung. Alkali, Salpetersäure und Kohlensäure lassen sich sehr schwer auswaschen. Wismutmetahydrat, in starker  $\text{HCl}$  gelöst, ist zur Herst. von Wismutcarbonat nicht geeignet. (Pharm. Zentralhalle 52. 761—62. 20/7.) STEINHORST.

Colin G. Fink, *Duktiles Wolfram und Molybdän*. Die Zugelastizität und D. des duktilen *Wolframs* und *Molybdäns* wächst bei stärkerem Ausziehen; der elektrische Widerstand und die thermische Ausdehnung der beiden Metalle wurden bestimmt. Fein ausgezogener Wolframdraht wird durch ein h. Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure praktisch nicht angegriffen; anscheinend wird das Metall wie Eisen passiv. (Chem. News 104. 34—35. 21/7.) FRANZ.

H. B. North, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf einige Metalle*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 184; C. 1910. I. 805.) Die gebildeten Prodd. sind  $\text{SO}_2$  u. das Metallchlorid:  $\text{M} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{MCl}_2 + \text{SO}_2$ . Das Metall wurde in einer geschlossenen Glasröhre mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen oder auf etwa 150° oder auf 300° erhitzt. Über 300° erfolgte gewöhnlich Explosion. — *Gold* (als Pulver) lieferte bei 160° dunkelrote Prismen von wasserfreiem  $\text{AuCl}_3$ . Die überstehende Fl. war ein Gemisch von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und fl.  $\text{SO}_2$ , das durch Auflsg. von  $\text{AuCl}_3$  rötlich gefärbt war. *Aurichlorid* ist auch in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  l., besonders bei höherer Temp. — Das Reaktionsprod. mit *Platin* (als Draht) bei 150° waren braunrote Krystalle von wasserfreiem  $\text{PtCl}_4$ ; dieses scheint in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  selbst bei erhöhter Temp. nur wenig l. zu sein. — *Eisen* (als Pulver) lieferte bei 160° hexagonale Blättchen von  $\text{FeCl}_3$ , welche die bekannten Reflexerscheinungen zeigten. — Auf die sonst leicht angreifbaren Metalle Zink, Cadmium und Silber wirkt  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  selbst bei 300° nicht ein. Um so bemerkenswerter ist die Angreifbarkeit der sehr inerten Metalle Au und Pt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 646—49. 5/7. [25/4.] RUTGERS Coll. New Brunswick, N. J.) BLOCH.

Desider Steiner, *Die Hysteresisverluste der ferromagnetisierbaren Mangan-Aluminium-Bronzen in Abhängigkeit von der Frequenz des Wechselfeldes*. Der Vf. hat

die in der Überschrift bezeichneten Messungen für einige HEUSLERSche magnetische Legierungen unmagnetischer Metalle und für *Eisen* ausgeführt. Einzelheiten der Methoden und Ergebnisse können im Referat nicht wiedergegeben werden. Die HEUSLERSchen Legierungen verhalten sich im hochfrequenten Schwingungskreise ähnlich wie das Eisen; nur fällt bei ihnen die Maximalinduktion und daher auch die Hysteresese kleiner aus. Mit abnehmendem Mangengehalt ergibt sich eine Zunahme der Hysteresisfläche. (Ann. der Physik [4] 35. 727—54. 8/5. [25/7.] Darmstadt. Phys. Inst. Techn. Hochschule.)  
SACKUR.

## Organische Chemie.

P. Blumberg, *Organische Arbeitsmethoden*. Bericht über Fortschritte von Mai 1910 bis Ende April 1911. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 4. 177—94. 1/8.)  
BLOCH.

Alonzo Simpson Mc Daniel, *Die Absorption gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch nichtwässrige Flüssigkeiten*. Es wird der *Absorptionskoeffizient*, d. h. das Verhältnis des Volumens des absorbierten Gases bei der Versuchstemp. zu dem Volumen der gesättigten Fl., von  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_3H_8$  in verschiedenen organ. Fll. in einem App. gemessen, der den Einfluß der Temp. zu kontrollieren erlaubte. Es wurden ferner die Temperaturkoeffizienten der Absorption bestimmt, die die Umrechnung der Absorptionskoeffizienten ( $A_{25}$ ) auf 25° erlaubten:

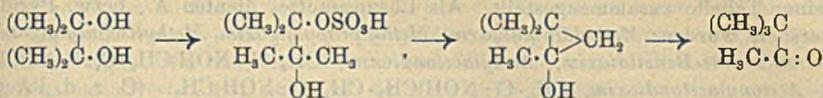
Gelöstes Gas	Lösungsmittel	$A_{25}$	Gelöstes Gas	Lösungsmittel	$A_{25}$
$CH_4$	$CH_3OH$ (99%)	0,4431	$C_2H_6$	$CH_3OH$ (99%)	1,9769
„	$C_2H_5OH$ (99,8%)	0,4581	„	$C_2H_5OH$ (99,8%)	2,2397
„	i-Propylalkohol	0,4584	„	Hexan	3,2378
„	Amylalkohol	0,4500	„	Heptan	4,5000
„	Benzol	0,4844	„	Äthylacetat	3,0725
„	Toluol	0,4852	„	Amylacetat	3,5059
„	m-Xylol	0,5096	$C_3H_8$	$C_2H_6$	2,9281
„	Hexan	0,5918	„	Hexan	2,9896
„	Heptan	0,7116	„	Heptan	3,4061
„	Pinen (Kp. 155—160°)	0,4623	„	Aceton	2,4834

Der Temperaturkoeffizient der Absorption war in allen Fällen negativ. (Journ. of Physical Chem. 15. 587—610. Juni. [April.] Physik.-chem. Lab. der Univ. Wiskonsin. Madison.)  
MEYER.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XVIII—XX. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 714—21. 721—24 und 881 bis 885. — C. 1911. II. 131 und 132.)  
ROTH-Cöthen.

J. Lindner, *Studien zur Pinakolinumlagerung*. Das Hauptziel der Arbeit, Isolierung des bei der Pinakolinumlagerung als Zwischenprod. angenommenen Trimethylenäthers (ERLENMEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 322) konnte nicht erreicht werden; doch scheinen die beobachteten Tatsachen eher für als gegen die intermediäre B. des Trimethylenringes zu sprechen. Die Richtigkeit der symm. Struktur des *Pinakons* und der asymm. Formel des *Pinakolins* wurde bestätigt; ferner ergab sich mit ziemlicher Sicherheit, daß bei der Pinakolinumlagerung die B. von Estern eine wichtige Rolle spielen muß. Unter Beibehaltung der ERLEN-

MEYERSCHEN Hypothese sind für die ganze Umlagerung folgende Zwischenstufen anzunehmen:



Experimenteller Teil. Zunächst wurden die beiden Methyläther des Pinakons dargestellt, weil ein Ersatz des OH durch OCH<sub>3</sub> möglicherweise die Aufspaltung des Trimethylenringes verhüten konnte. Die aus 1 Mol. Pinakon mit 1 Atom Na beim Erwärmen entstehende Natriumverb. (weiße Krusten) gibt bei mehrtägigem Kochen mit CH<sub>3</sub>J ein Gemisch von *Pinakonmonomethyläther* (Kp. 148—149°) u. *Dimethyläther* (Kp. 144°), die nur sehr schwierig zu trennen sind; beide sind farblose Fl. von angenehmem, an Pinakon erinnerndem Geruch. — Zur Pinakolinumlagerung wurde, um Verseifung durch W. auszuschließen, Borsäureanhydrid verwendet; mit diesem erhält man Pinakolin in sehr guter Ausbeute aus Pinakon. Ca. 4-stdg. Erhitzen von Pinakonmono- oder -dimethyläther mit Borsäureanhydrid auf 140° führt ebenfalls zur B. von Pinakolin, wobei die Oxyalkylgruppen in Form von Borsäureester abgespalten werden. Bei 5-stdg. Erhitzen des Monomethyläthers mit wasserfreiem Natriumacetat auf 120—140° oder 4-stdg. Erhitzen mit überschüssigem BaO im Rohr auf 200° erfolgt keine Veränderung; dagegen wandelt ihn 25%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 2-wöchentlichem Stehen ohne Erwärmen teilweise in Pinakolin um. — Das *Acetat des Pinakonmonomethyläthers*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, entsteht aus diesem durch 12-tägiges Stehen mit Essigsäureanhydrid u. etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 179—180°. Mehrstündiges Erwärmen mit Borsäureanhydrid führt zur B. von Pinakolin und Methylacetat.

*Dimethylisopropylcarbinol*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH (dargestellt aus Methylisopropylketon mit Magnesiummethyljodid in Ä.; farblose, leicht flüchtige Fl. von starkem Camphergeruch, Kp.<sub>740</sub> 117—118°, E. —14°) geht bei 8-stdg. Erhitzen mit 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Rohr auf 120° fast quantitativ in *Tetramethyläthylen* über. — Wäre das Pinakon ein beständiges Hydrat des Methyltertiärbutylketons, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·C(OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, so müßte es wie andere derartige Körper direkt ein Oxim geben; es entsteht jedoch selbst bei 5-stdg. Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat + KOH im Rohr auf 170° keine Spur eines Oxims. Pinakolin lagert bei 10-stdg. Erhitzen mit verd. oder konz. Kaliumcarbonatlsg. kein W. an. Pinakolinchlorid gibt bei 5-tägigem Erhitzen mit wss. KOH im Rohr auf 130° nur Pinakolin; da das erste Einwirkungsprod. der Lauge auf das Chlorid das entsprechende Hydroxylderivat sein muß, liegt im Auftreten des Pinakolins bereits der Beweis, daß Pinakon kein Hydrat des Pinakolins ist, denn Pinakon wird selbst durch starke Alkalien nicht in Pinakolin verwandelt, während das aus dem Pinakolinchlorid entstehende Hydroxylderivat in alkal. Lsg. offenbar unbeständig ist. — Mit Bromlauge oder alkal. Permanganat liefert Pinakon nur Essigsäure, keine Trimethyllessigsäure oder Trimethylbrenztraubensäure. — Das Reaktionsprod. von Diacetyl und Magnesiummethyljodid gibt nach dem Verdunsten des Ä. mit W. nur Pinakonhydrat, kein Pinakolin. (Monatshefte f. Chemie 32. 403—26. 6/6. [19/1.\*] Czernowitz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

L. Tschugajew und P. Koch, *Über eine Anomalie der Molekularrefraktion in der Reihe der substituierten Glyoxime*. Disubstituierte Glyoxime R'·C(:N·OH)C(:N·OH)R'' zeigen durchweg eine Exaltation der Mol.-Refr., deren Wert in der Fettreihe anscheinend konstant (1,30) ist; in der aromatischen wird er weit größer (2,82, bzw. 3,45). Im Gegensatz hierzu besitzen die Dioxime der Fettreihe, welche die beiden NOH-Gruppen in β- oder γ-Stellung enthalten, die n. Mol.-Refr. Mithin

ist die Ursache der beobachteten Anomalie in der  $\alpha$ -Stellung zu suchen. Die bei 20° mit einem Refraktometer nach PULFRICH-ZEISS ausgeführten Messungen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Als Lösungsmittel diente A., bezw. Pyridin. Untersucht wurden: *Methyläthylglyoxim*, *Methylpropylglyoxim*, *Methylisobutylglyoxim*, *syn- und anti-Benzildioxim*, *Acetylaceton-dioxim*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$ , und *Acetonylaceton-dioxim*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 259—61. 24/7.) JOST.

**M. Padoa**, *Versuch einer asymmetrischen Synthese mittels zirkularpolarisierten Lichts*. Zu diesem negativ verlaufenden Vers. benutzte Vf. die Bromierung der *Angelicasäure* unter den von WISLICENUS angegebenen Bedingungen, um Tiglin-säuredibromid zu gewinnen. Vf. beschreibt eingehend die Anordnung, die er getroffen, um die Bromierung im zirkularpolarisierten Licht durchzuführen, doch erwies sich auch in diesem Falle das zirkularpolarisierte Licht zu einer as. Synthese unfähig, oder aber nur ganz geringe Mengen einer aktiven Verb. sind entstanden, bezw. racemisiert worden. (Gazz. chim. ital. 41. I. 469—72. 27/6. 1911. [28/7 1910.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**W. Zaleski und A. Reinhard**, *Über die fermentative Oxydation der Oxalsäure*. Das Weizenmehl oxydiert Oxalsäure glatt zu  $\text{CO}_2$ , und zwar am besten bei einer Konzentration der Oxalsäure, die nicht weit über 1% liegt. Töten des Pulvers durch höhere Tempp. wie durch Behandlung mit Methylalkohol hebt die Oxydation der Oxalsäure auf, während das mit Ä. abgetötete Weizenmehl wirksam ist. (Biochem. Ztschr. 33. 449—55. 1/7. [26/5.] Charkow. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) RONA.

**William Buell Meldrum**, *Der Einfluß von Alkylsubstituenten auf die elektrische Leitfähigkeit der Malonsäuren*. Es wird die elektrische Leitfähigkeit mehrerer substituierter Malonsäuren bei 25° in den Verdünnungen  $v = 16$  bis  $v = 1024$  gemessen. Die Dissoziationskonstanten  $K$  waren: *n-Propylmalonsäure*,  $K = 0,115 \cdot 10^{-5}$ ; *i-Propylmalonsäure*,  $K = 0,135 \cdot 10^{-5}$ ; *n-Butylmalonsäure*,  $K = 0,116 \cdot 10^{-5}$ ; *i-Butylmalonsäure*,  $K = 0,101 \cdot 10^{-5}$ ; *i-Amylmalonsäure*,  $K = 0,131 \cdot 10^{-5}$ ; *Dimethylmalonsäure*,  $K = 0,080 \cdot 10^{-5}$ ; *Diäthylmalonsäure*,  $K = 0,750 \cdot 10^{-5}$ ; *Dipropylmalonsäure*,  $K = 1,186 \cdot 10^{-5}$ ; *Methyl-n-propylmalonsäure*,  $K = 0,212 \cdot 10^{-5}$ ; *Methyl-i-propylmalonsäure*,  $K = 0,141 \cdot 10^{-5}$ ; *Methyl-n-butylmalonsäure*,  $K = 0,203 \cdot 10^{-5}$ ; *Methyl-i-butylmalonsäure*,  $K = 0,347 \cdot 10^{-5}$ ; *Methyl-i-amylmalonsäure*,  $K = 0,210 \cdot 10^{-5}$ ; *Äthyl-n-propylmalonsäure*,  $K = 1,160 \cdot 10^{-5}$ ; *Äthyl-i-propylmalonsäure*,  $K = 1,284 \cdot 10^{-5}$ ; *Äthyl-n-butylmalonsäure*,  $K = 1,163 \cdot 10^{-5}$ ; *Äthyl-i-butylmalonsäure*,  $K = 1,860 \cdot 10^{-5}$ ; *Äthyl-i-amylmalonsäure*,  $K = 1,020 \cdot 10^{-5}$ . Diese Zahlen gelten für die Dissoziation der ersten Carboxylgruppe. Die zweite kommt erst in Betracht, wenn der Dissoziationsgrad der ersten Gruppe den Wert 0,5 erreicht hat. In Verbindung mit den Messungsergebnissen von OSTWALD, BETHMANN und WALDEN an anderen Malonsäuren ergibt sich, daß die Dissoziationskonstante der Malonsäuren durch Einführung einer Alkylgruppe verkleinert wird, und zwar am stärksten durch die Methyl-, am wenigsten durch die Äthylgruppe. Wenn die Anzahl der C-Atome in den normalen substituierenden Gruppen wächst, so nähern sich die Werte der Konstanten allmählich. Die Isoalkylgruppen verhalten sich unregelmäßiger. Die Malonsäuren mit Isoalkylgruppen sind meistens stärker dissoziiert als die isomeren normalen. Ebenso sind die Dialkylmalonsäuren stärker als die isomeren Monoalkylsäuren dissoziiert. (Journ. of Physical Chem. 15. 474—88. Mai. [Februar.] MC GILL Univ. Montreal.) MEYER.

**Julius Tafel und Bruno Emmert**, *Die elektrolytische Reduktion von Lävulin-säure und  $\alpha$ -Dimethylävulin-säure*. Die Reduktion von Lävulin-säure in alkal.

Lsg. an Blei ergab eine Umwandlung in Lacton. Verss. mit 4 g Substanz, einer Bleikathode von 16 mm Durchmesser, 20 ccm Kathodenfl., 20 qcm Kathodenfläche und 2,4 Amp. wurden bei 20–23° ausgeführt. Die Konzentration der Lauge (10 bis 30%) ergab, wie aus einer Tabelle ersichtlich ist, keinen Einfluß auf den Gesamtwasserstoffverbrauch, auch ist derselbe geringer als theoretisch notwendig. Geruch von Valeriansäure konnte nach dem Ansäuern nicht wahrgenommen werden. Zur Überführung der Oxyssäure ins Lacton wurde einige Zeit unter Rückfluß gekocht. 80 g Lävulinsäure ergaben bei 1½-stdg. Reduktion 42 g reines Valerolacton. Die Unvollständigkeit der Lactonbildung führt Vf. auf die Ionenwanderung aus dem Kathodenraum zurück. Die B. eines pinakonartigen Doppellactons konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reduktion in 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab aus 20 g Lävulinsäure 10 g reine Valeriansäure u. keine B. von Valerolacton. Eine Reduktion von Lävulinsäure in schwefelsaurer Lsg. an Hg ergab 68% reine Valeriansäure. — 40 g Dimethylävulinsäure ergaben bei der Reduktion in alkal. Lsg. an Blei 15 g Dimethylvalerolacton, neben ca. 5 g eines zähen, nicht näher untersuchten Öles, welches wahrscheinlich das pinakonartige Doppellacton darstellte. Bei der Reduktion in saurer Lsg. an Hg liefert Dimethylävulinsäure neben Dimethylvalerolacton die Dimethylvaleriansäure. Oxyvaleriansäure, Valerolacton und  $\alpha$ -Dimethylävulinsäure werden bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lsg. unter Bedingungen, die zur Reduktion der Lävulinsäuren zu Fettsäuren geeignet sind, nicht angegriffen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 569–72. 15/7. [1/6.] Würzburg. Univ.-Lab.)

STEINHORST.

Adolf Jolles, *Über eine neue Bildungsweise der Glucuronsäure*. Durch Oxydation von Glucose in 2%ig. wss., neutraler Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bei 37° läßt sich *Glucuronsäure* gewinnen. Die Ausbeute war keine gute. (Biochem. Ztschr. 34. 242 bis 247. 19/7. [1/6.] Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. u. A. JOLLES.)

RONA.

K. A. Hofmann und K. Höbold, *Die Perchlorate der Cholin- und Neurin-Gruppe: Nachweis von Cholin und Neurin*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2624; C. 1910. II. 1699.) Die frühere Angabe über das Cholinperchlorat gilt nicht für dieses selbst, sondern für das Nitratocholinperchlorat (s. u.). — *Cholin*, B. aus Trimethylamin in 33%ig., absol.-alkoh. Lsg. mit Äthylenoxyd bei Zimmertemp. oder mit Glykolchlorhydrin bei 80–90° im geschlossenen Rohr. Gibt in absol. A. mit 70%ig. Überchlorsäure das *Cholinperchlorat*,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ; Krystallskelette, die aus rosetten- bis tannenzweigähnlich gruppierten Blättern bestehen, aus absol. A., Polyeder, aus W.; sintert bei 270° und schm. bei 273°; in 100 Tln. W. bei 15° ca. 290 Tle. Salz l.; in absol. A. bei 15° wl., bei 70° ll.; die wss. Lsg. gibt mit verd. Permanganat-Natriumbicarbonatlsg. bei 15° nach 15 Min. Braunsteinfällung, in sd. Lsg. sogleich; es zerfällt in wss. Lsg. mit neutraler Rk. in 2 Ionen. Die Darst. u. Isolierung von Cholinperchlorat gelingt auch aus physiologisch-chemischen Spaltungsprodd.; z. B. konnten aus 20 Eidottern 3,1 g reines Cholinperchlorat isoliert werden. Zu einem empfindlichen Nachweis von Cholin, wofür die Löslichkeit des Perchlorats in W. zu bedeutend ist, eignet sich das *Perchlorat von Cholinsalpetersäureester*,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ ; B. aus einer verd. Cholinperchloratlsg. (ca. 0,1 g auf 50 ccm W.) mit 2 ccm reiner 65%ig.  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade oder aus Cholinperchlorat und reiner  $\text{HNO}_3$  bei +15°; fast rechtwinklige Platten, aus h. W. + wenig verd. Überchlorsäure, zur Längsrichtung gegen 30° schief auflöschend, von sehr hoher Doppelbrechung u. äußerst lebhaften Polarisationsfarben; monoklin oder triklin; F. 185–186°; verpufft bei stärkerem Erhitzen ziemlich heftig; l. in 100 Tln. W. bei 15° nur 0,62 Tle., bei 20° nur 0,82 Tle.; durch einen mäßigen Überschuß von Überchlorsäure fällt die Löslichkeit noch bedeutend; gibt als Sal-

petersäureester in schwefelsaurer Lsg. mit Phenol, Brucin, Diphenylamin, Eisenvitriol die intensiven für Nitrat, bezw. Nitrit charakteristischen Färbungen; aktiviertes Al macht aus der wss. Lsg. ohne Laugezusatz bald  $\text{NH}_3$  frei; es färbt eine Lsg. von  $\beta$ -Naphthylamin in HCl-Essigsäure bei  $15^\circ$  auch nach einer Stunde nicht; beim Erhitzen mit der Lsg. entwickelt es allmählich dieselbe rotbraune Farbe, wie Äthylnitrat; eine Permanganat-Natriumbicarbonatlsg. reduziert es erst beim Kochen. Das Salz ist sehr beständig; bleibt auch nach dem Abdampfen mit viel  $\text{NH}_3$ -Wasser unverändert; h. NaOH spaltet Salpeter ab, während das Cholin unter Entw. von Trimethylamin zerfällt; Überchlorsäure verändert auch im Überschuß beim Abdampfen auf dem Wasserbad nicht den alkoh. Rest des Cholins.

*Neurinperchlorat*,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , B. aus Trimethylaminäthylbromidlsg. und Silberoxyd durch mehrfaches Schütteln und Füllen mit verd. Überchlorsäure; dickprismatische, optisch zweiachsige, rhombische Krystalle; l. in 100 Tln. W. bei  $14,5^\circ$  4,89 Tle.; reduziert Permanganatnatriumbicarbonatlsg. schon bei gewöhnlicher Temp.; wird durch Abdampfen mit überschüssiger Überchlorsäure oder verd.  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade nicht verändert; die Löslichkeit in W. wird durch einen leichten Überschuß an Überchlorsäure noch beträchtlich vermindert. — *Dibromäthyltrimethylammoniumperchlorat*,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , erhält man aus dem unter Chlf. mit Br gesättigten Neurinperbromid durch Kochen mit A. und Füllen mit konz. Überchlorsäure; farblose Platten, doppeltbrechend mit starker Längsstreifung, aus W.; l. in 100 Tln. W. bei  $15^\circ$  2,2 Tle. — Das *Monobromvinyltrimethylammoniumperchlorat*,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}(\text{ClO}_4) \cdot \text{CBr} : \text{CH}_2$ , bildet meist zugespitzte oder schräg abgeschnittene Platten von sehr auffallenden Polarisationsfarben u. paralleler Auslöschung; l. in 100 Tln. W. bei  $14^\circ$  2,65 Tle.; reduziert sofort Permanganatbicarbonatlsg.; F. gegen  $221^\circ$ . Die  $\alpha$ -Stellung des Bromatoms erscheint wahrscheinlich, weil sd.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. nicht weiter einwirkt; auch nach 10-tägigem Digerieren mit Silberoxyd unter W. wird das Br nicht eliminiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1766–71. 8/7. [10/6.] Berlin. Anorgan. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

Carl G. Schwalbe, *Die Acetylierung der Baumwollcellulose*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 23. 433; C. 1910. I. 1964.) Der Reaktionsverlauf der Acetylierung von Cellulose mit Eg., Essigsäureanhydrid und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach dem Verf. der Farnefabriken vorm. Bayer (DRP. 159524) wurde in seinen einzelnen Phasen aufgeklärt. Zunächst wird nachgewiesen, daß der Acetylierung immer eine B. von *Hydrocellulose* vorausgeht. Als Ausgangsmaterial diene ungesponnene, gebleichte Baumwolle. Unterbricht man die Acetylierrk. (20 g Baumwolle, 80 g Essigsäureanhydrid, 80 g Eg., 2 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nach 5–10 Min. durch Einrühren von Eiswasser, entfernt unveränderte Baumwolle durch Abpressen und neutralisiert vor dem Eintauchen in sd. FEHLINGscher Lsg. vorsichtig oder trägt in eine mit der erforderlichen Menge Alkali versetzte FEHLINGsche Lsg. ein, so bewirken die im Filtrat enthaltenen Anfangsstufen der Acetylierrk. eine Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die späteren Stufen der Acetylierung sind überraschenderweise ohne Reduktionsvermögen. Solche reduktionslose Zwischenstufen der Acetylierung werden z. B. stets beobachtet, wenn man die Acetylierung zwar auch nach 5–10 Min. unterbricht, aber mit einem Gemisch von Eg. und Essigsäureanhydrid aufarbeitet, um eine saubere Trennung der nicht acetylierten Cellulose von den Acetylierungsprodd. zu erreichen. Die erforderlichen großen Überschüsse an dem Gemisch beschleunigen die Acetylierrk. so sehr, daß das Stadium der reduzierenden Prodd. durchheilt wird, bevor es gelingt, das Prod. zu untersuchen. In gleicher Richtung wirkt beim Aufarbeiten mit Eiswasser Erwärmung der schleimigen Filtrate etwa beim Neutralisieren.

Das reduktionslose Zwischenprod. tritt ebenfalls auf, wenn man *Hydrocellulose*

unter den gleichen Bedingungen wie Cellulose acetyliert; es läßt sich analog nachweisen, wenn die Rk. nach 5—10 Minuten durch Zusatz von Eiswasser unterbrochen wird. Die typische Hydrocellulose verschwindet also in gewissen Zwischenstadien der Acetylierung, um erst gegen Ende der Rk. und in den Endprodd. wieder aufzutreten. — Die bei Unterbrechung der Rk. zurückbleibende Baumwolle zeigt ein niedrigeres Reduktionsvermögen als das Ausgangsprod. Ursache dieser Erscheinung ist, daß die Acetylierung der Hydrocellulose fast momentan verläuft, die B. der Hydrocellulose wesentlich langsamer. Aus Gemischen von Cellulose u. Hydrocellulose verschwindet die Hydrocellulose durch Acetylierung fast in dem Maße, wie sie gebildet wird, und zurück bleibt die reduktionslose Cellulose. — Trägt man 5 g lufttrockene Baumwolle bei 15,5° (Maximaltemp. 20°) in ein Gemisch von 20 g Eg., 20 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein und arbeitet nach 5 Min. mit Essigsäureanhydrid + Eg. auf, so ergibt sich aus der Rückstandsbest., daß 16,45% Baumwolle umgewandelt sind. Die Menge der unter gleichen Bedingungen umgewandelten Hydrocellulose beträgt 74%. — Aus 10 g eines Gemisches von Cellulose und Hydrocellulose ist nach 14 Min. langer Einw. eines Gemisches von 80 g Eg., 80 g Essigsäureanhydrid u. 2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Hydrocellulose völlig verschwunden.

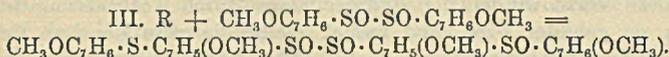
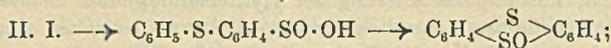
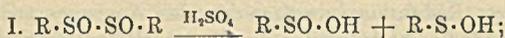
Bei dem Verf. von LEDERER (DRP. 163316) sind die 2 Phasen, Hydrocellulosebildung und Acetylierung, zeitlich getrennt, indem die Hydrolyse der Baumwollcellulose in einem schwefelsäurehaltigen Eg. bei 60—70° vollzogen und nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. Acetylierung durch Zugabe von Essigsäureanhydrid eingeleitet wird. — Auch bei dem Verf. von BAYER läßt sich B. von Hydrocellulose nachweisen, wenn man aus der Acetylierungsmischung Essigsäureanhydrid wegläßt; nach 24-stdg. Stehen von Baumwolle mit Eg., der soviel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, als der BAYERSchen Vorschrift entspricht, bei Zimmertemp. ist deutliche Hydrolyse wahrzunehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1256—60. 7/7. [4/5.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Carl G. Schwalbe, *Zur Kenntnis der Cellulose: Über Hydrocellulose.* Vf. wendet sich gegen die Hypothese von JENTGEN (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1541; C. 1911. I. 640), daß die S. bei der Hydrolyse molekulardispers sein müsse und daß verd. S. nicht hydrolysiere. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1260—62. 7/7. [4/5.] Darmstadt.) HÖHN.

A. F. Holleman, *Über die Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen im Benzolkern.* Zusammenhängende Darst. der Gesetzmäßigkeiten, welche beobachtet werden bei Eintritt eines zweiten Substituenten in den monosubstituierten, und bei Eintritt eines dritten Substituenten in den zweifach substituierten Benzolring. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. I—XLV. 20/7. [2/6.\*]) HENLE.

Thomas Percy Hilditch, *Über die intramolekulare Kondensation von aromatischen Sulfinsäuren.* II. Teil. *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Disulfoxyde.* (I. vergl. Journ. Chem. Soc. London 97. 2579; C. 1911. I. 642.) Es wurden das Verhalten eines nicht substituierten (Diphenyldisulfoxyd), eines p-substituierten (Di-p-phenetyldisulfoxyd) und eines mehrfach substituierten Disulfoxyds (Di-p-tolylmethylätherdisulfoxyd) gegen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein, sowie gegen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. eines Phenoläthers studiert. Die Unterss. zeigen, daß die Rk. von aromatischen Disulfoxyden mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im allgemeinen in derselben Richtung verläuft wie die Rk. von aromatischen Disulfiden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Weiter wird durch sie der große Einfluß der Substitution auf die Kondensationsfähigkeit von aromatischen Sulfiden und Sulfoxyden dargetan. Zusammen mit den Resultaten von

PRESCOTT und SMILES (Journ. Chem. Soc. London 99. 640; C. 1911. I. 1820) sprechen sie weiter für die Ansicht, daß die B. nicht nur der offenen Kondensationsprodd. von Disulfiden und Disulfoxyden, sondern auch der heterocyclischen Diphenylendisulfidderivate auf intermediäre B. und darauffolgende Kondensation von Sulfoxylsäure und Sulfinsäure zurückzuführen ist (vgl. I.):



Das nicht substituierte Diphenyldisulfoxyd gibt mit konz.  $H_2SO_4$  ein Gemisch von viel in h. A. unl. Monoxyd des Diphenylen-p-disulfids mit viel weniger o-Isomeren desselben (vgl. II.). In Ggw. von Phenetol wurde ein Gemisch von Sulfoniumbasen gebildet, das sich mittels der Platinichloride in viel Sulfoniumchlorid,  $(C_6H_5SC_6H_4)(C_2H_5OC_6H_4)_2S \cdot Cl$ , und weniger Sulfoniumchlorid (IV.) zerlegen ließ. Das Phenetol scheint sich also in beträchtlich höherem Grade mit dem Zwischenprod. als mit dem Endprod. von

II. zu kondensieren. Die Diphenylendisulfidmonoxyde verändern sich beide mit Phenetol, ohne aber Sulfonium-

basen zu liefern; die B. der cyclischen Sulfoniumverb. IV. ist deshalb vermutlich auf die Kondensation des primären Prod. mit Phenetol zurückzuführen. — Das p-substituierte *Di-p-phenetyldisulfoxyd*,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , bleibt mit  $H_2SO_4$  allein unverändert; in Ggw. von Phenetol erfolgt lebhaftere Rk. ( $SO_2$ -Entw.), die neben sehr wenig Diphenetylsulfid hauptsächlich zur Triphenetylsulfoniumverb. führt. In diesem Fall muß also angenommen werden, daß das Sulfoxylsäurederivat durch  $H_2SO_4$  zur Sulfin- oder Sulfonsäure oxydiert wird und keine Kondensation eintritt. — *Di-p-tolylmethylätherdisulfoxyd* (vgl. III.) kondensiert sich mit konz.  $H_2SO_4$  nicht zu einem Derivat des Diphenylendisulfids, sondern zu einer nach III. gebildeten Verb. Die gleiche Verb. bildet sich auch in Ggw. von p-Tolylmethyläther, woraus sich ergibt, daß die zahlreichen Substituenten die B. einer Sulfoniumbase verhindern. Die verminderte Reaktionsfähigkeit dieses Disulfoxydsystems zeigt sich auch darin, daß mit HJ und Eg. bei  $100^\circ$  keine Reduktion eintritt.

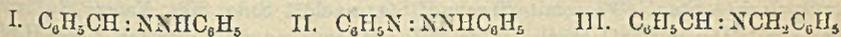
Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Thiodiphenylenphenetylsulfoniumplatinichlorid*,  $C_{40}H_{24}O_2Cl_6S_4Pt$  (vgl. IV.); Krystalle (aus Epichlorhydrin + A.); F.  $191^\circ$ . Im Filtrat der Krystallisation findet sich *Phenylthiolphenyldiphenetylsulfoniumplatinichlorid*,  $C_{26}H_{18}O_4Cl_2S_4Pt$ ; braun, krystallinisch; F.  $130^\circ$ . — *Di-p-phenetyldisulfoxyd*,  $C_{16}H_{18}O_4S_2$ ; aus p-Phenetylsulfinsäure, suspendiert in verd.  $H_2SO_4$ , mit HJ und wenig  $SO_2$  auf dem Wasserbad; farblose bis schwach gelbliche Täfelchen (aus A.); F.  $89^\circ$  (war in Teil I irrthümlich zu  $139^\circ$  angegeben); l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tief grünlichbrauner Farbe; gibt mit HJ in Eg. und wenig  $SO_2$  Diphenetyldisulfid. (Dasselbe Reagens, welches so leicht in wss. Lsg. Sulfinsäure zu Disulfoxyden reduziert, reduziert die letzteren Verb. in Eg. zu Disulfiden.) — *Triphenetylsulfoniumdichromat*,  $C_{48}H_{54}O_{12}S_2Cr_2$ ; hellorangerfarben; schm. unscharf bei  $65^\circ$  u. zers. sich rasch an der Luft. — Die Oxydation von *Di-o-carboxyphenyldisulfid* gelang weder mit festem  $KMnO_4$  in Eg. oder Aceton, noch mit  $H_2O_2$  in Eg.; ebenso wenig gelang die Oxydation der Carbäthoxyverb. Das *Chlorid der Säure* bildet, mittels h. Thionylchlorid dargestellt, kleine Prismen (aus Aceton) vom F.  $152^\circ$ ; der *Diäthylester* schm. bei  $118^\circ$ . — *p-Tolylmethyläthersulfinsäure*; aus p-Tolylmethyläther in PÄe. durch Sulfinierung in Ggw. von  $AlCl_3$ ; l. in  $H_2SO_4$  mit tief grünlich-schwarzer Farbe; wird nach der HJ-Methode reduziert zu *Di-p-tolylmethyläther-*

disulfoxyd,  $C_{16}H_{18}O_4S_2$ ; hellgelbe, weiche Prismen (aus A.); F. 83—86°; gibt mit HJ in Eg. *Di-p-tolylmethylätherdisulfid*,  $C_{16}H_{18}O_2S_2$ ; weiche Täfelchen (aus Ä.); F. 73—74°. — Aus dem Disulfoxyd und konz.  $H_2SO_4$  entsteht die *Verb. C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>S<sub>4</sub>* (vgl. III.); weiche Stengel (aus A.); sintern bei 160° und schm. bei 184°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1091—1100. Juni. Univ. Coll. Univ. London.) BLOCH.

H. Colin und A. Sénéchal, *Über die katalytische Oxydation der Phenole in Gegenwart von Eisensalzen*. (Vgl. S. 198.) Säuren verlangsamen die Wirkung der künstlichen peroxydatischen Systeme. Die Vf. haben die *Wirkung starker, sowie einiger schwacher SS. auf das System  $FeCl_3 + H_2O_2$*  auf colorimetrischem Wege bei Anwendung von Hydrochinon studiert. — Die Lsgg. enthielten im Liter 0,5 Mol-g Hydrochinon, 0,85 Mol-g reines  $H_2O_2$ , 0,0001 Mol-g  $FeCl_3$  und steigende Mengen Schwefelsäure. Die Resultate zeigen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit sich in dem Maße vermindert, als die Konzentration der  $H_2SO_4$  vermehrt wird; sie erreicht ein Minimum und wächst dann von neuem. Dies ist wohl auf die B. von CAROSCHER S. aus  $H_2O_2$  und genügend konz.  $H_2SO_4$  zurückzuführen. Bei geringeren Konzentrationen an  $H_2SO_4$  als  $0,008/1$ -n., noch mehr bei Abwesenheit derselben ist die Oxydationsgeschwindigkeit zu einer genauen Messung zu groß. Bei  $0,08/1$ -n.  $H_2SO_4$  fällt das Chinhydron aus; dessen Menge wächst zuerst mit der Konzentration der S., hierauf vermindert sie sich. HCl und  $HNO_3$  geben qualitativ die gleichen Resultate wie  $H_2SO_4$ , die quantitative Messung ist wegen der Wrkg. von  $H_2O_2$  auf HCl u. der Oxydation von Hydrochinon durch  $HNO_3$  unmöglich. — Ferrisulfat verhält sich wie  $FeCl_3$ . — Essigsäure wirkt nur in hohen Konzentrationen verlangsamend; die Rk. wächst dann regelmäßig und rasch an; es bildet sich kein Chinhydron, das peroxydatische System ist vollständig aufgehoben. Die verzögernde Wrkg. der Oxalsäure ist viel stärker; bei  $0,0078/1$ -n. Lsg. wirkt  $H_2SO_4$  nur etwa  $1/40$  so energisch. Diese Wrkg. hängt also nicht mit der Acidität zusammen; überdies verhält sich das neutrale Kaliumoxalat ebenso wie die Säure. Citronensäure verlangsamt die Wrkg. des Systems weniger als Oxalsäure, mehr als Essigsäure; Zutropfen von  $H_2SO_4$  läßt die Oxydation fortschreiten.

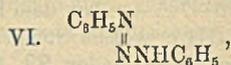
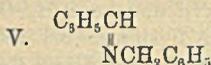
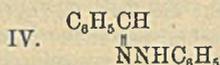
Die verzögernde Wrkg. von SS. auf dieses peroxydatische System dürfte also nicht auf die Acidität, sondern auf die Wrkg. der SS. auf die Eisensalze selbst, auf eine Zurückdrängung der Hydrolyse zurückzuführen sein u. in Zusammenhang stehen mit dem Grad der Beständigkeit der komplexen Ferrisalze dieser SS. in neutraler u. saurer Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 76—79. [3/7.\*]) BLOCH.

R. Ciusa und U. Pestalozza, *Über die Beziehungen des  $\alpha$ -Benzalphenylhydrazons zu einigen stickstoffhaltigen Verbindungen*. Benzalphenylhydrazon (Formel I.) steht in Beziehungen zum Benzalazouanilid (Formel II.) und zum Benzalbenzylamin (Formel III.), mit denen es daher isomorph sein muß:



Das Benzalphenylhydrazon besteht bekanntlich in 2 isomeren Modifikationen, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form; zwischen dem  $\alpha$ -Hydrazon und Benzalbenzylamin ist Isomorphismus von PADOA (Rend. R. Accad. Lincei 13. I. 694) nachgewiesen worden. Ebenso wurden nach Verss. gemeinsam mit PADOA beim Krystallisierenlassen des  $\alpha$ -Hydrazons aus einer ungesättigten Lsg. von Diazoaminobzl. in Lg. je nach der Konzentration dieser Lsg. homogene, gelbe bis gelbbraune Krystalle, F. 155 und 152°, erhalten, die offenbar eine feste Lsg. bilden und 1,57, bezw. 4,92% Diazoaminobenzol enthielten. Entsprechend dem  $\alpha$ -Hydrazon (IV.) müssen daher dem

Benzalbenzylamin und dem Benzolazoanilid (Diazoaminobenzol) die Formeln V. und VI. zukommen:



was mit den bisherigen Konstitutionsannahmen im Einklang steht. Mit Pikrinsäure (1 Mol.) in 96% ig. alkoh. Lsg. liefert das Diazoaminobenzol (Benzolantidiazooanilid von HANTZSCH), F. 96°, einen braunen Nd., Pikrat (?), der sich bald in *Diazobenzolpikrat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OC}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_3$ , bei 85° explodierend, unwandelt. Mit Amylnitrat ergab die äth. Lsg. des Diazoaminobenzols nur *Diazobenzolnitrat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ONO}_2$ , Krystallpulver, bei 90° explodierend, mit  $\beta$ -Naphthol entsteht in alkal. Lsg. *Benzolazo- $\beta$ -naphthol*, F. 134°. Beim  $\frac{1}{3}$ -stdg. Erhitzen von Diazoaminobenzol in Chlf.-Lsg. mit  $\text{HgO}$  an Rückflußkühler wurde ein Hg-Salz des *Diazoaminobenzols*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , goldgelbe Nadelchen, F. 232°, erhalten. Das verschiedene Verhalten des Diazoaminobenzols im Vergleich zum Benzalhydrizon ist durch den sauren Charakter der Diazoamidokörper im Vergleich zu dem schwach basischen der Hydrzone zu erklären. Bestst. des Mol.-Gew. von *Diazoaminobenzol* in Azoxybenzol ergaben die n. Werte 174,5—188,1, ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$  197. (Gazz. chim. ital. 41. I. 391—95. 27/6. 1911. [31/8. 1910.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. B. Senderens und J. Aboulenc, *Katalytische Esterifizierung von aromatischen Säuren auf nassem Weg*. Das früher (vgl. S. 440) bei Fettsäuren angewendete Verf. wurde nun auf aromatische SS. übertragen mit dem Unterschied, daß der geringeren Löslichkeit der S. in A. halber nur 0,5 Mol. S. auf 1 Mol. A. in Verwendung genommen wurde. In bezug auf die Wirksamkeit von Schwefelsäure, Aluminiumsulfat und Kaliumdisulfat auf ihre Esterifizierung lassen sich die aromatischen SS. in zwei Klassen einteilen: 1. solche, bei denen das Carboxyl direkt am Benzolkern haftet (Benzoessäure, Toluylsäure und Salicylsäure); bei ihnen wird die Esterifizierung hauptsächlich durch die B. von Hydraten begünstigt; die Menge des Esters und die Schnelligkeit seiner B. nehmen z. B. mit der Menge der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu; u. 2. solche, deren Carboxyl vom Benzolkern getrennt ist (Phenyllessigsäure, Phenylpropionsäure etc.); hier wirkt die B. von Hydraten kaum mit, dagegen sind es die Zwischenverbb., welche die obigen Körper mit A. bilden, die die Rolle von Katalysatoren spielen, ähnlich der Wrkg. bei Fettsäuren. Es gilt also hier der gleiche Unterschied, welcher sich bei der katalytischen B. von Ketonen aus aromatischen SS. (vgl. SENDERENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 704; C. 1910. I. 1711) geltend gemacht hat.

Benzoessäure gibt mit 95% ig. A. auf Zusatz von 3 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 3-stdg. Kochen 41% der Theorie an Ester, mit 10 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 40 Min. 75,5%, mit 15 cem nach 20 Min. 82%, mit 25 g  $\text{KHSO}_4$  nach 4 Stdn. 30%, mit 25 g wasserfreiem Aluminiumsulfat nach 7 Stdn. 59%. — o-Toluylsäure gibt mit 5 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 4 Stdn. 40%, mit 20 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 1 Stde. 80% Ester; Salicylsäure mit 20 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 1 Stde. 85%; Phenyllessigsäure mit 2 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  88%, mit 10 g  $\text{KHSO}_4$  76,5% und mit 10 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  60,5%; Phenylpropionsäure mit 2 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  92% Ester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1855—57. [26/6.\*]) BLOCH.

Rud. Wegscheider und Alfons Klemenc, *Über Abkömmlinge der Nitrohempinsäure*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 715; C. 1910. II. 1218.) Sd. Anilin vermag das Methoxyl nitrierter Phenoläther zu verseifen; z. B. entsteht dabei aus 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoessäure das 5-Nitroguajacol. Durch Einw. von Anilin

auf Nitrohemipinsäure entsteht unter Verseifung des zur Nitrogruppe p-ständigen Methoxyls eine Anilsäure; das abgespaltene Methyl wird zum Teil zur Methylierung des überschüssigen Anilins verwendet. — Die zweite mögliche Nitromethylnorhemipinanilsäure konnte durch Einw. von Anilin auf Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid dargestellt werden. Die beiden *Nitromethylnorhemipinanilsäuren* leiten sich von derselben Nitromethylnorhemipinsäure ab, da sie bei Wasserabspaltung dasselbe Anil, bei der Acetylierung dasselbe acetylierte Anil und daneben unter Verseifung dieselbe *Nitromethylnorhemipinsäure* geben. Letztere ist identisch mit der von ELBEL aus Nitromethylnoropiainsäure und aus Methylnorhemipinsäure erhaltenen und ist daher *6-Nitro-3-oxy-4-methoxybenzol-1,2-dicarbonsäure*. Die Anilsäure aus dem acetylierten Anhydrid wird durch 1 Mol.  $\text{NH}_3$  neutralisiert, die aus Nitrohemipinsäure und Anilin erst durch zwei; das Phenolhydroxyl der letzteren steht also nicht in o-Stellung zum Carboxyl. Die Anilsäure aus Nitrohemipinsäure und Anilin ist somit *6-Nitro-3-oxy-4-methoxyphthal-2-anilsäure*, die S. aus Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid *6-Nitro-3-oxy-4-methoxyphthal-1-anilsäure*. — Das Verhalten der SS. und ihrer Derivate gegen Eisenchlorid in der Kälte folgt der Regel, daß von den carboxylierten Verb. nur freie o-Oxysäuren Farbreaktionen geben. — Der Anilinrest der Anilsäuren ist sehr leicht verseifbar. — Die Nitromethylnorhemipinsäure wird durch Essigsäureanhydrid nicht acetyliert, sondern nur durch Acetylchlorid; dagegen werden beide Anilsäuren durch Essigsäureanhydrid in das acetylierte Anil verwandelt. Die Acetylgruppe ist sowohl im acetylierten Anhydrid der Nitromethylnorhemipinsäure, als im acetylierten Anil sehr leicht verseifbar.

Versuche (von A. KLEMENC). Man kocht 3 g Nitrohemipinsäure ca. 1 Stde. mit ca. 26 g Anilin und gießt in verd. HCl. Ausbeute 0,8 g eines in KOH unl. Prod., 1,6 g *Nitromethylnorhemipinanilsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2\text{H})^2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^2(\text{NO}_2)^2(\text{OH})^2(\text{OCH}_3)^4$ ; schwach hellgelbe, mkr. Prismen, färbt sich von  $180^\circ$  ab dunkler, F.  $214^\circ$  zu roter Fl., bisweilen schon bei  $183\text{--}184^\circ$  unter Schäumen. Der tiefere F. ist der richtige, während  $214^\circ$  der F. des durch Wasserabspaltung entstehenden Anils ist. Die S. ist l. in A., Amylalkohol, Aceton, swl. in  $\text{CCl}_4$ , Bzl., Ä., W., blutrot in Alkalien und  $\text{NH}_3$ , durch  $\text{CO}_2$  nicht fällbar. Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine schwach braunrote Färbung. Durch mehrstündiges Kochen mit W. entsteht Nitromethylnorhemipinsäure. Die schwach ammoniakalische Lsg. gibt mit  $\text{AgNO}_3$  das Disilbersalz,  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$ ; ein Monoammonium- oder Monosilbersalz konnte nicht erhalten werden. — *6-Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2(\text{OCH}_3)_2$ , aus dem Disilbersalz mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; weiße Krystalle (aus Bzl.-P.Ae.), F.  $148\text{--}149^\circ$ . — Zur Darst. von *Methylnorhemipinsäure* erhitzt man 6 g Hemipinsäure mit 20 cem konz. HCl 7 Stdn. im Rohr auf  $100^\circ$ ; die Trennung von Hemipinsäure erfolgt zweckmäßig durch Auskochen mit wenig Essigester, worin diese leichter l. ist. Ausbeute 1,2 g Methylnorhemipinsäure, F.  $220^\circ$ . Wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit ist die S. nicht nitrierbar. Die Darst. der 6-Nitromethylnorhemipinsäure gelang jedoch durch Entmethylierung der Nitrohemipinsäure durch 15-stdg. Erhitzen mit konz. HCl unter Durchleiten eines Chlorwasserstoffstromes. *6-Nitromethylnorhemipinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_7\text{N}(\text{OCH}_3)$ , weiße, mkr. Blättchen (aus Essigester-P.Ae.), F. bei langsamem Erhitzen  $201\text{--}203^\circ$  unter Schäumen, bei raschem Erhitzen  $205\text{--}206^\circ$ ; ll. in Essigester, swl. in Bzl. Die verd. wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine rubinrote Färbung. — *6-Nitromethylnorhemipinsäuredimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_8\text{N}(\text{OCH}_3)_2$ , aus dem rötlichgelben Silbersalz mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; weiße Blättchen (aus h. Bzl.), F.  $145\text{--}146^\circ$ , ll. in h. W., gibt keine Eisenchloridreaktion. Daß der Ester ein freies Hydroxyl besitzt, zeigt die Löslichkeit in KOH; aus der gelben Lsg. ist er durch HCl unverändert fällbar.

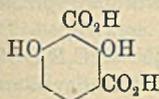
*Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_8\text{N} = \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)(\text{OCOCH}_3)$

( $\text{CO} > \text{O}$ ), aus 6-Nitromethylnorhemipinsäure mit sd. Acetylchlorid ( $3\frac{1}{2}$  Stdn.); derbe Prismen (aus Bzl.-PAe.), F. 165—166°. Unl. in W., wl. in absol. Ä., ll. in h. Bzl. und Acetylchlorid; wird durch sd. W. leicht zu Nitromethylnorhemipinsäure verseift. — Mit Anilin in sd. Ä. oder Bzl. erhält man ein Gemisch der *Anilinsalze* einer acetylierten und nicht acetylierten *Nitromethylnorhemipinanilsäure*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)(\text{OH})(\text{CONHC}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; schwefelgelbe Prismen (aus A.) oder viereckige Tafeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 197—198°, trübt sich an der Luft; wl. in k. W., h. Ä., Bzl., Xylol, PAe., zll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und A., gibt in wss. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  eine schwach rote Färbung. Mit sd. W. entsteht Nitromethylnorhemipinsäure, mit  $\text{KOH}$  6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})^2(\text{OH})^3(\text{OCH}_3)^4(\text{NO}_2)^6$ ; gelbes Krystallpulver (aus Aceton-PAe.), schm. meist bei 192° unter Aufschäumen, wird dann wieder fest und schm. neuerdings bei 213°; der untere F. bleibt manchmal aus. Zll. in Aceton, wl. in Essigester,  $\text{CCl}_4$  und h. W., gibt eine rubinrote Eisenchloridreaktion. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht das wl. Monoammoniumsalz,  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_2$ , F. 229—230° unter Ammoniakentw.; l. in viel h. W. und in einem großen Überschuß von  $\text{NH}_3$ . —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz mit  $\text{AgNO}_3$  in sd. W.; gelber, pulveriger Nd. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus dem Lsg. von 1 Mol. Anilsäure in 2 Mol. 0,1-n.  $\text{KOH}$  bei 70°; orangeroter Nd.

6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2(\text{OCH}_3)_2$ , aus dem Monosilbersalz beim Stehen mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; weiße Krystalle (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 192—193° unter Schäumen, ll. in h., wl. in k.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , färbt sich an der Luft gelb. Beim Schütteln mit verd. Eisenchloridlsg. tritt keine Färbung auf, beim Kochen damit Braunfärbung. Langsam l. in  $\text{NH}_3$ , schneller in  $\text{KOH}$ . — 6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2(\text{OCH}_3)_3$ , aus dem Disilbersalz der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; kugelige Krystallaggregate (aus h. Bzl.), F. 170° unter Schäumen, ll. in h., wl. in k. Bzl. — Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure auf den F. in einer verd. Kohlenstoffatmosphäre erfolgt starke Verkohlung; glatt geht die Wasserabspaltung bei 19-stdg. Kochen mit Xylol vor sich. — 6-Nitromethylnorhemipinanil,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ , körnige Krystalle (aus h. Xylol), F. 214—215°; ll. in Bzl., durch PAe. fällbar; gibt in wss. Lsg. keine Eisenchloridreaktion. Es entsteht ferner durch 7-stdg. Kochen des Anilinsalzes vom F. 197° (s. o.) mit Xylol, durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylesters auf 198°, wahrscheinlich auch durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der Nitromethylnorhemipinsäure mit Anilin. — Acetylnitromethylnorhemipinanil,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$ , entsteht neben Nitromethylnorhemipinsäure aus Nitromethylnorhemipin-2- und -1-anilsäure mit Essigsäureanhydrid und etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  am sd. Wasserbad, ferner aus Nitromethylnorhemipinanil mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; weiße Blättchen (aus Bzl.-PAe.), F. 212 bis 213°, ll. in Bzl.; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in der Kälte keine Färbung. Durch Verseifung mit 2 Mol.  $\text{KOH}$  bei Zimmertemp. entsteht Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure. — Die Überführung der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure in die 2-Anilsäure über das acetylierte Anil kommt als Darstellungsmethode für letztere in Betracht. (Monatshfte f. Chemie 32. 377—401. 6/6. [2/3.\*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)  
HÖHN.

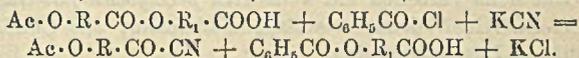
Paul Waitz, *Über die Stellung der Substituenten in der  $\alpha$ -Resodicarbonsäure*. Die beim Erwärmen von Resorcin mit Ammoniumcarbonat unter den von SENHOFER u. BRUNNER (vgl. BRUNNER, LIEBIGS Ann. 351. 320; C. 1907. I. 1402) angegebenen Bedingungen neben  $\beta$ -Resorcylsäure (2,4-Dioxybenzol-1-carbonsäure) u.  $\gamma$ -Resorcylsäure (2,6-Dioxybenzol-1-carbonsäure) entstehende  $\alpha$ -Resodicarbonsäure ist aus jeder dieser beiden SS. durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat synthetisierbar und zerfällt beim Erwärmen mit W. unter Druck in  $\text{CO}_2$  und ein Gemisch von  $\beta$ - und

$\gamma$ -Resorecylsäure; daraus folgt, daß ihr die Konstitution einer 2,6-Dioxybenzol-1,3-dicarbonssäure, entsprechend nebenstehender Formel, zukommt. — Die Trennung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Resorecylsäure erfolgt am besten mit w. Chlf., worin die  $\gamma$ -S. viel leichter l. ist. — Man erhitzt 30 g  $\beta$ -Resorecylsäure mit 160 g Ammoniumcarbonat u. 150 cem W. 20 Stdn. im verschlossenen Gefäß auf ca. 130°; Ausbeute an  $\alpha$ -Resodicarbonssäure,  $C_6H_6O_6$ , 4 g. — Aus 20 g  $\gamma$ -Resorecylsäure werden analog 0,5 g  $\alpha$ -Resodicarbonssäure erhalten. — Zum Abbau werden 8 g  $\alpha$ -Resodicarbonssäure mit 60 cem W. im Rohr 48 Stdn. im sd. Wasserbade erhitzt. (Monatshefte f. Chemie 32. 427—34. 6/6. [23/3.\*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.)



HÖHN.

Francis Francis und M. Nierenstein, Über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankalium auf Benzoyloxybenzoesäuren und acylierte Oxybenzoyloxybenzoesäuren. Vff. haben die Rk. von FRANCIS und DAVIS (Journ. Chem. Soc. London 95. 1404; vgl. auch DAVIS, Journ. Chem. Soc. London 97. 949; C. 1909. II. 1227; 1910. II. 212), die Einw. von Acylechloriden und KCN in wss. Lsg. auf Aldehyde, bei den Oxybenzoyloxybenzoesäuren angewandt, die Verb. vom Typus der Galloylellsäure (vgl. NIERENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628; C. 1910. I. 1604) und im allgemeinen gerbstoffartige Verb. (vgl. FISCHER, FREUDENBERG, LIEBIGS Ann. 372. 32; C. 1910. I. 1516) darstellen. In einigen Fällen, bei negativ substituierten Kernen, verlief die Rk., wie erwartet, nach der Gleichung:



*m*-Nitrobenzoyl-*m*-oxybenzoesäure,  $C_{14}H_9O_6N = (\text{NO}_2)C_6H_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot C_6H_4\cdot\text{COOH}$ , B. aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und *m*-Oxybenzoesäure in 10%ig. NaOH bei 40°; Nadeln, aus A., F. 241°; l. in A., Essigsäure, Methylalkohol, unl. in Chlf. Bzl. — *m*-Nitrobenzoyl-*p*-oxybenzoesäure,  $C_{14}H_9O_6N$ , Nadeln, aus Methylalkohol, F. 273 bis 274° (Zers.) — Bei der Einw. von Benzoylchlorid und KCN in W. auf die beiden SS. entstehen Benzoyl-*m*-, bzw. -*p*-oxybenzoesäure u. das Nitril (s. obige Gleichung), das nach dem Verseifen mit konz. HCl *m*-Nitrobenzoylameisensäure,  $C_8H_5O_5N = (\text{NO}_2)C_6H_4\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ , F. 77—78°, aus verd. Methylalkohol lieferte. — *m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoesäure,  $C_{10}H_7O_7N = C_2H_5\text{O}\cdot\text{OC}\cdot\text{OC}_6H_3\cdot(\text{NO}_2)\cdot\text{COOH}$ , B. aus *m*-Nitro-*p*-oxybenzoesäure in  $\frac{1}{2}$  n.-NaOH mit chlorkohlensaurem Äthyl; Nadeln, aus A. + h. W., F. 117°, erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen, weißen M.; l. in A., Methylalkohol, Aceton. — *m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoylchlorid,  $C_{10}H_7O_6N\cdot\text{Cl} = C_2H_5\cdot\text{OOC}\cdot\text{OC}_6H_3\cdot(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{Cl}$ , B. aus der S. mit  $\text{PCl}_5$  auf dem Wasserbade; Nadeln, aus Lg. + etwas Chlf., F. 72°; l. in Lg., viel Chlf. und Bzl. — *m*-Nitro-*p*-carboäthoxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure,  $C_{17}H_{13}O_8N = C_2H_5\cdot\text{OOC}\cdot\text{O}\cdot C_6H_3\cdot(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot C_6H_4\cdot\text{COOH}$ , B. aus wasserfreier *p*-Oxybenzoesäure in  $\frac{1}{2}$  n.-NaOH mit vorstehendem Chlorid in Lg. +  $\frac{1}{2}$  n.-NaOH unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz; schuppenartige Blättchen, aus Aceton + viel W., Nadeln, aus verd. A., beginnt bei 184° zu sintern, spaltet bei 184—194° langsam  $\text{CO}_2$  ab und schm. bei 194—196°; ll. in A., Methylalkohol, Aceton; wl. in Bzl., Ä., Chlf. — Bei der Aufspaltung mittels Benzoylchlorid und KCN unter starker Kühlung entsteht Benzoyl-*p*-oxybenzoesäure und das Nitril, das selbst nicht isoliert werden konnte und mit konz. HCl auf dem Wasserbade in die *m*-Nitro-*p*-oxybenzoylameisensäure,  $C_8H_6O_6N = (\text{NO}_2)(\text{OH})\cdot C_6H_3\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ , übergeführt wurde; Schuppen aus Chlf., F. 61°, sintert bei 59°; in frischem Zustande l. in A. und Methylalkohol, längere Zeit im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet, auch in Chlf. u. Bzl.; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine braune Färbung.

Dicarboäthoxyprotocatechusäure,  $C_{13}H_{11}O_8 = (C_2H_5\text{OO}\cdot\text{CO})_2C_6H_3\cdot\text{COOH}$  (vergl.

DANIEL, NIERENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 701; C. 1911. I. 1250; Blättchen, aus Aceton + W., F. 122—123° unter Gasentw. — *Dicarboäthoxyprotocatechuychlorid*,  $C_{13}H_{13}O_7Cl = (C_2H_5OOCO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot Cl$ , Krystalle, aus Lg. + Chlf., F. 55°. — *Dicarboäthoxyprotocatechuylo-nitrosalicylsäure*,  $C_{20}H_{17}O_{12}N = (C_2H_5OOCO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)COOH$ , B. aus dem Chlorid in Ä. und o-Nitrosalicylsäure in  $\frac{1}{10}$  n.-NaOH und W. unter starker Eiskühlung; Nadeln, aus Aceton + h. W., F. 212—214° bei schnellem Erhitzen unter starker Zers.; l. in A., Methylalkohol, Aceton, unl. in Chlf., Bzl. — Bei Einw. von Benzoylchlorid und KCN entsteht *Benzoylo-nitrosalicylsäure*,  $C_{14}H_9O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2) \cdot COOH$ , aus A., F. 117°, und das Nitril, aus dem man mit konz. HCl die *Protocatechuyameisensäure*,  $C_8H_6O_5 = (OH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot COOH$ , erhält; Nadeln, aus 1 Tl. Lg. + 2 Tln. Chlf., F. 92°; ll. in A., Aceton; färbt sich mit  $FeCl_3$  grün. — *Dicarboäthoxybenzoylcyanid*,  $C_{14}H_{10}O_7 = (C_2H_5OOCO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CN$ , B. aus Dicarboäthoxyprotocatechuychlorid in Ä. mit KCN in W. + konz. HCl unter starker Kühlung; Nadeln, aus Lg., F. 38°; gibt beim Verseifen die beschriebene Protocatechuyameisensäure. — *p-Carboäthoxybenzoylo-p-nitrosalicylsäure*,  $C_{17}H_{13}O_8N = C_2H_5OOCOC_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)COOH$ , B. aus p-Nitrosalicylsäure in  $\frac{1}{10}$  n.-KOH mit p-Carboäthoxybenzoylchlorid; Prismen, aus Aceton + h. W., F. 194—196° (Zers.); ll. in A., Methylalkohol, schwerer in Aceton, unl. in Bzl., Chlf., Ä. — Mit Benzoylchlorid u. KCN gibt die S. unter starker Eiskühlung *p-Carboäthoxybenzoylcyanid*,  $C_{11}H_9O_4N = C_2H_5OOC \cdot OC_6H_4 \cdot CO \cdot CN$ , Nadeln, aus Lg., F. 34°; ll. in allen Lösungsmitteln außer in W. Gibt beim Verseifen mit konz. HCl *p-Oxybenzoylameisensäure*,  $C_8H_6O_4 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$ ; Würfel, aus Bzl., Nüdelchen, aus Chlf., F. 84°; ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

*Pentaacetylgalloylgallussäure (Pentaacetyldigallussäure)* (vgl. NIERENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1122; C. 1909. I. 1558) gibt mit Benzoylchlorid und KCN in W. unter starker Kühlung *5-Benzoyl-3,4-diacetylgallussäure*,  $C_{18}H_{14}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COOH$ , und das Nitril; die S. bildet Nadeln, aus Methylalkohol, F. 178—179°; gibt beim Verseifen mit verd.  $H_2SO_4$  Gallussäure u. Benzoesäure. Der in  $Na_2CO_3$  unl. Teil des Aufspaltungsprod. der Pentaacetylgalloylgallussäure, das Nitril, gibt mit konz. HCl die *Galloylameisensäure*,  $C_8H_6O_5 = (OH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot COOH$ ; Nadeln, aus verd. A. (1 : 2), F. 114—116°; ll. in A., Methylalkohol, Bzl., Chlf.; gibt mit  $FeCl_3$  dieselbe Färbung wie Gallussäure, mit KCN zum Unterschied von dieser dagegen Violettfärbung; reduziert FEHLINGSche Lsg.; absorbiert in Alkali lebhaft Sauerstoff, indem sie sich tief rot färbt. — *Tricarboäthoxygalloylcyanid*,  $C_{17}H_{17}O_{10}N = (C_2H_5OOCO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CN$ , B. aus Tricarboäthoxygalloylchlorid mit KCN in W. und konz. HCl unter Eiskühlung; Nüdelchen, aus Lg., F. 98°; ll. in A., Methylalkohol, Chlf., Bzl., Lg.; gibt beim Verseifen oben beschriebene Galloylameisensäure. — Der positive Ausfall der Aufspaltung der Pentaacetylgalloylgallussäure spricht zugunsten der Annahme von NIERENSTEIN, daß die eine Komponente des Tanningemenges die Digallussäure, bezw. die Galloylgallussäure ist.

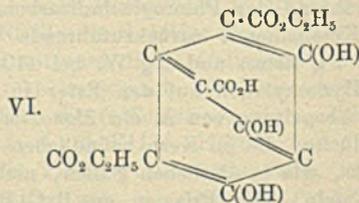
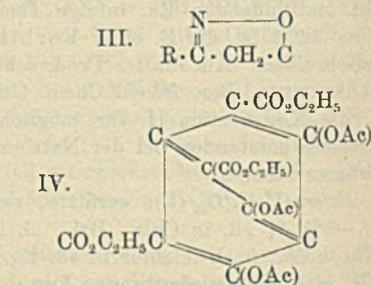
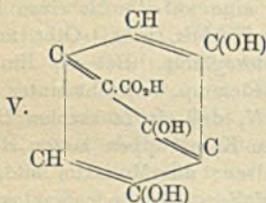
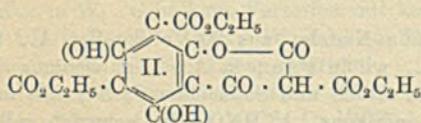
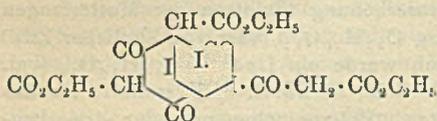
Von denjenigen Substanzen, bei denen die Aufspaltung mit Benzoylchlorid u. KCN negativ ausfiel (vergl. Original), sind folgende von den Vff. neu dargestellt worden: *p-Carboäthoxybenzoylo-m-oxybenzoesäure*,  $C_{17}H_{14}O_7 = C_2H_5OOCO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot COOH$ , B. aus m-Oxybenzoesäure in  $\frac{2}{10}$  n.-KOH mit dem nach FISCHER (l. c.) gewonnenen Chlorid in Ä.; Schuppen, aus Aceton und W., F. 148°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Dicarbomethoxy- $\beta$ -resorcyl-p-oxy-m-nitrobenzoesäure*,  $C_{18}H_{13}O_{12}N = (CH_3OOCO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot (NO_2)C_6H_3 \cdot COOH$ , B. aus dem Chlorid der Dicarbomethoxy- $\beta$ -resorcylsäure u. p-Oxy-m-nitrobenzoesäure in alkal. Lsg.; Nadeln, aus A., F. 172° unter starker Zers. (LIEBIGS Ann. 382. 194—210. 4/7. [6/5.] Bristol. Chem. Inst. der Univ.)

Hermann Leuchs und Fritz Simion, *Über die bei der Darstellung des Phloroglucindiacarbonsäureesters entstehenden Nebenprodukte.* (Vgl. LEUCHS, GESERICK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4172; C. 1909. I. 283.) Die Kondensation des Malonesters läßt sich bequemer als bei der früheren Arbeitsweise durch Darst. des Na-Salzes in alkoh. Lsg. ausführen, ohne daß die Isolierung von Kohlensäureester dadurch erschwert würde. Man erhält sehr reinen Diester, wenn man die Abscheidung nur mit einem Teil der berechneten Säuremenge vornimmt. Das Filtrat gibt dann bei weiterem Ansäuern einen harzigen, teilweise krystallinisch werdenden Nd., der frei von Diester ist, und aus dem Vf. in umständlicher Weise (vgl. das Original) fünf verschiedene Körper isoliert haben. Am reichlichsten fand sich ein Ester  $C_{17}H_{20}O_{10}$  vor, dem die Konstitution I. zukommt, in geringerer Menge eine Säure  $C_{15}H_{16}O_{10} = R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , und ein Ester  $C_{14}H_{16}O_8 = R \cdot CO \cdot CH_3$ , die offenbar sekundär durch Einw. der bei der Isolierung vorhandenen alkal. u. sauren Lsg. aus dem Ester  $C_{17}H_{20}O_{10}$  durch Verseifung, bezw. nachherige Abspaltung von  $CO_2$  entstanden sind. Einer beim normalen Gang der Verarbeitung nicht stattfindenden Rk. infolge Temperaturerhöhung (Erhitzen der Mutterlauge auf ca.  $140^\circ$ ) ist die B. einer Verbindung  $C_{22}H_{20}O_{12}$  (oder von ähnlicher Zus.) zuzuschreiben. Als fünftes Prod. schließlich wurde ein Lacton  $C_{18}H_{18}O_{11}$  (vgl. WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1272; C. 99. I. 1271) isoliert, für das Vf. die Konstitution II. für möglich halten. Phloroglucinmono- oder -tricarbonsäureester entstanden bei der Natriumkondensation des Malonesters nicht in nachweisbarer Menge.

Ester  $C_{17}H_{20}O_{10}$  (I.): verfilzte, reinweiße Nadeln, aus 20 Volumteilen A., F.  $95\frac{1}{2}$ — $96\frac{1}{2}^\circ$ ; sll. in Chlf., Bzl., zl. in Ä., wl. in PAe., k. A., l. in weniger als 3 Tln. h. A., noch leichter in sd. Eg.; l. in Alkali und Soda ohne Farbe; gibt mit  $FeCl_3$  in A. eine tiefrotbraune Lsg.; gibt mit konz., k.  $HNO_3$  eine schwach gelbe Lsg., während der Phloroglucindiacarbonsäureester eine auf die B. eines komplizierten Ketenchinons zurückzuführende tiefviolette Farbkr. gibt. Gibt mit Kali (5 g auf 1 g Ester) und 2 g W. bei  $110$ — $130^\circ$  Phloroglucin. Bei der Einw. von 4 Mol. Hydroxylamin auf den Ester in A. bei Siedetemp. entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von A. ein Monoxim  $C_{15}H_{15}O_9N$ , daß ein Isoxazolone III. darstellen dürfte; die im Kern befindlichen tautomeren Ketogruppen lassen sich also auch hier, wie in ähnlichen Fällen, nicht nachweisen; das Monoxim bildet vierseitige Tafeln, bezw. Prismen, aus Bzl., F.  $203$ — $204^\circ$  (Zers.); in Soda farblos l.; daneben wurde eine geringe Menge eines in h. A. swl. Esters isoliert: Nadeln, F. rasch erhitzt gegen  $230^\circ$  (Zers.).

Bei der Acetylierung des Esters mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp. entsteht ein Triacetylderivat, Verbindung  $C_{23}H_{24}O_{12}$ , in dem außerdem eine Wasserabspaltung stattgefunden hat, wobei wahrscheinlich das Methylen der Seitenkette mit einer tautomeren Ketogruppe des Kerns, jedenfalls der p-ständigen, reagiert hat, entsprechend Formel IV.; es bildet gelbliche, domatische Prismen, aus 20 Volumteilen A., F.  $109$ — $110^\circ$ ; ll. in Aceton, Bzl., Eg., wl. in Ä. Die Mutterlauge des Triacetylderivats gab noch sehr wenig einer Substanz, die aus 80 Volumteilen A. vierseitige gelbe Blättchen vom F.  $260^\circ$  (unter Rotfärbung) bildete, in W. zl. war und ein Na-Salz darstellte, aus dem mit  $H_2SO_4$  ein in Nadeln krystallisierender Ester  $C_{21}H_{20}O_{12}$  abgeschieden wurde vom F.  $145$ — $146^\circ$ , der seine Entstehung vermutlich der Anwesenheit geringer Mengen der S. vom F.  $165^\circ$  (s. u.) im Ausgangsmaterial verdankt. — Durch völlige Verseifung des Triacetylderivats mit HJ (D. 1,7) bei Siedetemp. resultierte unter Abspaltung von  $CO_2$  eine Säure  $C_9H_8O_6$  (V.); federförmig verwachsene Nadeln, aus Eg., ist bei  $300^\circ$  noch nicht geschm.; unl. in W., swl. in h. A., etwas leichter in Eg.; l. in Bicarbonatlsg., fällt beim Ansäuern wieder aus; die alkal. Lsg. reduziert Permanganat.

Eine Anhydrierung des Esters erfolgte auch durch Einw. von konz.  $H_2SO_4$  unter B. der Verbindung  $C_{17}H_{18}O_8$ ; sechseckige Nadeln, aus Bzl. und A., F. 153 bis 154°; mäßig wl. in Ä., zll. in h. Bzl., ll. in Eg., Aceton. — Bei der Einw. von ca. 4 Mol.  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH auf den Ester  $C_{17}H_{20}O_{10}$  resultierte die Verbindung  $C_{15}H_{14}O_6$ , der wohl Formel VI. zukommt; geriefte prismatische Krystalle, aus 15 Teilen heißem Benzol, F. 162—163°. — Die beiden letzten Anhydride ließen sich mit HJ nicht wie IV. in die S. V. überführen. — Durch Einw. von konz.  $HNO_3$  (D. 1,4) wird der Ester  $C_{17}H_{20}O_{10}$  gespalten unter B. des Esters  $C_{14}H_{10}O_8$ ; farblose, breite Nadeln, aus h. absol. A., F. 128—129°; ll. in Chlf., Aceton, zll. in Bzl., Ä., wl. in PAe., zwl. in k. A., Eg. Als zweites Prod. entstand eine Verbindung  $C_{16}H_{18}O_{10}$ , Nadeln oder Prismen, aus wenig h. A., F. 99—100°, viel leichter l. in A. Der Ester  $C_{14}H_{16}O_8$  ist identisch mit dem bei der Kondensation isolierten Prod. (vgl. die Einleitung) u. ist isomer mit einem von JORDAN (Journ. Chem. Soc. London 71. 1111) gewonnenen Ester vom F. 90°, der, gleichfalls ein Derivat des Phloroglucins, die zwei Carbäthoxyle auf Kern und Seitenkette verteilt enthält.



Die bei der Kondensation erhaltene Säure  $C_{10}H_{16}O_{10}$  bildet farblose, schief abgeschnittene Prismen, aus viel h. Bzl., F. gegen 165° bei raschem Erhitzen unter lebhafter Gasentw.; swl. in Ä., viel leichter in A., unl. in k. PAe. Verflüssigt verliert sie  $CO_2$  unter B. des oben beschriebenen Esters  $C_{14}H_{16}O_8$ , mit Essigsäure und Natriumacetat gibt sie den oben beschriebenen Ester  $C_{21}H_{20}O_{12}$  vom F. 145—146°. — Der bei der Kondensation erhaltene Ester  $C_{22}H_{20}O_{12}$  bildet aus viel h. A. oder ca. 20 Tln. Eg. schwach gelbliche Nadeln vom F. 196—197°; swl. in k. Eg., Bzl., A., kaum l. in Ä., ll. in Chlf.; die Lsg. in A. fluoresciert schwach grünlichgelb. — Das Lacton  $C_{18}H_{18}O_{11}$  (II.) bildet aus 30 Tln. Bzl. Aggregate gelblicher, spitziger, vierseitiger Blättchen, F. 177—178°; zll. in Chlf., h. Eg., schwerer in h. Aceton, Essigester, A., swl. in Ä., unl. in PAe.; l. in überschüssiger Sodalslg., bei schwachem Ansäuern, am besten mit Essigsäure, fällt ein in W. wl. Na-Salz. Bei der Kaliumschmelze gibt es Phloroglucin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1874—84. 8/7. [19/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Emil Erlenmeyer, Über labile, ineinander vericandelbare Isomere der gleichen Struktur. Durch die Struktur- und Stereochemie wird die sonst denkbare intramolekulare Bewegungsfähigkeit der Atome im Molekül durch Annahme ihrer gegen-

seitig fixierten Stellung wesentlich beschränkt. Die aus einer vollständigen Aufhebung der intramolekularen Bewegung sich ergebende Vorstellung von absol. starren Molekülen erscheint nicht zulässig, da die Funktionen, die die organischen Substanzen im Pflanzen- und Tierorganismus zweifellos ausüben, nur mit intramolekular beweglichen Molekülen denkbar sind. Solange man nur den F. bestimmt, dürfte es kaum möglich sein, die von der Theorie geforderten Eigenschaftsschwankungen bei intramolekular beweglichen Molekülen jedesmal nachzuweisen. Es ist dringend notwendig, neben dem F. auch anderen Eigenschaften und Eigenschaftsunterschieden, selbst den scheinbar geringsten, mehr Beachtung zu schenken.

Vf. bespricht eingehend die Verhältnisse bei den *Zimtsäuren* in folgenden Kapiteln: Die labile Zimtsäure der Isoreihe (LIEBERMANN). Spontane Umwandlung der Isozimtsäure in Allozimtsäure. Über die Wiederauffindung der beiden Isozimtsäuren. Darst. der Allozimtsäure u. der Isozimtsäure ERLÉNMEYERS aus  $\alpha$ -Bromallozimtsäure von ERLÉNMEYER jun. und ALLEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 837; C. 1905. I. 872). Isozimtsäuredibromid, aus der S. und der berechneten Menge Brom in  $CS_2$ ; Öl; zers. sich beim Erhitzen mit W. unter B. eines flüchtigen, nach Bromstyrol riechenden Körpers. — Isozimtsäures Brucin,  $C_{23}H_{26}O_4N_2$ ,  $C_9H_8O_3$ ; zerreibliche, gelatineartige M.; F.  $56^\circ$ ; wird, gepulvert, leicht klebrig. Bei Zers. des Salzes mit verd. HCl und sofortiger Extraktion mit PAe. erhält man beim Eindunsten neben wenig Allosäure vorwiegend Isosäure. — Isozimtsäure (ERLÉNMEYER) läßt sich in Allozimtsäure überführen durch alkoh. Bromzinklg. oder durch verd.  $H_2SO_4$  in A. — Krystallinisches Brucinsalz der Allozimtsäure,  $C_{23}H_{26}O_4N_2$ ,  $C_9H_8O_3$ , Krystalle aus A.; F.  $151^\circ$ . — Nichtkrystallinisches Brucinsalz, glasig, scheint unter gewissen Bedingungen krystallinisch zu werden, leichter l.; höchster beobachteter F.  $129^\circ$ . Das krystallinische Salz liefert beim Ansäuern Isosäure (LIEBERMANN), desgleichen das nichtkrystallinische. (Über Einzelheiten vgl. das Original.)

Bezüglich der Isozimtsäure (ERLÉNMEYER) und ihres Verhältnisses zur Allozimtsäure lassen sich die neueren Versuchsergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: Die ERLÉNMEYERSche Isosäure besitzt die von ihrem Entdecker beschriebenen Eigenschaften, und zeigt die Umwandlungsfähigkeit in Allozimtsäure; sie liefert bei der Salzbildung mit Anilin das von LIEBERMANN entdeckte Anilinsalz der Allozimtsäure. Die Allosäure geht durch alkoh. Bromzinklg. oder verd.  $H_2SO_4$  der Isozimtsäure (E.) über. — Bezüglich der LIEBERMANNschen Isosäure steht folgendes fest. Die Isosäure (L.) schm. bei  $58-59^\circ$ ; sie ist, wie durch krystallographische Messungen festgestellt wurde, von der Allozimtsäure verschieden. Die S. wandelt sich spontan in Allosäure um; in der S. liegt eine selbständige Modifikation vor. Isosäure (L.) erhält man nicht nur aus natürlicher Quelle, sondern auch bei der Salzbildung der Allosäure mit Brucin, sowie durch Reduktion der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure. Die B. von 2 in Löslichkeit, F., Krystallisations- u. Drehungsvermögen verschiedenen Salzen aus Brucin und Allosäure kann nicht auf eine Trennung der Allosäure zurückgeführt werden. Mindestens gibt es 2, wahrscheinlich 3 gleichzusammengesetzte Brucinsalze, das Salz der Isosäure (E.), das der Isosäure (L.) und das amorphe, holoedrische Isosäure (L.) liefernde Salz. Trimorphie kann bei den SS. nicht vorliegen. — Durch krystallographische Messung sind die folgenden labilen Zimtsäuren der Isoreihe festgelegt: 1. Isozimtsäure ERLÉNMEYER, 2. Isosäure LIEBERMANN (rechts hemiedrisch), 3. dieselbe holoedrisch, 4. Allosäure (hemiedrisch), 5. Allosäure (holoedrisch), 6. Triklone Zimtsäure.

Schließlich bespricht Vf. die neueren Unterss. der labilen Zimtsäuren der Isoreihe von BÜLMANN u. LIEBERMANN. Die von BÜLMANN behauptete, aber nicht bewiesene Infektionshypothese kann nicht als Argument für die Trimorphie betrachtet werden. Folgende positive Resultate (von LIEBERMANN, ERLÉNMEYER sen.

und jun.) beweisen die Isomerie: Die verschiedene Rk.- und Umwandlungsgeschwindigkeit von Allosäure einerseits und Isosäure L., resp. E. andererseits. Die Existenz von 3 in ihren Eigenschaften sich unterscheidenden Salzen der labilen Zimtsäure der Isoreihe von der gleichen Zus. Die selbständige Existenz der 3 SS. in der Schmelze. Der unveränderte Durchgang der 3 SS. durch ihre Kalksalze. Die verschiedenen Werte für die Leitfähigkeit. — Aus dem Verhalten der labilen SS. der Isoreihe ist zu schließen, daß hier weder durch die Struktur, noch durch die Stereochemie erklärbare labile Isomere vorliegen, deren Verschiedenheit auf eine noch nicht bekannte Lageverschiedenheit irgend welcher Teile des Moleküls zurückgeführt werden muß. Wichtig ist die Tatsache, daß Allosäure durch Wärmezufuhr (in Schmelze oder in Lsg.) schließlich in die labilste S., die Isosäure (E.) übergeht. Nach den gemachten Erfahrungen ist die Isosäure (E.) als die labilste und energiereichste, die Allosäure als die stabilste, an Energie ärmste zu betrachten; die Isosäure (L.) steht in der Mitte. Gelingt es, äußere Anstöße, die die Umwandlung in die stabile Lage bewirken, abzuhalten, so läßt sich die Isosäure (E.) Jahre hindurch in dem labilen Gleichgewichtszustand unverändert erhalten. Die energiereichste Form geht unter vorübergehender B. der energieärmeren Isosäure (L.) ganz allmählich in die energieärmste Form, die Allosäure, über. Sehr oft erfolgt ein plötzlicher Übergang der energiereichsten Isosäure (E.) in die Allosäure. Vf. vergleicht diese Erscheinungen mit den Verhältnissen bei einem sowohl im stabilen wie im labilen Gleichgewichtszustand aufstellbaren Körper, einem langgestreckten vierseitigen Prisma. — Trifft man bei der Umwandlung von Allosäure in Isosäure (E.) durch Zufuhr von Wärme die Bedingungen so, daß in der labilen Gleichgewichtslage die Teile des Moleküls in der neuen Anordnung zur Ruhe kommen können, so muß es gelingen, das labile Molekül in seiner Lage längere Zeit zu erhalten. Zweckmäßig dürfte dies durch rasches Abkühlen nach der Umwandlung erreicht werden. Da sich aber die für die Umwandlung erforderliche Wärmezufuhr nicht dosieren läßt, so wird stets mit einer gewissen Unsicherheit bei diesen labilen Formen zu kämpfen sein. (Biochem. Ztschr. 34. 306—53. 19/7. [10/6.] Dahlem b. Berlin. Chem. Lab. d. Kais. Biolog. Anst.) Jost.

Emil Erlenmeyer, *Über die isomeren Säuren der Zimtsäurereihe.* (Frühere Mitt. s. Original.) *Synthetische Zimtsäure* ist ein einheitlich kristallisierendes Gemisch von *Storaxzimtsäure* und *Heterozimtsäure*. *Storaxzimtsäure* liefert beim Erhitzen *Storax- $\beta$ -zimtsäure*, welche die labile, energiereichere Modifikation vorstellt. *Storaxsäure* läßt sich in *Heterosäure* umwandeln, welche als energieärmere S. zu gelten hat. — Vf. spricht über die Unterschiede der *Storaxsäure* und der synthetischen *Zimtsäure*. Die Verschiedenheit der kristallographischen Konstanten dieser beiden SS. kommen auch bei ihren *Dibromiden* und *Dichloriden* deutlich zum Ausdruck. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Messungsergebnisse der synthetischen *Dibromide* und *Dichloride*, die zu ganz verschiedenen Zeiten an Präparaten verschiedener Darst. von verschiedenen Beobachtern festgestellt wurden. Dies spricht dafür, daß die synthetische S. nicht ein zufälliges Gemisch sein kann, sondern daß sie eine Kombination von konstanten Eigenschaften vorstellt. — Von derselben Art wie bei den *Zimtsäuren* sind die Unterschiede bei den aus 75%ig. A. kristallisierten sauren K-Salzen. Das Salz der *Storaxsäure* bildet linealartige Krystalle, das der synthetischen S. silberglänzende Blättchen ohne geradlinige Umgrenzungslinien. Aus jedem der Salze wird die zur Darst. verwendete S. zurückgewonnen.

Die *Athylester* der beiden SS. unterscheiden sich im Geruch und verhalten sich bei der Dest. vollständig verschieden. Der Ester der *Storaxsäure* siedet innerhalb 2,5—3°, der der synthetischen S. innerhalb 12—13° und zwar unter Hinter-

lassung eines erheblichen Rückstandes (Gemisch). — Entscheidend ist, daß die synthetische S. sich in Storax- und Heterosäure zerlegen läßt. — Vf. erörtert die Unterschiede von Storax- und Heterosäure; besonders eingehend wurden die Dibromide (krystallographisch) untersucht. — Die Heterozimtsäure läßt sich durch die krystallographische Unters. des Dibromids als ein von der Storaxsäure verschiedenes, selbständiges Individuum festlegen. Heterosäure muß die gleiche Struktur haben wie Storaxsäure. — Gelingt es, Storaxsäure unter Bedingungen, unter denen eine Veränderung in der Zus. des Moleküls ausgeschlossen ist, in synthetische S. und damit in Heterosäure überzuführen, so ist der Beweis erbracht, daß die in der synthetischen S. neben Storaxsäure vorhandenen Begleitsäuren die gleiche Konstitution wie Storaxsäure besitzen müssen.

Aus der Tatsache, daß beim Durchgang durch die verschiedensten Salze und Derivate meist der Charakter der angewandten Zimtsäure erhalten bleibt, schließt Vf., daß es 2 verschiedene Benzaldehyde gibt. In der Tat läßt sich beobachten, daß die Unterschiede bei der Zimtsäure von den zur Darst. benutzten Benzaldehyden abhängen. — Es hat sich nachweisen lassen, daß im synthetischen *Benzaldehyd* nicht irgend ein anders zusammengesetzter Aldehyd vorhanden ist. Die Tatsache, daß der natürliche Benzaldehyd vor der HCN-Entziehung vorwiegend aus Storaxbenzaldehyd, nachher aus synthetischem besteht, wird nur verständlich, wenn man annimmt, daß das Verf. der Entblausäuerung eine Umwandlung von Storaxbenzaldehyd in synthetischen Benzaldehyd bewirkt. Diese Wrkg. wird durch die Kalkmilch hervorgebracht. Abwesenheit von Oxyaldehyd im entblausäuerten Benzaldehyd konnte nachgewiesen werden. Außerdem läßt sich aus den 3 Oxyzimtsäuren mit Storaxsäure keine mit der synthetischen Zimtsäure übereinstimmende Mischung herstellen. — Die Überführung von Storaxsäure in synthetische S. gelingt, wenn man die S. in alkal. Lsg. unter Zusatz von  $\text{KMnO}_4$  und gleichzeitiger Wasserdampfdest. oxydiert und den entstandenen Benzaldehyd kondensiert. (Biochem. Ztschr. 34. 355—85. 29/7. [24/6.] Dahlem b. Berlin. Chem. Lab. d. Kais. Biolog. Anst.)

JOST.

E. Erlenmeyer, G. Hilgendorff und Th. Marx, *Trennung und Umwandlung bei den Benzaldehyden*. Bei der PERKINSchen Rk. entsteht aus natürlichem Benzaldehyd vor der Entblausäuerung *Storaxzimtsäure*, nach der Entblausäuerung mit Kalkmilch und  $\text{FeSO}_4$  dagegen *synthetische*, in einzelnen Fällen *Heterozimtsäure*. Doch nicht nur bei der Kondensation, sondern auch bei der Dest. verhalten sich die beiden Benzaldehydproben verschieden. Natürlicher Benzaldehyd (GEHE) dest. fast zur Hälfte beim richtigen Kp. und liefert Storaxsäure. Nach der HCN-Entziehung kann man aus natürlichem Benzaldehyd (ebensowenig wie aus künstlichem, Cl-freiem) eine Fraktion herausdestillieren, die sich zu einseitlicher Storaxsäure kondensieren läßt. Dagegen ließ sich stets aus dem schwerst flüchtigen Anteil nach sorgfältiger Reinigung und Trennung von Benzoesäure Heterozimtsäure gewinnen. Besondere Verss. zeigten, daß die Abtrennung von Storaxaldehyd aus dem HCN-haltigen Aldehyd GEHE nicht auf die Ggw. des HCN zurückzuführen ist. Bei Verss., durch Dest. eine Trennung von synthetischem Benzaldehyd in Storax- und Heterobenzenaldehyd zu bewirken, erhielt man als schwerst flüchtigen Anteil ca. 5% eines sehr stechend riechenden Aldehyds; die vorher übergegangenen Fraktionen lieferten synthetische Zimtsäure. — Weitere Verss. galten der Trennung des synthetischen Benzaldehyds auf Grund der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit seiner beiden Komponenten. Durch fraktionierte Kondensation von synthetischem Benzaldehyd mit Na-Acetat u. Acetanhydrid gelingt es, Storaxaldehyd abzuscheiden. Die Isolierung von Heterozimtsäure gelang nicht bei allen Verss. mit Sicherheit. — Kein wesentlich anderes Resultat erhielt man bei Trennungsverss.

durch fraktionierte Kondensation mit Hippursäure. — Die bei der Einw. von HCN auf synthetischen Benzaldehyd erhaltenen Resultate lassen sich durch die Annahme erklären, daß der im synthetischen Benzaldehyd enthaltene Heterobenzaldehyd mit der Blausäure sich zuerst verbindet, wodurch es möglich wird, den nicht angegriffenen Storaxbenzaldehyd abzudestillieren. Durch partielle Addition von HCN und darauffolgendes Abdest. eines bestimmten Anteils kann man aus synthetischem Benzaldehyd Präparate gewinnen, die in ihrem Verhalten mit den natürlichen blausäurehaltigen Bittermandelölen übereinstimmen.

Wie weitere Verss. zeigten, läßt sich Storaxbenzaldehyd durch alkal. Agenzien in synthetischen und Heterobenzaldehyd umwandeln; allerdings können Vff. noch keine genauen Bedingungen angeben. Regelmäßig erfolgt die Umwandlung von Storax- in synthetischen Benzaldehyd bei der Oxydation von Storaxzimtsäure mit  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg. — Letztere Umwandlung vollzieht sich auch bei längerem Erhitzen von Storaxbenzaldehyd mit Platinasbest; die Dauer des Erhitzens scheint hier von Bedeutung zu sein. — Unter bestimmten, noch nicht näher ermittelten Bedingungen ist es auch möglich, vom Storaxbenzaldehyd zum Heterobenzaldehyd zu gelangen; meist bleibt indes die Umwandlung bei der B. des synthetischen Benzaldehyds stehen. — Aus synthetischem Benzaldehyd erhält man Storaxzimtsäure, wenn man diesen mit Acetanhydrid 10 Stdn. auf  $170^\circ$  erhitzt und dann mit Hilfe von Na-Acetat kondensiert. — Ähnliche Eigenschaftsunterschiede wie bei den Zimtsäuren und Benzaldehyden haben Vff. auch beim Benzol und beim Stilben festgestellt. (Biochem. Ztschr. 34. 386—404. 29/7. [24/6.] Dahlem bei Berlin. Chem. Lab. d. K. Biol. Anstalt.) Jost.

**E. Erlennmeyer und G. Hilgendorff, Über das Verhalten bestimmter Mischungen von Storaxzimtsäure und substituierten Zimtsäuren.** Während Storaxzimtsäurekrystalle selbst noch bei Krystallisation von gleichen Teilen Storax- und Benzoesäure aus Ä. in der gleichzeitig abgeschiedenen Benzoesäure eingebettet beobachtet werden können, hat es sich gezeigt, daß einige substituierte Zimtsäuren zum Unterschied von der Benzoesäure, u. bereits in recht geringer Menge, das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen beträchtlich beeinflussen, andere substituierte Zimtsäuren dagegen fast garricht. Für die Unters. wurden 0,1- und 1%ig. Mischungen aus Ä. krystallisiert. 1 Tl. p-Chlorzimtsäure + 99 Tle. Storaxsäure liefert der synthetischen Säure ähnliche Krystalle, die sich aber durch ihren Cl-Gehalt leicht unterscheiden lassen. Bei Verwendung von 0,1 Tl. p- oder 1 Tl. o-, bzw. m-Chlorzimtsäure ist die Krystallform der Storaxsäure wenig verändert; noch weniger geschieht dies durch die 3 Oxyzimtsäuren, sowie durch o-Methoxyzimtsäure. p-Methoxyzimtsäure dagegen bewirkt ein gänzlich gestörtes Krystallisationsbild, dessen Uneinheitlichkeit unverkennbar ist.

Von den Methylzimtsäuren liefert die p-Verb., und zwar im Verhältnis 1:99 gemischt, eine S., welche der synthetischen Zimtsäure ganz außerordentlich ähnlich ist. Auch die Mischung 10:90 zeigt einen der Heterozimtsäure ähnlichen Charakter. — Die Ggw. von 1% p-Methylzimtsäure in einem Gemisch mit Storaxsäure läßt sich aber durch vollständige Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  und Absehung der Terephthalsäure einwandfrei beweisen. Gleichzeitig entstandene Benzoesäure kann durch Ä., in welchem Terephthalsäure unl. ist, ausgezogen werden. Oxydationsverss. mit Heterozimtsäuren lieferten keine Spur Terephthalsäure. Hierdurch ist bewiesen, daß die synthetische Zimtsäure trotz ihrer Ähnlichkeit mit der künstlichen Mischung von Methylzimtsäure und Storaxzimtsäure p-Methylzimtsäure nicht enthält. — Aus einem Gemisch von 10 p-Methylzimtsäure und 90 Storaxzimtsäure kann man (zum Unterschied von Heterosäure) die p-Methylzimtsäure durch fraktionierte Fällung sehr leicht herausarbeiten. — Sowohl die Gemische wie die aus

ihnen hergestellten Dibromide wurden krystallographisch untersucht (RICHTER). — Gerade diejenigen Mischungen, die nach ihrer Krystallisation der synthetischen S. am nächsten kommen, unterscheiden sich im optischen Achsenwinkel am meisten von ihr. — Das Achsenbild war nur bei den *Heterozimtsäuredibromiden* stets ungestört; immer gestört war es bei den Dibromiden der synthetischen Zimtsäure, in einzelnen Fällen bei den Dibromiden der Storaxsäure. Die Gemische mit substituierter Zimtsäure zeigten sämtlich ein gänzlich gestörtes Achsenbild. (Biochem. Ztschr. 34. 405—16. 29/7. [24/6.] Dahlem b. Berlin. Chem. Lab. d. K. Biol. Anstalt.)  
JOST.

**E. Erlenmeyer und G. Hilgendorff**, *Weitere Trennungsversuche mit Heterozimtsäure*. Die Frage, ob die beiden Komponenten der synthetischen Zimtsäure, Storax- und Heterozimtsäure, sich noch weiter trennen lassen, war bisher noch offen. Wegen ihres geringen Krystallisationsvermögens macht die Heterosäure den Eindruck einer nicht einheitlichen Substanz. Da indessen aus dieser Säure ein Dibromid gewonnen wird, dessen Individualität, sich aus der krystallographischen Unters. ergibt, so könnte die Heterosäure höchstens ein konstantes Gemisch sehr nahe verwandter Modifikationen der gleichen Zus. sein, das sich wie ein einheitlicher Körper verhält. — Vf. beschreiben mehrere Trennungsvers. mit größeren Mengen *synthetischer Zimtsäure* (fraktionierte Fällung aus dem Na-Salz durch HCl). Es ließ sich jedoch keine S. auffinden, die in Eigenschaften u. Zus. von der Hetero- $\beta$ -säure verschieden war; eine Begleitsäure anderer Zus. dürfte also in der synthetischen Zimtsäure nicht vorhanden sein.

Nach einer anderen Methode der fraktionierten Fällung wurden Trennungsvers. mit Heterozimtsäure ausgeführt. Die hierbei zuletzt erhaltene Säure, deren Menge etwa 1% der angewandten Substanz entsprach, war Heterosäure; die Annahme einer anders zusammengesetzten Begleitsäure ist demnach nicht zulässig. — Bei der fraktionierten Trennung der synthetischen Zimtsäure zeigt sich, daß die Gesamtmenge der Begleitsäure mit der ersten Hälfte der Fällungen abgeschieden wird, während die zweite Hälfte aus Storaxsäure besteht. Die zweite Hälfte der aus der synthetischen S. zuerst ausgefallenen Storaxsäure und die bei vier Zweitfällungen erhaltene Storaxsäure entsprechen zusammen etwa 90% der angewandten synthetischen S. Es zeigt sich, daß bei fortgesetzter Fraktionierung neben Heterosäure immer aufs neue Storaxsäure abgeschieden wird. Da die Heterosäure, trotz der Gewinnung von Storaxsäure aus ihr, in ihren Eigenschaften unverändert bleibt, so ist anzunehmen, daß während der Fraktionierung ein allmählicher Übergang von Hetero- in Storaxsäure stattfindet. Eine von der Heterosäure in Eigenschaften und Zus. verschiedene Begleitsäure ließ sich nicht abscheiden; demnach ist die Heterosäure selbst als Begleitsäure der Storaxsäure in der synthetischen Zimtsäure anzusprechen. — Schließlich wurden noch Verss. angestellt, um das Mischungsverhältnis der beiden SS. in der synthetischen S. zu bestimmen. Da bei der Trennung eine Umwandlung erfolgt, so war man darauf angewiesen, das Mischungsverhältnis auf synthetischem Wege zu ermitteln. Bei Zusatz von 30 bis 40% Hetero- $\alpha$ -zimtsäure beginnt die B. der ausgedehnten, sehr dünnen, jedoch noch gerade umgrenzten Lamellen und bei 50% ist genau der Typus der synthetischen Zimtsäure erreicht. Es scheint, daß die Hetero- $\beta$ -zimtsäure bei der gemeinschaftlichen Lsg. mit Storax- $\alpha$ -säure mitunter in Hetero- $\alpha$ -säure übergeht, so daß der gleiche Mischungseffekt wie bei Anwendung der Hetero- $\alpha$ -säure erzielt wird; in anderen Fällen dagegen scheint es auch vorzukommen, daß bei der Lsg. alles in die  $\beta$ -Form übergeht u. infolgedessen Ä.-Krystallisationen vom Charakter der Hetero- $\beta$ -säure entstehen. Letztere S. vermag, wenn sie bei der Lsg. mit Storax- $\alpha$ -säure ihren  $\beta$ -Charakter nicht ändert, bereits in einer Beimengung von

10% ein der synthetischen S. ähnliches Krystallisationsbild zu geben. (Biochem. Ztschr. 34. 417—27. 29/7. [24/6.] Dahlem b. Berlin. Chem. Lab. d. K. Biol. Anstalt.)  
JOST.

**R. Stoermer und C. Friemel**, *Über die Einwirkung von Phenol auf Methylcumarsäuredibromid und die Konstitution des Wernerschen Oxyphenylcumarans*. Die von A. WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 27; C. 1906. I. 673) durch Einw. von Phenol auf Methylcumarsäuredibromid gewonnene und als 2-Oxyphenylcumaran angesprochene Verb. wurde zuerst von VOIGT (vgl. Dissert. Rostock 1908) einer genaueren Unters. unterzogen, die dann von den Vffn. vorliegender Arbeit fortgeführt wurde. Dabei ergab sich, daß die WERNERsche Verb. als o-Methoxy-p-oxystilben,  $C_6H_4(OCH_3)(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)$ , zu formulieren ist. Dieses stellt aber, wie es nach den Angaben WERNERS scheinen könnte, keineswegs das Hauptprod. der Rk. zwischen Phenol u. Methylcumarsäuredibromid dar, vielmehr ist es in dem Reaktionsprod. nur in kleiner Menge vorhanden und bildet sich sekundär aus der als Hauptprod. entstehenden Methyläther- $\alpha$ -oxyphenyl- $\beta$ -bromhydrocumarsäure,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot COOH$ , durch Abspaltung von HBr u.  $CO_2$ . Mit der Erkenntnis dieses ersten Einwirkungsprod. ist auch der Satz von WERNER, daß durch eine o-ständige Alkoxygruppe die Reaktionsfähigkeit eines dem Benzolkern benachbarten Bromatoms so erhöht wird, daß beim Erwärmen einer solchen Verb. mit Alkoholen, Phenolen usw. Ersatz des Br erfolgt, dahin einzuschränken, daß er nur für die Einw. von Alkoholen Gültigkeit behält. Dem Phenol gegenüber ist beim Methylcumarsäuredibromid gerade das zum Benzolkern  $\beta$ -ständige Bromatom allein reaktionsfähig. — Um die Konstitution des 2-Methoxy-4'-oxystilbens völlig sicherzustellen, haben Vff. dasselbe auch synthetisch dargestellt.

**Experimentelles.** *Methylcumarsäuredibromid*, B. aus 50 g Cumarin in wss. NaOH (30 g in 150 g W.) mit 100 g Dimethylsulfat bei Siedetemp., Verseifen des ausgeschiedenen Doppolesters mit 20 g NaOH in 150 g W. und Bromieren der gebildeten *Methylcumarsäure* (F. 88—89°) in  $CS_2$ , am besten im Sonnenlicht; schneeweiße Krystalle, F. 168—170°. — *2-Methoxy-4'-oxystilben*,  $C_{16}H_{14}O_2$ , B. aus Methylcumarsäuredibromid und Phenol auf sd. Wasserbade; sobald die M. bröcklig wird, unterbricht man die Rk. durch Zusatz von k. W. u. behandelt das Reaktionsprod. mit überschüssiger Sodalsg., zuletzt bei 60—70°; Blättchen, aus verd. A., F. scharf bei 149°; ziemlich reichlich l. in Eg., A. u. Bzl. in der Wärme, swl. in Lg.; etwas l. in h. Sodalsg. — Löst man das krümlige Reaktionsprod. unter Erwärmen (nicht über Wasserbadtemp.) in Eg., so krystallisiert die *Methyläther- $\alpha$ -oxyphenyl- $\beta$ -bromhydrocumarsäure*,  $C_{16}H_{12}O_4Br$ , aus; farblose, rhombische Täfelchen, F. 185—186°; liefert mit Soda leicht obiges Oxystilben; bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali, z. B. 10%ig. NaOH entsteht eine bromfreie S., die aber nicht die entsprechende Zimtsäure, sondern ein wahrscheinlich dimolekulares Prod. ätherartiger Konstitution darstellt, aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte; es hatte das Mol.-Gew. 495 (ber. 522 für ein Prod., das unter Zusammentritt zweier Mol. der bromierten S. unter Abspaltung von 2HBr und  $H_2O$  entstanden wäre); sl. in Eg., A., weniger in Bzl., Lg., PAe.; zers. sich bei Wasserbadtemp. unter Entw. von  $CO_2$  und B. des o-Methoxy-p-oxystilbens. — *2,4'-Dimethoxystilben*,  $C_{16}H_{16}O_2$ , B. in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; blau fluoreszierende Blättchen, aus A., F. 93°; entfärbt Permanganat in Acetonlsg. — *2-Methoxy-4'-äthoxystilben*,  $C_{17}H_{18}O_2$ , B. mit Diäthylsulfat; blau fluoreszierende Nadeln, aus A., F. 70°. — *Acetylverb. des 2-Methoxy-4'-oxystilbens*,  $C_{17}H_{16}O_3$ , F. 102°. — *Benzoylverbindung*  $C_{22}H_{18}O_3$ , farblose Nadeln, aus A. 123°. — *2-Methoxy-4'-p-nitrobenzoyloxystilben*,  $C_{22}H_{16}O_6N$ , goldgelbe Blättchen, aus Eg., F. 148°; reichlich l. in allen Lösungsmitteln in der Wärme, außer in Lg. und PAe. — Der *Methyläther* vom F. 93° (s. o.) addiert in  $CS_2$  leicht ein Mol. Br unter B. eines *Dibromids*  $C_{16}H_{16}O_2Br_2$ ; weiß, aus Ä. + PAe., F. 133°; l.

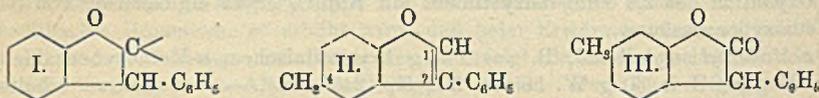
den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer PAe. und Lg.; verändert sich an der Luft in wenigen Tagen. — Das *Acetylderivat* gibt in Chlf. ein *Dibromid*, farblose Blättchen, aus A., F. 170°.

Der Methyläther des Methoxyoxystilbens gab bei der Reduktion mit Na in A. (ausgeführt von VOIGT) das *2-Methoxy-4'-methoxydibenzyl*,  $C_{16}H_{16}O_2$ ; wasserhelles Öl, wird auf Eis fest, F., aus verd. A., 45°. — Das nicht methylierte Oxystilben gab bei der Reduktion mit Na in Amylalkohol bei Siedetemp., wobei eine möglichst große Konzentration der entstehenden Amylatlg. erforderlich ist, damit der Kp. in die Höhe rückt, das *2-Methoxy-4'-oxydibenzyl*,  $C_{15}H_{16}O_2$ , farblose Nadeln, F. 63°, l. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Gibt mit Dimethylsulfat und NaOH obigen Dimethyläther. — *2-Methoxy-4'-benzoyloxydibenzyl*,  $C_{22}H_{20}O_3$ , farblose Nadeln, aus A., F. 69°. — Die *Nitrobenzoylverbindung*,  $C_{22}H_{16}O_6N$ , bildet cremefarbene Blättchen, F. 135°; wl. in A., Ä., Lg., leichter in Bzl. und Toluol. — Die Oxydation des Methoxyoxystilbens und seiner Dihydroverb. (erstere gelingt sehr viel schlechter als letztere) in 10%ig. NaOH mit w.  $KMnO_4$  bei Siedetemp. führte zur *o-Methoxybenzoesäure*,  $C_8H_8O_3$ , Nadeln, aus Lg., F. 101°; zll. in W. und fast allen organischen Lösungsmitteln; ist gegen  $KMnO_4$  in Aceton völlig beständig. — Die Oxydation des 2,4'-Dimethoxystilbens mit  $KMnO_4$  ergab ein Gemisch von o- u. p-Methoxybenzoesäure.

*o-Methoxybenzylalkohol*, B. aus 140 g krystallinischem o-Methoxybenzaldehyd mit 126 g KOH in 60 g W. bei ca. 30°, Kp. 245–255°. — Das daraus erhaltene o-methoxyphenylessigsäure Na gibt mit Anisaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 123–125° die *α-o-Anisyl-p-methoxyzimtsäure*,  $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot C(COOH) : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ ; fast weiße Nadeln, aus A. oder Eg., F. 191°; wl. in Ä., etwas leichter in h. A., Bzl., Chlf. Bei der trockenen Dest. der mit Natronkalk verriebenen S. entsteht oben beschriebenes 2,4'-Dimethoxystilben. — *α-p-Oxyphenylmethyläthercumarsäure*,  $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot COOH$ , B. aus 10 g o-xyphenylessigsäurem Na und 7,8 g o-Methoxybenzaldehyd wie oben; zu Drusen vereinigte Nadeln, aus A. oder Eg., F. 202°; zll. in A., besonders in der Wärme, wl. in Bzl., fast unl. in Lg., PAe.,  $CS_2$ , Chlf. Gibt bei der Dest. mit Natronkalk das Methoxyoxystilben vom F. 149°. — Mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. gibt die Säure zunächst den Doppelester und daraus durch Verseifung die *α-p-Methoxyphenylmethylcumarsäure*,  $C_{17}H_{16}O_4$ ; mkr. rechteckige Täfelchen, aus A. oder Eg., F. 198°; swl. in Ä., leichter in h. A.; gibt bei der Dest. mit Natronkalk den Methyläther des Oxystilbens vom F. 93°. — *Äthyläther-α-oxyphenyl-β-bromhydrocumarsäure*,  $C_{17}H_{17}O_4Br = C_6H_4(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)COOH$ , B. aus Äthylcumarsäuredibromid und Phenol in der oben beschriebenen Weise; Nadeln, aus Eg., F. 166°. Gibt mit Sodalsg. analog der Methylverb. das *2-Äthoxy-4'-oxy-stilben*,  $C_{16}H_{16}O_2$ , blau fluoreszierende Nadeln, aus Lg., F. 107°; l. in allen organ. Lösungsmitteln, etwas l. in h. Sodalsg. Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. den *Methyläther*  $C_{17}H_{16}O_2$ , blau fluoreszierende Blättchen, aus Lg., F. 60°, l. in fast allen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1838–53. 8/7. [13/6.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

R. Stoermer, *Über Phenylwanderungen bei der Synthese phenylierter Cumarone. (Zur Kenntnis des Phosphortribromids als Reduktionsmittel. III.)* (II. vgl. LIEBIGS Ann. 352. 322; C. 1907. I. 1335.) Die früher beschriebene Reduktion von Verb. mit der Atomgruppierung  $CO \cdot CH_2$ , bzw.  $NH \cdot CO$  beim Erhitzen mit  $PBr_3$  zu sauerstofffreien Körpern mit dem Komplex  $CH : CH$ , bzw.  $N : CH$  hat sich auch für die Reduktion gewisser aromatischer  $\gamma$ -Lactone zu Cumaronderivaten als ausgezeichnet brauchbar erwiesen. Bei gewöhnlichem Druck u. höherer Temp. entstehen 2-phenylierte Cumarone, oberhalb 200° im geschlossenen Rohr neben diesen, wenn

auch in geringer Menge, 1-Phenylcumarone. Während sich bei den Pyrazolonen (vgl. l. c.) die B. von Brompyrazolonen nachweisen ließ, konnten Bromphenylcumarone niemals erhalten werden, auch werden diese, auf anderem Wege dargestellt, durch Erhitzen mit  $\text{PBr}_3$  nicht verändert; man muß also in der Gruppe der Lactone die vorübergehende Existenz von labilen, nicht selbständig existenzfähigen Zwischenprodd. (I.) annehmen, für welche Auffassung auch die Entstehung der beiden Isomeren spricht. Bei den in 4-Stellung halogenierten Lactonen trat keine Radikalverschiebung mehr ein, sondern hier wurde nur die B. von 2-Phenylcumaronen beobachtet. Für die 1-Phenylcumarone charakteristisch ist die Gelbfärbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die bald in Grün umschlägt. — Die 1-Brom-2-phenylcumarone lassen sich leicht in die 1-Nitroverb. überführen; nach den Unterss. von WIELAND und von WALLACH (LIEBIGS Ann. **329**. 225; **332**. 305; C. 1904. I. 29; II. 650) hat man es hierbei jedenfalls mit einer Anlagerung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  mit nachfolgender Abspaltung von  $\text{NOBr}$  zu tun. Die isomeren 1-Phenyl-2-bromcumarone setzen sich mit salpetriger S. in diesem Sinne nicht um. — Bei der Einw. von  $\text{POCl}_3$  unter Druck auf die Lactone entstehen die entsprechenden 1-Chlor-2-phenylcumarone, ohne daß dabei jemals eine Phenylwanderung zu beobachten gewesen wäre.



Experimentelles. (Nach Verss. von Claus Decker.) 2-Phenyl-4-methylcumaron,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ , B. aus Phenyl-p-kresylelessigsäurelacton mit  $\text{PBr}_3$  in einem mit Steigrohr versehenen Kolben bei  $190^\circ$  oder ebenso mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  bei  $200$ – $210^\circ$ ; Kp.<sub>20</sub>  $193^\circ$ ; geht mit Wasserdampf über; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensiv rot; riecht süßlich aromatisch. Gibt mit Na in absol. A. 2-Phenyl-4-methylcumaran, weiße Prismen, F.  $57^\circ$ ; geht mit Wasserdampf über. — Beim vorsichtigen Erhitzen des Lactons mit  $\text{PBr}_3$  auf  $235$ – $238^\circ$  erhält man das 1-Phenyl-4-methylcumaron,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ , weiße Nadelchen, aus verd. A., F.  $129^\circ$ ; mit Wasserdampf flüchtig; dieselbe Substanz erhält man auch aus Homosalicylaldehyd (1,5 Mol.), Phenylchloroessigsäure (1,5 Mol.) u.  $\text{NaOH}$  (3 Mol.) in A. + W. im Rohr bei  $205$ – $210^\circ$ . — Das 2-Phenylcumaron u. ebenso das 1-Brom-2-phenylcumaron wurde selbst nicht durch längeres Erhitzen mit  $\text{PBr}_3$  auf  $235^\circ$  in die Phenylverb. umgelagert. — 1-Brom-2-phenyl-4-methylcumaron,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OBr}$ , B. aus 2-Phenyl-4-methylcumaron in  $\text{CS}_2$  mit Br im Sonnenlicht; sternförmig gruppierte Nadeln, aus A., F.  $65^\circ$ ; zeigt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwache Rotfärbung. Verss., diesen Körper aus Phenyl-p-kresylbromessigsäurelacton oder dem Oxydiphenylbromessigsäurelacton durch Reduktion u. Umlagerung mit  $\text{PBr}_3$  oder  $\text{P}_2\text{S}_5$  zu erhalten, hatten nur ein negatives Ergebnis. — Bei der Einw. der Dämpfe von salpetriger S. auf die Bromverb. unter einer Glasglocke oder beim Erwärmen derselben in Eg. mit etwas konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaNO}_2$  entsteht das 1-Nitro-2-phenyl-4-methylcumaron,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ ; gelbe Nadeln, aus A., F. 115 bis  $116^\circ$ ; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Das Bromid reagiert auch leicht mit Piperidin, doch konnte die Piperidoverb. nicht isoliert werden. — 1-Brom-2-phenylcumaron,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OBr}$ , B. aus 2-Phenylcumaron in  $\text{CS}_2$  mit Br; Kp.<sub>20</sub>  $195^\circ$ ; riecht süßlich. Gibt mit Na und A. 2-Phenylcumaran vom F.  $38$ – $39^\circ$ . Gibt mit konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaNO}_2$  in Eg. wie oben 1-Nitro-2-phenylcumaron,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , Nadeln, F.  $105^\circ$ , ll. in h. A., schwerer in Lg. — 1-Phenylcumaron, B. aus Oxydiphenylelessigsäurelacton mit  $\text{PBr}_3$  im Rohr bei  $235^\circ$ , läßt sich leicht bromieren; das Bromid,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OBr}$ , sd. bei  $203^\circ$  und 23 mm Druck; Blättchen, aus verd. A., F.  $81^\circ$ ; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt nur schwache Rotfärbung, salpetrige S. ist ohne Einw.

Für das von BISTRZYCKI und FLATAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 130; C.

97. I. 376) beschriebene *Phenyl-m-kresylessigsäurelacton* haben Vff. die Konstitution III. bewiesen; führt man nämlich *m*-Kresol in den zugehörigen Salicylaldehyd ( $\text{CH}_3:\text{OH}:\text{CHO} = 1:3:4$ ) über, so läßt sich aus diesem durch Kondensation mit Phenylchloroessigsäure dasselbe 1-Phenyl-5-methylcumaron gewinnen, das aus dem Lacton bei der Phenylwanderung durch Umsetzung mit  $\text{PBr}_3$  entsteht. — *1-Chlor-2-phenyl-5-methylcumaron*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl}$ , B. aus Phenyl-*m*-kresylessigsäurelacton (III.) mit  $\text{POCl}_3$  im Rohr bei  $130^\circ$ ; Kp.<sub>10</sub>  $175^\circ$ ; Nadeln, aus verd. A., F.  $85,5^\circ$ . Gibt bei der Reduktion (ebenso wie das Bromid, s. u.) mit Na und A. *2-Phenyl-5-methylcumaran*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ ; Nadeln, F.  $45^\circ$ ; Kp.<sub>14</sub>  $170^\circ$ . Dieses Cumaran gibt in Eg. mit Br 4-(?)*Brom-2-phenyl-5-methylcumaran*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OBr}$ ; spießige Nadeln, F.  $125^\circ$ , aus dem durch Alkali kein Halogen mehr abspaltbar ist. — Beim Erhitzen des 2-Phenyl-5-methylcumarans mit Ätzkali und A. auf  $200^\circ$  entsteht das *Phenyl-m-kresyläthylen*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O} = (\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}_2$ , fast farbloses, nicht erstarrendes, in Alkali l. Öl, Kp.<sub>30</sub>  $205^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensiv rot; läßt sich auch aus alkal. Lsg. ausäthern. — *2-Phenyl-5-methylcumaron*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ , B. aus dem Lacton der Phenyl-*m*-kresylessigsäure mittels  $\text{PBr}_3$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  wie sein Isomeres; Nadeln, F.  $31^\circ$ ; Kp.<sub>18</sub>  $168^\circ$ ; riecht schwach süßlich; die intensiv orangerote Färbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verblaßt rasch beim Erwärmen. Gibt mit Br in  $\text{CS}_2$  im Sonnenlicht *1-Brom-2-phenyl-5-methylcumaron*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OBr}$ , F.  $95^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur vorübergehend blaßrot; gibt mit  $\text{HNO}_3$  und Nitrit in Eg. *1-Nitro-2-phenyl-5-methylcumaron*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , gelbe Krystallwarzen, aus A., F.  $119-120^\circ$ . — *1-Phenyl-5-methylcumaron*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ , wird wie sein Isomeres gewonnen (s. o.); Nadelchen, aus A., F.  $135,5^\circ$ ; mit Wasserdämpfen flüchtig; wird auch durch Kondensation wie oben aus *m*-Homosalicylaldehyd, Phenylchloroessigsäure und Alkali im Rohr bei  $200-205^\circ$  gewonnen.

*o*-Oxyphenylanisyllessigsäurelacton,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , B. aus Anisaldehydcyanhydrin und Phenol mit  $73\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; farblose Nadeln, aus verd. A., F.  $178^\circ$ . Das zugehörige Anisylcumaron konnte nicht durch Einw. von  $\text{PBr}_3$  oder  $\text{P}_2\text{S}_5$  erhalten werden, nur Spuren eines festen Körpers, der sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensiv rot färbte. — *p*-Kresylanisyllessigsäurelacton,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , B. wie oben unter Anwendung von *p*-Kresol; weiße Blättchen, F.  $135^\circ$ . Gibt mit  $\text{PBr}_3$  bei  $220^\circ$  *2-Anisyl-4-methylcumaron*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ; verfilzte Nadeln, aus verd. A., F.  $73,5^\circ$ ; mit Wasserdampf flüchtig; gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Eosinfärbung. Eine Wanderung des Anisylrestes in 1-Stellung konnte des geringen Beobachtungsmateriales wegen nicht festgestellt werden; bei der Reduktion mit Na und A. erhält man ein Öl, wohl das zugehörige Cumaran.

*Einwirkung von Phosphoroxchlorid und -tribromid auf halogenierte Lactone.* (Bearbeitet von K. Hildebrandt.) *o*-Oxy-*p*-chlordiphenyllessigsäurelacton,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , B. aus *p*-Chlorphenol u. Mandelsäure; weiße Nadeln, F.  $125^\circ$ ; ll. in Bzl., Chlf., h. A., Eg. — *o*-Oxy-*p*-bromdiphenyllessigsäurelacton,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ , B. ebenso mit *p*-Bromphenol; weiße Nadeln, F.  $123^\circ$ . — *1-Chlor-2-phenyl-4'-chlorcumaron*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OCl}_2$ , B. aus dem chlorierten Lacton mit  $\text{PBr}_3$  im Rohr bei  $145^\circ$ ; Nadeln, aus A., F.  $122^\circ$ ; zll. in allen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit A. und Na 2-Phenylcumaran. Beim Erhitzen des Lactons mit  $\text{PBr}_3$  am Steigrohr auf  $200^\circ$  entsteht das *2-Phenyl-4'-chlorcumaron*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OCl}$ ; F.  $34^\circ$ ; ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leuchtend orange; entsteht auch mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Ein 1-Phenyl-4'-chlorcumaron konnte nicht gewonnen werden. — *1-Chlor-2-phenyl-4'-bromcumaron*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OClBr}$ , B. aus dem bromierten Lacton wie die entsprechende Chlorverb.; Nadeln, aus verd. A., F.  $119^\circ$ . — Das mit  $\text{PBr}_3$  oder  $\text{P}_2\text{S}_5$  gewonnene *2-Phenyl-4'-bromcumaron*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OBr}$ , bildet aus verd. A. Nadeln vom F.  $38^\circ$ ; färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangerot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1853—65. 8/7. [13/6.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

V. Paolini, *Über die isomeren Tanacetylalkohole*. In der Literatur sind bisher keine direkten Verss. zur Darst. der isomeren Alkohole, aus denen das Reduktionsprod. des Thujons, bezw. des Tanacetons bestehen muß, beschrieben worden. Wie SEMMLER (Die ätherischen Öle 3. 134 und 137) bereits bemerkt, gelingt die Trennung der Isomeren nicht leicht. Vf. hat (vgl. folg. Ref.), wie bereits mehrfach zur Reinigung von Terpenalkoholen verfahren wurde, mit Phthalsäureanhydrid esterifiziert und dann die betr. Ester verseift. So gelang die Abscheidung eines sauren rechtsdrehenden *Thujylphthalats*,  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$ , F.  $120^\circ$ , aus dem durch Verseifung der reine *d-Tanacetylalkohol*,  $[\alpha]_D = +114,67^\circ$ , gewonnen wurde, der mit Phthalanhydrid direkt den Phthalester, F.  $120^\circ$ , zurückbildet und mit Chromsäure reines  $\beta$ -Thujon ergibt. Die Ergebnisse der Verss. des Vfs: stimmen mit den diesbezüglichen Resultaten WALLACHS u. anderer Forscher überein. In dem aus Tanaceton durch Reduktion erhaltenen Thujylalkohol,  $[\alpha]_D = <69,49^\circ$ , herrscht nach Vf. jedenfalls der *d-Tanacetylalkohol*,  $[\alpha]_D = +114,67^\circ$ , der auch  $\beta$ -Thujylalkohol genannt werden kann, vor, u. bei der angegebenen Behandlung mit Phthalsäureanhydrid u. darauffolgender fraktionierter Fällung bleibt der isomere Alkohol in den Mutterlaugen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 765—69. 21/5. Rom. Chem.-pharm. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

V. Paolini, *Über einige Derivate eines d-Tanacetylalkohols*. (Vgl. vorst. Ref.) *Tanacetylalkohol*, Kp. 206—209°, D.<sup>20</sup> 0,925,  $n_D = 1,4635$ ,  $[\alpha]_D = 69,49^\circ$  (10 g), wurden, in 40—50 ccm PAe., Kp. 60—70°, mit 2 g Na-Metall 12—16 Stdn. erhitzt und auf 9,6 g Phthalanhydrid in 300—400 ccm PAe. tropfen gelassen. Das durch wiederholte Fällung rein erhaltene saure  $\beta$ -Thujylphthalat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , bildet weiße Nadeln (aus sd. PAe.), F.  $120^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +91,27^\circ$ . Ag-Salz,  $\text{AgOOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$ , weißer, voluminöser Nd., trocken l. in Bzl., aus dieser Lsg. durch Methylalkohol fällbar, F. 85—86°. Ca-Salz,  $\text{ca} \cdot \text{OOC} \cdot \text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$ , kleine, weiße Nadeln (aus sd. W.). — *Strychninverb.*,  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{COOC}_{10}\text{H}_{17})(\text{COOHC}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)$ . B. aus äquivalenten Mengen des sauren Phthalesters und Strychnin in absolutem A. durch viel Ä. Dicke Nadeln (aus verd. A.), F. 177—178°,  $[\alpha]_D = 36,78^\circ$ . —  $\beta$ -Thujylalkohol. B. aus 15 g des reinen Phthalats, F.  $120^\circ$ , in 70 ccm alkoh. KOH bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen. Ölige Fl., D. 0,9229,  $n_D^{18} = 1,4625$ ,  $[\alpha]_D = 114,67^\circ$ . Liefert mit Phthalsäureanhydrid das Phthalat. Das aus dem Alkohol durch Chromsäure gewonnene Keton bildet das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 336. 267) beschriebene *Semicarbazon des  $\beta$ -Thujons*, F. 174—175°,  $[\alpha]_D = +220^\circ$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 769—72. 21/5.)  
ROTH-Cöthen.

L. Francesconi und G. Sanna, *Über das ätherische Öl von Bupleurum fruticosum Linn.* Die Ergebnisse der Unters. sind in der Tabelle auf S. 691 zusammengestellt. Nach den Unterss. der Vff. nimmt die Menge der Essenz, die hauptsächlich aus KW-stoffen besteht, mit der Entw. der Pflanze zu; sie ist in der Zeit der vorgeschrittenen, bezw. beendeten Blüte größer in den Blüten als in den Blättern und beträgt in derselben Zeit mehr bei den in der Höhe wachsenden Pflanzen. D., Drehungsvermögen und Refraktionsindex steigen mit der Entw. der Pflanze, erreichen am Anfang der Blüte einen Höchstwert, um dann abzunehmen. Der Gehalt an Estern nimmt mit dem Fortschreiten der Blüte in den Blättern ab und ist beträchtlicher in den Pflanzen, die an höheren Orten wachsen; er steigt in den Blättern an und nimmt in den Blüten ab. Entgegengesetzt verhält sich das Drehungsvermögen. Die D. ändert sich direkt wie der Estergehalt. Der Gehalt an freien Alkoholen ist größer in den Blüten, geringer in den Blättern, in denen er mit dem Fortschreiten der Blüte im Verhältnis zur Menge des gebundenen Alkohols ansteigt. (Gazz. chim. ital. 41. I. 395—414. 27/6. 1911. [7/8. 1910.] Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)  
ROTH-Cöthen.

Bupleurum fruticosum Linn. vom	Ausbeute %/ <sub>100</sub>	D. <sup>15</sup>	[ $\alpha$ ] <sub>b</sub>	Refraktions- index n <sub>D</sub> <sup>23</sup>	Verseifungszahl	
					unver- ändertes Öl	acetyliert
a) Botanischer Garten von Cagliari (5—10 m Höhe):						
Blätter vor der Blüte . . . . .	10,5	0,8317	+47,24° bei 19° (alkoh. Lsg.)	1,4817	—	—
" bei beginnender Blüte . . . . .	12,7	0,8359	+45,5° bei 24° (ohne Lsg.-Mittel)	1,4841	—	—
" bei intensiver Blüte . . . . .	17,8	0,8347	+43,26° bei 23°	1,4783	5	—
Zweige . . . . .	—	—	—	1,4945	—	—
Blüten . . . . .	2,5	—	—	—	—	—
b) Von Monteponi (100 m Höhe), Beginn der Blüte:						
Blätter, frisch . . . . .	15,0	0,8576	+20,48° bei 24° (ohne Lsg.-Mittel)	1,4859	14	—
" trocken . . . . .	11,5	0,8594	19,72° bei 24°	1,4856	13,8	3,7
" havariert . . . . .	5,26	0,8626	19,98° bei 23°	1,4862	14	—
c) Von Buggerru (60 m Höhe), vorgerückte Blütezeit:						
Blätter . . . . .	21	0,8692	+41,45° bei 23°	—	7	24,8 Ester 8,5%
Zweige . . . . .	21,5	0,8484	+27,06°	—	9	24,3 Ester 8,5%
Blüten . . . . .	44	0,8545	+43,42° bei 23°	—	8	28,5 Ester 10%
d) Von Laconi (500—600 m Höhe), beendete Blüte:						
Blätter . . . . .	20	0,8484	+28,76° bei 23°	—	9,65	—
Zweige . . . . .	10	0,8441	+24,49° bei 23°	—	8	—
Blüten . . . . .	40	0,8517	+25,26° bei 23°	—	8	—

**Frédéric S. Mason**, *Milchsäureester des Santalols und andere Santalolverbindungen*. Zusammenstellung der Literatur über das Öl des Holzes von *Santalum album*. Das vom Vf. zu seinen Verss. benutzte Öl enthielt pro kg: Santalen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 60,0, Santalol ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 800,0, Santalal 30,0, SS. (Ameisen-, Essig-, Santal-, Teresantalsäure) 30,0, unbestimmte Anteile vom Kp. 130—220° 3,0, dito vom Kp. bis 320° 77,0. Als Konstanten wurden gefunden: D. 0,975—0,982,  $[\alpha]_D = 16-20^\circ$ , Refraktion ca. 1,5030, Santalol (total) ca. 90%, Ester ca. 6,5%. Zur Herst. des Milchsäureesters,  $C_3H_5O_3 \cdot C_{15}H_{25}$ , werden 110 g Santelholzöl (entsprechend 100 g Santalol) mit 120 g Milchsäureanhydrid oder Milchsäure längere Zeit unter dem Rückflußkühler auf 108—110° erhitzt, die Temp. dann allmählich auf 125—130° gesteigert und 12 Stdn. auf 130—135° gehalten, der Kolbeninhalt öfter mit W. ausgekocht, der restierende Ester mit 1%ig. Sodalsg., dann mit 1% HCl und schließlich mit W. HCl-frei gewaschen. Santalolmilchsäureester ist rötlichbraun gefärbt, ist neutral, hat etwas bitteren Geschmack und eigentümlichen Geruch. D. 1,050—1,065. L. in A., Ä., Chlf., Aceton,  $CS_2$  und  $CCl_4$ , unl. in W. Kp. 250 bis 260° bei 60 mm B. (Amer. Journ. Pharm. 83. 335—42. Juli. [5/5.] New York. Hotel BREVOORT.) GRIMME.

**Frank Rabak**, *Neue Artemisiaöle*. Vf. hat zwei neue Artemisiaarten Nordamerikas untersucht. I. Öl von *Artemisia biennis*. Die als Unkraut von August bis Oktober wachsende Pflanze wird 1—4 Fuß hoch. Die Blätter sind fast geruchlos, während die Blüten einen schwachen süßen Geruch zeigen. Die in Süd-Dakota geernteten Kräuter von *Artemisia biennis* Willd. (zweij. Wermut) werden mit Wasserdampf destilliert. Das Kraut befand sich kurz vor der Reife und ergab 0,03% Öl von tiefbraunroter Farbe. Der Geruch des Öls war süß aromatisch, der Geschmack war ölig, süßlich aromatisch, nicht bitter, aber mit bitterem Nachgeschmack. D.<sup>15</sup> 0,893,  $[\alpha]_D = +4,39$ ,  $[n]_D^{20} = 1,5181$ . Unter Trübung löst sich das Öl in 4 Vol. 95%ig. A., die Trübung bleibt noch bei 22 Vol. A. bestehen. SZ. 0, VZ. 16, AZ. 60. 5,6% beträgt also der Estergehalt u. 12,88% der Gehalt an freiem Alkohol, auf  $C_{10}H_{18}O$  berechnet. Der süße Geruch u. Geschmack beruht anscheinend auf der Anwesenheit von Methylchavicol. — II. Öl von *Artemisia serrata*. *Artemisia serrata* Nutt. (sägeblättriger Beifuß) wird 5—10 Fuß hoch und wächst von Illinois bis Dakota. Der Geruch der Blätter und Blüten ist stark aromatisch und erinnert an Wermut. Mittels Wasserdampfdest. ist ein rotbraunes Öl in 0,3%ig. Ausbeute erhalten. Der Geruch des destillierten Öles ist unterschieden thujonartig und gleich Wermut. D.<sup>25</sup> 0,913,  $[\alpha]_D = +6,8^\circ$ ,  $[n]_D^{30} = 1,4602$ . Das Öl löst sich klar in 1,5 Vol. 80%ig. A. SZ. 1,6, VZ. 10, AZ. 43. Es sind also 3,5% Ester vorhanden u. 9,5% Alkohol auf  $C_{10}H_{18}O$  berechnet. Die SZ. ist auf  $C_{10}H_{17} \cdot COOCH_3$  berechnet. Zum Vergleich hat der Vf. die Konstanten von 5 anderen thujonartig riechenden Artemisiaölen zusammengestellt. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 45. 283—84. Juli. Bureau of Plant Industry, U. S. Department of Agriculture.) STEINHORST.

**L. Marchlewski**, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. X. (IX. vgl. S. 149.) *Über Phyllohämin*. II. Von L. Marchlewski und J. Robel. (I. vgl. MARCHLEWSKI, Biochem. Ztschr. 3. 320; C. 1907. II. 1044.) Die Zweifel von WILLSTÄTTER u. FRITZSCHE (LIEBIGS Ann. 371. 33; C. 1910. I. 829) sind unbegründet; das Phylloporphyrin verrät trotz mancher Merkmale, die es von den Blutporphyrinen unterscheiden, auch in seiner Fähigkeit, ein Phyllohämin zu bilden, die konstitutionelle Ähnlichkeit mit den Blutporphyrinen. Die Ähnlichkeit dieser chlorhaltigen Eisenverb. beider Reihen ist nicht geringer als die der entsprechenden Zinkverb. Der exakteste Beweis der Ähnlichkeit beruht auf dem Nachweis der

Übereinstimmung der optischen Eigenschaften. — Die Darst. des *Phyllohämins* aus Phylloporphyrin, mit NaCl gesättigtem Eg. und MOHR'schem Salz, sowie die Umkrystallisation wird im Original ausführlich beschrieben. Die braunen, nach J. MOROZEWICZ wahrscheinlich rhombischen Krystalle haben einen violetten Schimmer und erscheinen u. Mk. als sechseckige Platten. Das Phyllohämin löst sich in organischen Lösungsmitteln leichter als das echte Hämin; es ist unl. in wss. 10%ig. NaOH, ll. in methylalkoh. NaOH. Es ist chlorhaltig. Die spektralen Eigenschaften von alkoh., wie sauren Lsgg. sind denen des echten Hämins täuschend ähnlich, nur sind die Bänder des letzteren etwas mehr nach Rot hin verschoben. Der einzige wichtige Unterschied besteht in der Krystallform, das echte Hämin ist monoklin. (Biochem. Ztschr. 34. 275—79. 19/7. [14/6.]) BLOCH.

Maurice Lanfry, *Über Oxythiophene*. Die Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiophen variiert wesentlich mit der Beziehung zwischen den angewandten Gewichten O und Thiophen. In allen Fällen wird jedoch ein Teil des Thiophens zerstört unter B. von Schwefelsäure, je länger die Oxydation dauert, um so mehr. Thiophen wurde in 1—3%ig. Eg.-Lsg.,  $H_2O_2$  im allgemeinen in einer Konzentration von 6—13 Vol.-% an aktivem O angewandt, die Rk. erfolgte bei Kochtemp. Überschritt die Menge O 1,5 g auf 1 g Thiophen, so bildete sich ein Gemisch von *Dioxythiophen*,  $C_4H_4O_2S$  (Kp. gegen  $130^\circ$ ; D.<sup>20</sup> 1,26), und *Tetraoxythiophen*,  $C_4H_4O_4S$ ; Kp. 158—160°; D.<sup>20</sup> 1,43. Beide Fl. sind farblos, von ziemlich angenehmem Geruch und brennendem Geschmack; sie sind unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln, noch bei  $-25^\circ$  fl., brennen mit weißer, rußender Flamme, sind unl. in Alkalien und lassen sich über Na destillieren.  $HNO_3$  von  $36^\circ$  Bé. greift erst beim Kochen lebhaft an,  $H_2SO_4$  von  $66^\circ$  Bé. und von 10%  $SO_3$  wirkt lösend, aber bald zers. und verharzend. Beide geben mit Isatinschwefelsäure eine grüne Färbung, welche durch wenig W. in Blau übergeht u. durch viel W. zerstört wird. — Konz.  $H_2O_2$  von 25 Vol.-% zerstört die Oxythiophene unter B. von  $H_2SO_4$  und gelben gummiartigen MM. Nascierender H (aus Zn oder Na und Essigsäure) führt Dioxythiophen in Thiophen über u. greift die Tetraoxyverb. nicht an. Tetraoxythiophen geht, mit überschüssigem Br behandelt, in das *Tetrabromid des Tetraoxymethoxythiophens* (*Octobromtetraoxythiophen*),  $C_4O_4Br_4S_4 \cdot Br_4$ , über, weiße Nadeln vom F. 65 bis  $66^\circ$ ; unl. in Alkalien. Die B. dieser Octobromverb. zeigt klar, daß im Molekül der beiden Oxythiophenverb. die H-Atome frei geblieben und der gesamte O am S gebunden ist.

Ist die Menge des O geringer als 1,5 g auf 1 g Thiophen, so fällt aus der Lsg. ein flobrauner, unl. Nd. aus, wohl ein Gemisch, vielleicht von Polymeren des Mono- und Dioxythiophens. — Konz.  $H_2O_2$  (25 Vol. und mehr; über 1,5 g O auf 1 g Thiophen) führt nicht zur B. von Oxythiophenen, sondern direkt zu gummiartigen, S-armen MM.  $H_2O_2$  von 100 Vol. wirkt bei  $25^\circ$  nicht auf Thiophen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 73—76. [3/7.\*]) BLOCH.

C. Mannich und O. Hübner, *Über Pyridoacetobrenzcatechin und verwandte Basen*. Man erhält derartige Basen, die wegen ihrer Beziehung zum Adrenalin ein gewisses pharmazeutisches Interesse besitzen dürften, durch Einw. von Pyridin etc. auf Chloracetobrenzcatechin oder  $\omega$ -Bromacetovertatron. — *Chloracetobrenzcatechin und Pyridin*,  $C_{13}H_{12}O_3NCl = (HO)_2^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5(Cl)$ , B. aus 1 Mol. Chloracetobrenzcatechin in A. mit 5 Mol. Pyridin; Krystalle, aus h. W., zers. sich bei  $272^\circ$ ; gibt mit wenig W. die freie Pyridiniumbase  $C_{13}H_{13}O_3N$  (oder eine aus dieser entstehende Pseudobase); gelb gefärbte Krystalle, l. in A. u. Methylalkohol, wird beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln teilweise zers.; zers. sich bei  $199^\circ$ ; unl. in A., Chlf., PAe., Essigester. — *Bromacetovertatron und Pyridin*,  $C_{13}H_{16}O_3NBr =$

$(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5(\text{Br})$ , B. aus 1 Mol. Bromacetoveratron und 2 Mol. Pyridin in A. bei Siedetemp.; Krystalle, aus h. W., zers. sich bei 258°. Beim Erhitzen mit 38%ig. HCl auf 140—150° werden die Methylgruppen abgespalten unter B. vorstehenden Körpers. — *Chloracetobrenzcatechin und Piperidin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NCl} = (\text{HO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ , Nadeln, zers. sich bei 257°; die freie Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$  zers. sich bei 199—205° und ist l. in A., unl. in W. und Ä. — *Bromacetoveratron und Chinolin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBr} = (\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5(\text{Br})$ , B. aus 1 Mol. Bromacetoveratron und 2 Mol. Chinolin in A. bei Siedetemp., schwach gelbe Krystalle, aus h. W., färbt sich bei 80° dunkler und zers. sich scharf bei 222°; aus der wss. Lsg. schied  $\text{NH}_3$  eine braunrote, amorphe Substanz ab. Beim Erhitzen mit 38%ig. HCl auf 140—150° entsteht die Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$ , zers. sich bei 248°, zeigt starke Brenzcatechinreaktion. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 294 bis 297. [11/5.\*] Berlin. Pharmazeut. Inst. der Univ.) BUSCH.

L. Oldenberg, *Über Hydromorphin*. (Vorläufige Mitteilung.) Dem Vf. ist es gelungen, *Morphin* nach der Methode von PAAL zu reduzieren. Unter Zugrundelegung der Pyridinformel für *Morphin* von PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1995; C. 1907. II. 156) kann es als sicher gelten, daß die aufgenommenen zwei Atome H zur Aufhebung der einen isolierten Doppelbindung im Isochinolinlinker, zwischen der C-Atomen 11 u. 12, gedient haben. Gegen die andere Möglichkeit, Aufspaltung des Furanringes unter Bildung einer dritten OH-Gruppe spricht die Geschwindigkeit, mit der die Rk. erfolgt, und die Tatsache, daß eine Aufspaltung einer solchen ätherartigen Bindung nach PAAL noch nie beobachtet ist. — *Hydromorphin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , B. durch Schütteln von 10 g Morphinchlorhydrat in 250 ccm W. mit einer Lsg. von 0,1 g Pd in 10 ccm W., die bis zur Sättigung mit Wasserstoff geschüttelt wurde, bis die berechnete Menge H absorbiert war; um das ausgeflockte und das noch in Lsg. befindliche Pd zu entfernen, hat Vf. Ultrafiltration durch Kollodium angewandt, wobei die von MALFITANO (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1221; C. 1905. I. 321) angegebene Anordnung, Kollodiumsäckchen mit aufgesetztem Steigrohr, mit gutem Erfolg benutzt wurde; es bildet farblose Nadeln, aus h., verd. A. oder Methylalkohol, Prismen, aus h. Aceton, Chlf. oder Bzl., F. 155—157°; enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es auch beim längeren Stehen im Vakuumexsiccator nicht verliert; es hat denselben bitteren Nachgeschmack wie *Morphin* u. gibt die Rkk. mit  $\text{FeCl}_3$ , nach FRÖHDE, HUSEMANN, MARQUIS in gleicher Weise; es reduziert  $\text{AgNO}_3$  momentan. Die bisherigen Verss. haben ergeben, daß die narkotische Wrkg. des Morphins durch die Reduktion nicht aufgehoben wird.  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$  bildet u. Mk. Prismen, sl. in W., die anscheinend kein Krystallwasser enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1829—31. 8/7. [7/6.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie d. Univ.) BUSCH.

D. B. Dott, *Strychninarseniat und -hypophosphit*. *Strychninarseniat*, *Strychnin*· $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , verliert sein Krystallwasser zu  $\frac{3}{4}$  schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade, der Rest entweicht bei 120°. L. in k. W. im Verhältnis 1:34. — Eine zweite Arsensäureverb.: *Strychnindiarseniat*, *Strychnin*· $(\text{H}_3\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist in  $16\frac{3}{4}$  Teilen k. W. l. — *Strychninhypophosphit* von der Formel *Strychnin*· $\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  verliert sein Krystallwasser bei 100°. Es ist die löslichste *Strychnin*verb. L. in k. W. 1:3,3. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 173. 29/7.) GRIMME.

M. Henze, *Zur Geschichte der Jodgorgosäure*. Prioritätsansprüche gegenüber WHEELER und MENDEL (Biochem. Ztschr. 29. 417; C. 1911. I. 85). (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 505—6. 29/6. [27/5.] Neapel. Chem.-physiol. Lab. d. zoologischen Station.) KEMPE.

## Physiologische Chemie.

Ludwig Pincussohn, *Physiologische Chemie*. Bericht über Fortschritte von Ende 1910 bis Mai 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 195 bis 210. 1/8.)  
BLOCH.

W. W. Lepeschkin, *Über die Struktur des Protoplasmas*. Vorläufige Mitteilung. Das lebendige fl. Protoplasma dürfte keineswegs eine schaumwabige Struktur, wie BÜTSCHLI meint, besitzen. Die innere Reibung in den Schäumen ist so groß, daß dieselben nicht mehr die Eigenschaften fl. Körper besitzen. Die von BÜTSCHLI beschriebenen fl. Schäume aus Olivenöl erweisen sich als Emulsionen mit sehr dicht gelagerten Tröpfchen. Für die festen, oberflächlich gelagerten Plasmaschichten von Infusorien freilich ist eine schaumwabige Struktur wahrscheinlich. Das gewöhnliche fl. Protoplasma hat aber die Struktur einer ultramikroskopischen Emulsion oder kolloidalen Lsg., die unter gewissen Bedingungen teilweise in mkr. sichtbare Emulsion u. weiter sogar in gallertartigen Schaum mit fl. Wabenwänden übergehen kann. Nur eine solche Struktur erklärt die verschiedenartigen physikalischen Eigenschaften des lebenden Protoplasmas. Sie macht auch die Mannigfaltigkeit der physiologischen Vorgänge, die sich im Protoplasma abspielen, verständlich. Die Tröpfchen der Plasmaemulsion können in sich Tröpfchen zweiter Ordnung einschließen, die aus einer anderen Fl. bestehen. Vf. konnte sogar Tropfen 3. und 4. Ordnung beobachten. Noch größer dürfte die innere Ungleichartigkeit der Tröpfchen bei kolloidaler Flüssigkeitszerteilung sein. Die kolloidalen Teilchen des Protoplasmas, welche im fl. Dispersionsmittel des letzteren stets ihre BROWNSche Bewegung ausführen, können also mit beweglichen Gläsern eines chemischen Laboratoriums verglichen werden, die verschiedenartige Reagenzien enthalten, u. bei deren gemeinsamer Berührung Rkk. erfolgen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 181—90. 24/5. [8/4.] Kasan. Botan. Lab. d. Univ.)  
KEMPE.

S. Lewoniewska, *Schwankungen in dem Gehalt der Pflanzensamen an einzelnen Phosphorsäureverbindungen in ihrer Abhängigkeit von Vegetationsbedingungen*. Der N- u.  $P_2O_5$ -Gehalt der Samen unterliegt auch bei einer und derselben Pflanzenart u. Sorte starken Schwankungen je nach den Vegetationsbedingungen. Verfasserin untersuchte nun die Beteiligung der einzelnen P- u. N-Verbb. an diesen Schwankungen. Die an Hafer ausgeführten Verss. ergaben, daß der Gehalt der Hafersamen an Phosphorsäure, die an Proteinstoffe u. auch an Lecithine gebunden ist, nur wenig je nach der Herkunft der Samen variiert, daß aber die Mengen der anorganischen Phosphorsäure und noch mehr die des Phytins (vgl. STANISZKIS, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 95; C. 1909. II. 918) je nach den Ernährungsbedingungen der Pflanze so stark schwanken, daß sie bei reicher Ernährung mit  $P_2O_5$  3- oder noch mehrmal größer werden können, als wenn die Pflanze nach  $P_2O_5$  hungert. Die Schwankungen im N-Gehalt dagegen beziehen sich vorzugsweise auf den Eiweiß-N, viel weniger auf den N der nicht proteinartigen Verbb. Das Verhältnis von Gesamt- $P_2O_5$  zum Gesamt-N schwankte zwischen 100 : 50 und 100 : 32, das Verhältnis von  $P_2O_5$  der in 1%ig. Essigsäure l. Verbb. (anorganische + Phytinphosphorsäure) zwischen 100 : 20 u. 100 : 6. Letzteres Verhältnis dürfte am besten zur Beurteilung des Bodens hinsichtlich assimilierbarer Phosphorsäure dienen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe B. 85—96. [6/2.\*].) KEMPE.

J. Sack, *Indol in Blumengrüchen*. Außer in den kürzlich (Pharmaceutisch Weekblad 48. 307; C. 1911. I. 1367) angeführten Pflanzen ließ sich *Indol* nach-

weisen in den Ausdünstungen von *Hevea brasiliensis* Muell. und von *Randia formosa* (Jacq.) K. Schum. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 775. 15/7. Paramaribo.) HENLE.

**John C. Umney**, *Weitere Mitteilungen über Podophyllum emodi*. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Literatur über die Bestandteile des Rhizoms von *Podophyllum emodi*. Vf. fand bei seinen Unterss. nach näher beschriebenen Verf. einen Gehalt von 10,79% Harz, welches zu ca. 50% aus *Picropodophyllin* bestand, einem Isomeren des in dem Rhizom von *Podophyllum peltatum* enthaltenen *Podophyllotoxins*. Auf naturelle Substanz berechnet, betrug die Ausbeute 5,43%. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 156—57. 29/7.) GRIMME.

**S. Rywosch**, *Über eine Diffusionsbeschleunigung der Dextrose*. Die Lehre von SACHS, daß die *Wanderung der Stoffe in den Pflanzen durch Diffusion* bewirkt wird, war bisher nicht erschöpfend begründet. In früheren Unterss. (Bot. Zentralblatt 1908 u. Ztschr. f. Botanik 1909) hat Vf. nachgewiesen, wie die Ausschaltung der osmotisch wirkenden Stoffe vom Auswanderungspunkt zum Bestimmungsort stufenweise vor sich geht. Diese Art der Dekonzentration, wo man von Zelle zu Zelle das Zunehmen der osmotisch unwirksamen Stärke in der Richtung nach dem Bestimmungsort wahrnehmen kann, hat Vf. sowohl bei Füllung als auch bei Entleerung der Pflanzenorgane beobachtet und experimentell nachgewiesen. Hiernach kommt den Diffusionsströmen eine ganz besonders wichtige Bedeutung im Prozeß der Stoffwanderung zu. Es ergibt sich hier aber insofern eine Schwierigkeit, als die in physikalischen Experimenten gefundene Geschwindigkeit der Diffusion weit hinter derjenigen zurückbleibt, mit welcher die Stoffe in den Pflanzenorganen wandern. Nun scheinen aber in der Pflanze Bedingungen geschaffen zu werden, durch welche die Diffusion beschleunigt wird. Als eine dieser Bedingungen dürfte das gleichzeitige Auftreten zweier (oder mehrerer) Zuckerarten anzunehmen sein. Vf. konnte nämlich nachweisen, daß sich zwei Zuckerarten gegenseitig beschleunigen, und zwar so, daß der leichter diffundierende Zucker eine Beschleunigung durch die Ggw. des zweiten schwerer diffundierenden erhält. Aus einer Lsg., die 2% Traubenzucker + 2% Rohrzucker enthält, diffundieren ca. 8—9% Traubenzucker mehr, als aus einer Lsg., die 2% Traubenzucker allein gel. enthält. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 204—10. 24/5. [20/4.] Dorpat-Jurjew. Zool. Inst.) KEMPE.

**G. Köck und K. Kornauth**, *Studien über die Ursache der Blattrollkrankheit der Kartoffel und über die Möglichkeit der Übertragung dieser Krankheit durch das Saatgut und den Boden*. Aus der Arbeit ist eine Unters. über *chemische Veränderungen bei Blattrollkrankheit* hervorzuheben, in der Vf. die Angaben SPIECKERMANNs (Bericht über die Tätigkeit der landw. Vers.-Stat. Münster i. W. im Jahre 1909. S. 38) bestätigen konnten, wonach Kartoffelknollen, die von Pflanzen stammen, welche von Blattrollkrankheit befallen sind, einen höheren Aschengehalt besitzen, als Knollen von gesunden Pflanzen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 759—805. Mai. Mitteilung des Komitees zum Studium der Blattrollkrankheit der Kartoffel.) KEMPE.

**Artur Bretschneider**, *Vergleichende Versuche mit einigen Spritzmitteln gegen die Blattfallkrankheit (Peronospora viticola D. By.) des Weinstockes*. Die 1910 an verschiedenen Orten an Weinstöcken und Apfelbäumchen ausgeführten Verss. bestätigten im wesentlichen die vorjährigen Resultate (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 135; C. 1910. I. 1632) über Kupferkalkbrühe und die Präparate Tenax u. Cucasa. Von den neu geprüften Präparaten erwies sich *Floriakupferseifenbrühe* (eine Kupferseifenlsg. mit 25% Kupferseifengehalt) als wirksam aber etwas teuer, während *Krystallazurin* (hauptsächlich aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NH}_3$  bestehend) und Salz-

mischungen aus Salzen seltener Erden keine günstigen Resultate gaben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 806—13. Mai. Wien. Landw.-bakteriol. u. Pflanzenschutzstation.)  
KEMPE.

**L. Danesi und M. Topi**, *Versuche über die Desinfektion der Pflanzen*. (Vgl. DANESI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 508; C. 1911. I. 1865.) Die Fortführung der früheren Verss. ergab, daß sowohl bei Behandlung mit w. W. wie mit  $\text{CuSO}_4$  das Gedeihen der Ableger von  $\frac{1}{2}\%$  zu  $\frac{1}{10}\%$  zunahm; ebenso günstig erwies sich die Behandlung mit Kaliumsulfocarbonat und grüner Seife, wie auch Pyridindämpfe sich völlig unschädlich erwiesen, selbst wenn ihnen die Pflanze 7—8 Stdn. ausgesetzt war. Die Pyridindämpfe töteten dagegen, schon in  $\frac{1}{2}\%$  Gaben, in 3—4 Stdn. die Larven. Eintauchen auf 5 Min. in W. von  $55^\circ$  oder 22-stdg. Eintauchen in eine 3%ig. Kaliumsulfocarbonat- und 1%ig. grüne Seifenlsg. oder etwa 2-stdg. Aussetzen  $\frac{1}{2}\%$  Pyridindämpfen genügt, um Phylloxera, die sich an den Wurzeln von Weinreben befindet, zu töten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 772—78. 21/5.)  
ROTH-Cöthen

**Leonor Michaelis und Heinrich Davidsohn**, *Der isoelektrische Punkt des genuinen und des denaturierten Serumalbumins*. Die Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Unterss. in den folgenden Punkten an. Das Koagulationsoptimum des *denaturierten Albumins* ist  $= 0,4 \cdot 10^{-5}$ . Der elektrische Umkehrpunkt des denaturierten Albumins, der sich scharf nur bei ziemlich hohem ( $\frac{1}{10}$ -n.) Salzgehalt bestimmen läßt, ist ebenfalls  $= 0,4 \cdot 10^{-5}$ . Der elektrische Umkehrpunkt des *genuinen Albumins* ist sicher verschieden von dem des denaturierten, und zwar  $= 2 \cdot 10^{-5}$ . Der sonstige Elektrolytgehalt der Lsg. (zwischen  $\frac{1}{10}$ -n. u.  $\frac{1}{50}$ -n. Gesamtgehalt an Natriumacetat) hat keinen nachweisbaren Einfluß auf den elektrischen Umkehrpunkt. Somit wird einerseits die Theorie über den Zusammenhang von Flockungsoptimum und isoelektrischem Punkt des denaturierten Albumins bestätigt, andererseits noch dazu festgestellt, daß die relative Acidität  $\left(\frac{k_a}{k_b}\right)$  des Albumins beim Denaturieren desselben geringer wird, indem sie von  $7 \cdot 10^{-4}$  auf  $3 \cdot 10^{-3}$  fällt. (Biochem. Ztschr. 33. 456—73. 1/7. [27/5.])  
RONA.

**Michael Polányi**, *Untersuchungen über die Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bluteserums während des Hungerns*. Der Eiweißgehalt des Serums sinkt beim Hungern, dementsprechend sinkt der Trockengehalt, der Brechungsindex, die Viscosität, das spezifische Gewicht, und steigt die Oberflächenspannung. Der Aschegehalt des Serums steigt beim Hungern. Demgemäß steigt der Cl-Gehalt direkt und indirekt bestimmt, die Leitfähigkeit (bei  $20$  und  $38^\circ$  gemessen) und der osmotische Druck (nicht proportional). Der Fettgehalt, in verschiedener Weise bestimmt, zeigt kein einheitliches Verhalten. Die Konzentration der H-Ionen steigt. (Biochem. Ztschr. 34. 192—204. 11/7. [27/4.] Budapest. Inst. f. allg. Pathol. u. physiol. Chemie d. Univ.)  
RONA.

**Ernst Fränkel**, *Über Serumhämolyse*. II. Mittlg. (vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 8. 781; C. 1911. I. 991.) Im n. Schweineserum ist eine die Komplementhämolyse fördernde Substanz enthalten, die bei  $56^\circ$  abgeschwächt wird. Diese Substanz fiel mit der Euglobulinfraktion ( $\text{CO}_2$ -Spaltung) aus und wurde dann durch Erhitzen auf  $56^\circ$  weit weniger geschädigt als im nativen Serum. Bei  $70^\circ$  ging sie auch hier zugrunde. Sie ist sicher nicht mit dem Amboceptor, auch nicht mit dem Mittelstück identisch. In der Albuminfraktion war eine hemmende Substanz enthalten, die bei  $56^\circ$  ihre hemmenden Eigenschaften

verlor und, da sie an rote Blutkörperchen gebunden wurde, sich wie ein Komplementoid verhielt. Die Mittelstücke verschiedener Tier sera verhielten sich verschieden sowohl chemischen Einflüssen (Cholestearin), als auch physikalisch-chemischen gegenüber (24-stündiger Aufenthalt in NaCl-Lsg., Erhitzen auf 57°). Der Vers., das Hämolsin aus dem Froschserum (gegen Kaninchenblutkörperchen), das als Komplex gilt, zu zerlegen, fiel einmal positiv aus, ein zweites Mal zweifelhaft. Der Albumenteil wurde in seiner hämolytischen Fähigkeit durch die beiden Komplementeile des Meerschweinchenserums gefördert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 388—419. 17/7. [24/4.] Hamburg. Staatl. hygien. Inst.)

PROSKAUER.

E. Friedberger und S. Mita, *Über Anaphylaxie*. XVIII. Mittlg. *Die anaphylaktische Fieberreaktion*. Die Arbeit enthält Unterss. über die Beeinflussung der Körpertemp. durch artfremdes Eiweiß, Serum, Bakterien u. dgl. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 216—81. 5/7. [17/4.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

E. Friedberger und S. Mita, *Über Anaphylaxie*. XX. Mittlg. *Die Bedeutung quantitativer Verhältnisse für den Anaphylaxieversuch mit besonderer Berücksichtigung der Bakterianaphylaxie*. Nachdem Vf. in der XIX. Mittlg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 362) über die Anaphylaxie des Frosches und die Einw. des Anaphylatoxins auf das isolierte Froschherz berichtet hatten, stellten sie jetzt fest, daß die Möglichkeit der Übertragung der passiven Anaphylaxie durch Ziegen serum vorhanden ist. Ferner berichten sie über die primäre Antiserumanaphylaxie durch Kaninchenantipferde- und -antirinderserum und legen dar, daß zwischen Bakterien- und Serumanaphylaxie kein Unterschied besteht, wenn nur die Mengen von Bakterieneiweiß für Präparierung und Reinjektion annähernd jenen entsprechen, die man von Serumeiweiß verwendet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 457—78. 9/8. [29/4.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

L. Omorokow, *Über die Wirkung des Kobragiftes auf die Komplemente*. In Bestätigung der Angaben von BRAUN (Biochem. Ztschr. 31. 65; C. 1911. I. 992) wurde festgestellt, daß beim Digerieren absteigender Mengen von Meerschweinchenserum mit Kobragift und nachträglichem Blutzusatz die Hämolyse bei den größten Serumdosen ausbleibt, bei geringeren mehr oder weniger in Erscheinung tritt. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der antikomplementären Wrkg. des Kobragiftes der Serumkonzentration proportional ist. Für diese Erklärung und gegen die Auffassung eines durch das Zusammenwirken kleiner Serummengen mit Kobragift entstehenden Hämolsins sprechen folgende Faktoren: Beim Digerieren inaktivierten Meerschweinchenserums mit Kobragift wird eine hämolytische Zone nicht erhalten; das in der hämolytischen Zone wirkende Prinzip ist thermolabil. Mit der fortschreitenden Dauer der Einw. von Kobragift auf Meerschweinchenserum verschiebt sich die hämolytische Zone nach den kleineren Serummengen zu. Das Ausbleiben der komplementzerstörenden Wrkg. des Kobragiftes ist lediglich von der Konzentration und nicht von den absoluten Mengen des Meerschweinchenserums abhängig.

Der Einfluß der Serumkonzentration auf die antikomplementäre Wrkg. des Kobragiftes zeigt sich auch bei der Aktivierung immunisatorisch erzeugter Amboceptoren. Bei genügender Konzentration des Meerschweinchenserums gelingt auch hierbei eine völlige Inaktivierung des Komplements. Die hämolytische Wrkg., die auch unter diesen Verhältnissen bei der Einw. von Kobragift auf verd. Meerschweinchenserum resultiert, spricht wiederum für das Vorliegen einer Komplement-

zerstörung. Die komplementzerstörende Wrkg. des Kobragiftes wird durch Digerieren mit HCl und NaOH ( $\frac{1}{200}$ -n. Lsgg.) erheblich abgeschwächt. Ob die Rk auch auf den Vorgang der Komplementzerstörung einen Einfluß ausübt; konnte daher nicht entschieden werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 285—306. 17/7. [20/4.] St. Petersburg. Inst. f. experim. Therap. Frankfurt a. M.)  
PROSKAUER.

L. v. Liebermann und B. v. Fenyvessy, *Über das Wesen der Komplemente*. Es gelingt, durch Vermischen von Natronseife mit verschiedenen in n. Seris vorhandenen Stoffen Gemische herzustellen, die sich den natürlichen Komplementen darin ähnlich verhalten, daß sie sensibilisierte Blutkörperchen viel stärker auflösen als normale, bezw. bei einer bestimmten Versuchszeit erstere komplett, letztere gar nicht hämolysieren. Als besonders zweckmäßig erweisen sich Kombinationen, die außer Seife Serumglobulin und CaCl<sub>2</sub> enthalten und eine bestimmte, für jede Kombination eigens zu ermittelnde Alkalität besitzen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 479—502. 9/8. [1/5.] Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.)  
PROSKAUER.

W. Denis, *Notiz betreffend die Gegenwart von Jod in der menschlichen Hypophyse*. (Vgl. WELLS, Journ. of Biol. Chem. 7. 259; C. 1910. I. 1624.) 21 menschliche Hypophysen wurden auf die Ggw. von J untersucht. 16 derselben stammten von Menschen, die vor ihrem Tode kein Jod erhalten hatten; die 5 übrigen stammten von Patienten, denen vor ihrem Tode Jodide verabfolgt worden waren. In keiner der Hypophysen wurde J gefunden. (Journ. of Biol. Chem. 9. 363—64. Juni. Tulane Medical School.)  
HENLE.

Michael Polányi, *Beitrag zur Chemie der Hydrocephalusflüssigkeit*. Die Ergebnisse der vom Vf. ausgeführten chemischen u. physikalisch-chemischen Unterss. von vier Proben *Hydrocephalusflüssigkeit* sind im Original tabellarisch niedergelegt. Die Befunde sprechen dafür, daß die Cerebrospinalfl. Lymphe ist. (Biochem. Ztschr. 34. 205—10. 11/7. [27/4.] Budapest. Inst. f. allg. Pathol. u. physiol. Chemie d. Univ.)  
RONA.

Rudolf Kohler, *Zur Frage der Quadriurate*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 360; C. 1911. I. 669.) Die Frage nach der Existenz von Quadriuraten läßt sich in einwandfreier Weise durch physikalisch-chemische Unterss. des Verhaltens der Harnsäure in Lsgg. von saurem Urat entscheiden. Bildet sich beim Zusammenbringen von Harnsäure und Urat in wss. Lsg. Quadriurat, so muß die *Löslichkeit der Harnsäure in Uratlsg.* gegenüber reinem W. zunehmen, im entgegengesetzten Falle aber abnehmen. Löslichkeitsverss., die mit der Rückwagemethode und mit der KJELDAHL'schen Methode ausgeführt wurden, ergaben nun, daß die Harnsäurelöslichkeit bei Ggw. von Urat abnimmt. Jedoch waren die Versuchswerte kleiner, als theoretisch zu erwarten war. Durch Abänderung in der Versuchsanordnung wurde als Ursache hierfür die Einw. von CO<sub>2</sub> auf die Lsg. während des Verss. gefunden. Je weniger man der Lsg. Gelegenheit gab, CO<sub>2</sub> aus der Luft zu absorbieren, um so näher kamen die Werte dem erwarteten. In Übereinstimmung mit der früheren Mitteilung ergibt sich also, daß ein übersaures Salz der Harnsäure, ein Quadriurat nicht existiert, und daß es sich bei den in der Literatur erwähnten sogenannten Quadriuraten nur um Gemische von Harnsäure und saurem Urat handeln kann. Hierfür haben übrigens TUNNICLIFFE u. ROSENHEIM (vgl. die Bemerkung ROSENHEIMS, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 272; C. 1911. I. 1518) zwingende Beweise nicht erbracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 169—86. 9/6. [24/3.] Berlin. I. Med. Klinik der Univ.)  
KEMPE.

L. Lichtwitz, *Untersuchungen über Kolloide im Urin*. III. Mitteilung. *Über Menge und Lösungszustand von Harnkolloiden bei gesunden und kranken Nieren*. (II. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 144; C. 1910. I. 847.) Die Ggw. der 3 möglichen Zustände der kolloidalen Materie im Harn (Sol, Gel u. irreversible Fällung) macht die Messung der Schutzwirkung ungeeignet zur Best. der Gesamtmenge der Kolloide. Die Feststellung der Kolloidmenge mit Hilfe der Wage (nach Dialyse des ursprünglichen Harns) und die Best. der Goldzahl des Originalharns und des aufgekochten Harns gestatten aber eine weitergehende Analyse der Kolloidverhältnisse im Harn, die Vf. unternahm, um zu sehen, ob die Konzentration der gel. Stoffe einen Einfluß auf die Menge und den Lösungszustand der Harnkolloide ausübt. Die Unters. gab folgende Resultate: Eine Ausfällung (gröbere Verteilung) der Harnkolloide ist nach dem Gebrauch von Diuretin und Theocin nachweisbar. — Das Harneiweiß befindet sich im Harn sehr häufig in einem Zustand größerer Verteilung als im Blutserum. — Dieser Flockungsprozeß wird nicht durch den Harn selbst bedingt, kann also nur beim Übergang des Serumeiweißes in den Harn (in der Nierenzelle) erfolgen. — Die Menge der Harnkolloide ist abhängig von der Wassermenge. Eine Beziehung der Kolloidmenge zur Konzentration der gel. Bestandteile ist nicht zu erkennen. — Bei kranken Nieren ist die absol. Menge der Kolloide, die nicht Eiweiß sind, erhöht. — Die Menge dieser Kolloide geht in sehr vielen Fällen parallel mit der Eiweißmenge. — In einem Fall von schwerster Kreislaufstörung mit Nephritis enthielt der Harn prozentual mehr Eiweiß als das Blutserum. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 215—25. 9/6. [15/4.] Göttingen. Med. Univ.-Klinik.)

KEMPE.

H. Stedel, *Zur Histochemie der Spermatozoen*. Vf. prüfte die Angaben MIESCHERS, daß der gesamte P in Fischspermatozoenköpfen in Form von Nucleinsäure vorhanden ist, mit neueren Methoden nach. Er isolierte die Nucleinsäure aus den Spermatozoenköpfen von Heringen nach der Methode von NEUMANN. Aus 23 g lufttrockenen Köpfen wurden 11,92 g Nucleinsäure gewonnen, d. h. 91%, der aus dem P-Gehalt der Köpfe und aus der vom Vf. angegebenen Nucleinsäureformel,  $C_{43}H_{57}N_{15}O_{30}P_4$  berechneten Menge. In das Filtrat von der Nucleinsäurefällung waren nur ganz geringe Mengen P hineingegangen, die 0,49 g Nucleinsäure entsprechen würden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 305—12. 9/6. [30/4.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

R. Boehm, *Ein Beitrag zur Chemie des Darminhaltes*. Die Unters. des Inhaltes eines 14 Jahre lang aus dem Zusammenhang mit dem übrigen Darmtractus ausgeschalteten Teiles des Ileums ergab als Hauptmenge des in indifferenten Lösungsmitteln unl. Anteils desselben neben Calciumseifen, Nucleoproteide. In dem in PAe. und Ä. 1. Anteil des Darminhaltes (etwa 33% des Trockenrückstandes) ist Dihydrocholesterin vorhanden, dessen Gesamtmenge auf mehrere g zu schätzen ist. (Biochem. Ztschr. 33. 474—79. 1/7. [30/5.] Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

S. G. Hedin, *Über das Labzymogen des Kalbsmagens*. Neutrale Infusionen des Kalbsmagens (Labzymogen HAMMARSTENS) zeigen stets eine deutliche Labwrkg. Das im Zymogen vorhandene wirksame Lab gehorcht nicht dem Enzymzeitgesetz, sondern ergibt für geringe Zymogenmengen eine verhältnismäßig kürzere Gerinnungszeit als für größere. Während Behandlung mit HCl die Labwrkg. des Zymogens steigert, büßt das Zymogen, wenn es in einer 0,017 n. Lsg. von  $NH_3$  auf 37° erwärmt u. dann neutralisiert wird, sein labungserregendes Vermögen ein u. hemmt nunmehr die Wrkg. von zugesetztem Lab. Diese Hemmung verhält sich ähnlich wie die durch neutrales Serum (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 85; C. 1909. II. 48).

Unter Einw. von HCl verschwindet das Hemmungsvermögen sehr schnell und die Lsg. wird wieder labungerregend. Nach der Behandlung mit HCl kann derselbe Hemmungskörper durch  $\text{NH}_3$  nicht wieder hergestellt werden. Eine Mischung von Lab und Serum mit schwacher Labwrkg. weicht wie das Zymogen vom Enzymzeitgesetz ab. Aus solcher Mischung setzt HCl Lab in Freiheit unter Zerlegung des im Serum vorhandenen Hemmungskörpers. Wird dagegen die Mischung mit verd.  $\text{NH}_3$  behandelt, so wird der Hemmungskörper aktiviert unter Zerstörung von Lab.

Diese Ergebnisse stimmen mit der Annahme überein, daß das Zymogen eine Verbindung zwischen Lab und einem Hemmungskörper ist. Aus dieser Verb., die stets einen kleinen Überschuß an Lab enthält, wird das Lab durch HCl frei gemacht, wobei der Hemmungskörper zerlegt wird. Andererseits wird mit verd.  $\text{NH}_3$  der Hemmungskörper zum Teil frei, und zwar durch Zerstörung von Lab. — Der im Zymogen vorhandene Hemmungskörper kann nicht von in der Schleimbaut eingeschlossenen Serum herrühren, da das Kalbsserum in entsprechender Verdünnung die Labwrkg. nicht hemmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 187—214. 9/6. [13/4.])

KEMPE.

A. Bach, *Zur Kenntnis der Reduktionsfermente. 2. Mitteilung. Reduktion der Nitrate durch das System Perhydridase-Aldehyd-Wasser.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 31. 443; C. 1911. I. 1222.) Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in folgenden Punkten zusammen. Frische Kuhmilch beschleunigt die Reduktion der Nitrate durch Aldehyde derartig, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen die Nitritbildung schon nach Verlauf von 1—2 Min. nachweisbar ist. Gekochte Milch in Ggw. von Aldehyden, sowie frische Milch für sich allein sind auf die Nitratreduktion ohne Einfluß. — Die Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses, sowie die Größe des Umsatzes wächst mit der Aldehydkonzentration, aber viel langsamer als diese. Das Gleiche gilt auch für die Nitratkonzentration. Bei konstanter Aldehyd- und Nitratkonzentration ist der Umsatz bei den früheren Phasen des Reduktionsprozesses der Fermentkonzentration genau direkt proportional; bei den späteren finden geringe Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit statt. — Neben der Reduktion der Nitrate geht eine Zerstörung der gebildeten Nitrite vor sich. Beide Prozesse wachsen mit steigender Temp.; das Optimum liegt zwischen 60—70°. — Die aus dem Acetaldehyd entstehende Essigsäure übt auf die Zerstörung der Nitrite keinen Einfluß aus, da bei der alkal. Rk. keine Vergrößerung des Umsatzes bemerkbar ist. In einem Gemisch von frischer Milch, Acetaldehyd und Natriumnitrit findet bei 50° eine langsame Abnahme des Nitritgehaltes statt. Diese Abnahme ist aber so gering, daß das Bild der Reduktion der Nitrate durch das System Perhydrat-Aldehyd dadurch nicht im wesentlichen verändert werden kann. Formaldehyd gibt bei weitem weniger günstige Resultate als Acetaldehyd. — Aus der Kalbsleber läßt sich mittels einer 2% ig. NaF- und einer 1% ig.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. ein Extrakt darstellen, das, wie die Milchperhydrase, die Reduktion der Nitrate durch Acetaldehyd beträchtlich beschleunigt. (Biochem. Ztschr. 33. 282—90. 17/6. [8/5.] Genf. Privatlab. des Vf.)

RONA.

P. v. Grützner, *Über Fermentgesetze.* (Gemeinschaftlich mit W. Waldschmidt.) Aus den Verss. (über die Methodik vgl. Original) geht betreffend die Beziehungen zwischen Fermentmenge und verdaulichem Substrat für *Pepsin* u. *Trypsin* hervor, daß die in der Zeiteinheit gelösten Eiweiß- oder Leimmengen unter sonst gleichen Bedingungen den wirksamen Fermentmengen direkt proportional sind. Bei Anwendung der üblichen Ferment- u. Substratmengen war, solange die Verdauung nur ganz kurze Zeit dauerte, Proportionalität zwischen Fermentmenge und Verdauungsgeschwindigkeit vorhanden. Schoben sich mit der Zeit Hindernisse ein, so blieben

die größeren Fermentmengen in ihrer Tätigkeit zurück; während einer gewissen Zeit herrscht das Gesetz von SCHÜTZ. — Sind die Substratmengen sehr gering, so sind die Verdauungsgeschwindigkeiten den Fermentmengen proportional. Nehmen die Substratmengen zu, so bleiben namentlich beim Pepsin, weniger beim Ptyalin die größeren Fermentmengen zurück; sie verdauen verhältnismäßig zu langsam. Beim Trypsin hingegen verdauen die höheren Konzentrationen verhältnismäßig mehr als die niederen. — Das WILHELMYSche Gesetz besteht auf kurze Strecken des Verlaufes beim Trypsin u. Pepsin, nicht beim Ptyalin. Bei Verss. mit verschiedenen Fermentmengen treten Abweichungen von dem Gesetz auf. Schließlich weist Vf. darauf hin, daß überhaupt kein einheitliches Gesetz während des ganzen Verlaufes eines Prozesses besteht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 63—117. 30/6. Tübingen.)

RONA.

L. Berczeller, *Über die Löslichkeit der Pankreaslipase*. Die Verss. sprechen dafür, daß die Fettspaltung durch *Pankreaslipase* eine heterogene Reaktion ist, bei der die Lipase in keiner der Phasen gel. ist, sondern allem Anscheine nach eine Suspension bildet. Durch Schütteln wird Lipase nicht inaktiviert. (Biochem. Ztschr. 34. 170—75. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Stephan Ruszyák, *Die Wirkungsweise des Antitoxins*. Vf. untersuchte, ob die Toxinwrkg. identisch sei mit einer enzymatischen Rk., um dadurch sämtliche Tatsachen der Antikörperbindung, die Spezifität, die Rkk. zwischen Toxin und Antitoxin, die Wirkungsweise der Toxine chemisch aufzuklären. Die Verss. haben keine Beweise gegen die Enzymnatur der Toxine erbracht. Durch die Annahme, daß Antitoxine spezifische Spaltungsprodd. sind, finden alle Gesetzmäßigkeiten der Toxin-Antitoxinverb. eine einheitliche Erklärung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 135—58. 5/7. [2/4.] Budapest. II. pathol.-anatom. Inst.)

PROSKAUER.

Anselm Eriksson, *Über Hemmung der Invertinwirkung*. Vf. arbeitete mit einer Invertinlsg., die aus zerriebener Preßhefe dargestellt u. durch Schütteln mit Kaolin und durch Dialyse gereinigt war. Die Inversionsgröße wurde in 10 oder 20% ig. Rohrzuckerlsg. mit dem Polariskop bestimmt. Es ergab sich folgendes: Das *Invertin* kann durch *Kohle* (Knochenkohle) aus seiner Lsg. völlig oder zum Teil aufgenommen werden. Bei der hierdurch erzeugten Hemmung der Invertinwrkg. ist die Reihenfolge des Mischens der Agenzien von großer Bedeutung. Die Hemmung ist stärker, wenn die Kohle einige Zeit vor dem Zusetzen des Substrats mit dem Enzym aufbewahrt wird, als wenn die Kohle unmittelbar nach dem Zusetzen des Substrats hinzugefügt wird. Im allgemeinen wächst die Hemmung mit der Zeit, während welcher die Kohle mit dem Enzym aufbewahrt wird. Das Substrat besitzt die Fähigkeit, einen Teil des von der Kohle aufgenommenen Enzyms zu aktivieren. — Normales Serum hemmt in ähnlicher Weise wie Kohle die Invertinwrkg. — In der Invertinlösung selbst befinden sich hemmende Substanzen, die darin, wenigstens zum Teil, präformiert sind. Sie sind thermostabil. Denn eine gekochte dialysierte Invertinlsg. übt eine kräftig hemmende Wrkg. auf das aktive Enzym aus. Die Hemmungskörper werden, mindestens zum Teil, nicht durch Kohle aufgenommen. Sie diffundieren, wenn auch langsam, durch eine Membran. Sie verfestigen sich nicht wie Kohle und Serum an dem Enzym, um ihre Wrkg. ausüben zu können. Die Reihenfolge des Mischens spielt bei ihnen keine Rolle. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 313—38. 29/6. [28/3.] Upsala. Mediz.-chem. Inst.)

KEMPE.

Peter Rona, *Zur Kenntnis der Esterspaltung im Blute*. Die mittels der „Tropfmethode“ (vgl. S. 295) gemessene Spaltung des Tributyrins durch Blut läßt

sich in guter Annäherung durch die Gleichung einer monomolekularen Rk. ausdrücken. Die Konstanten verdoppeln sich annähernd, wenn die Enzymmenge verdoppelt wird, d. h. die Geschwindigkeit der Spaltung ist (in guter Annäherung) proportional der Fermentmenge. Das Ferment ist sehr empfindlich gegen die Erhöhung der H<sup>+</sup>-Konzentration; in dem Reaktionsbereich  $1 \cdot 10^{-7}$  bis  $0,26 \cdot 10^{-8}$  kann das Ferment seine Wirksamkeit am besten entfalten. — Bei einer Erhöhung der Temp. von 20 auf 37° ist die Geschwindigkeit der Hydrolyse um mehr als das Doppelte größer.  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen des (10-fach verdünnten) Blutes auf 55° zerstört das Ferment zu einem großen Teil;  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 70° hebt die Wrkg. ganz auf. (Biochem. Ztschr. 33. 413—22. 1/7. [20/5.] Berlin. Biochem. Lab. am Krankenhaus am Urban.)

RONA.

**Emil Starckenstein**, *Über die Unabhängigkeit der Diastasewirkung von den Lipoiden.* Die Diastasewrkg. ist unabhängig von den Lipoiden. Ein Unterschied in der Diastasewrkg. bei experimentellen Glucosurien oder anderen Eingriffen konnte auch nicht festgestellt werden, weder in nativen Organen, noch in solchen, aus denen die Lipide extrahiert wurden. Die Toluolextraktion der Organe kann daher nicht als ein Eingriff angesehen werden, der die Fermentwrkg. in irgend einer Weise beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 33. 423—35. 1/7. [22/5.] Prag. Pharmakol. Inst. d. deutsch. Univ.)

RONA.

**Hugo Rohonyi**, *Enzymwirkung und elektrolytische Dissoziation.* Die Differenz in der Leitfähigkeit von aktiven und inaktiven Enzymlsgg. (Diastase, Invertase, Ptyalin, Pepsin) wird dadurch verursacht, daß während des inaktivierenden Kochens W. verdampft, wodurch die Lsg. eingeengt wird. Diese Differenz verschwindet daher nach dem Zufügen des verdampften W. — Bei der Hydrolyse der Stärke wächst die elektrische Leitfähigkeit deshalb, weil die während der Spaltung der Stärke freiwerdenden (adsorbierten) Salzmoleküle in die Lsg. gelangen. Wählt man ein Substrat (Rohrzucker), das keine adsorbierten Salze enthält, so wächst während der Hydrolyse (Invertase) desselben die elektrische Leitfähigkeit der Lsg. nicht. Beim Zusetzen des Substrats (Stärke, Rohrzucker) wird die elektrische Leitfähigkeit des aktiven Enzymsystems in einem anderen Verhältnis geändert, wie die des inaktivierten. Dieser Unterschied ist aber nicht durch das spezifische — dem Enzym adäquate — Substrat bedingt, sondern zeigt sich auch beim Zusatz eines indifferenten Elektrolyten. Die H-Ionenkonzentration der Lsg. bleibt während der Wrkg. der Diastase u. Invertase unverändert. Auch besteht kein Unterschied im H-Gehalt der aktiven und inaktivierten Lsg. dieser Enzyme. (Biochem. Ztschr. 34. 176 bis 191. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

**D. Minami**, *Über die Einwirkung der Enzyme des Magens, des Pankreas und der Darmschleimhaut auf Gelatine.* Durch die Pepsinsalzsäure und den Extrakt der Dünndarmschleimhaut findet nur eine geringe Aufspaltung der Gelatine statt. Die Einwirkung des Pankreasextraktes ist bei weitem stärker. Die Peptidbindungen werden in großer Zahl gel.; hierbei entstehen anscheinend durch Tannin nicht fällbare Peptide. Von krystallinischen Prodd., die in wasserhaltigem A. l. sind, bilden sich geringe Mengen l-Leucin und l-Prolin. Glykokoll ließ sich nicht nachweisen. Das Fehlen des Glykokolls wie auch andere Beobachtungen (vgl. Original) zeigen, daß die Pankreasgelatinase von der Prodigiosusgelatinase verschieden ist. (Biochem. Ztschr. 34. 248—60. 19/7. [3/6.] Breslau. Chem. Abt. des physiolog. Inst.)

RONA.

**F. Battelli und L. Stern**, *Wirkung des Trypsins auf die verschiedenen Oxydationsvorgänge in den Tiergeweben.* Das Trypsin setzt die Hauptatmung der Tier-

gewebe sehr stark herab. Dieselbe Wrkg. übt es auf die Oxydation der Citronensäure u. der Bernsteinsäure aus. Die Gewebesubstanzen, die unter dem Einflusse des Trypsins in Lsg. gehen, weisen keinen merklichen Gaswechsel auf u. besitzen auch nicht die Fähigkeit, Bernsteinsäure oder Citronensäure zu oxydieren. Das Trypsin hat keinen Einfluß weder auf die akzessorische Atmung, noch auf die Uricoxydase und die Alkoholoxydase, wenigstens wenn die Wrkg. des Trypsins nicht länger als eine Stunde gedauert hat. (Biochem. Ztschr. 34. 263—74. 19/7. [12/6.] Genf. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**Max Bleibtreu**, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten des Glykogens im Eierstock der Rana fusca*. Die Verss. bestätigen zunächst die Befunde KAN KATO (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 132. 545; C. 1910. II. 236) und bringen neue Daten über das Verhalten des Glykogens während der Sommermonate. Das Gesamtglykogen nimmt von der Laichzeit an ab und erreicht im Juni sein Minimum, von da ab steigt es wieder stark an, um im September bis Oktober durch den charakteristischen sehr starken Herbstanstieg sein Jahresmaximum zu erreichen. Beim Leberglykogen wechseln während des Sommers Zeiten steigenden u. abnehmenden Glykogengehaltes miteinander ab; von September bis Oktober erfolgt gleichzeitig mit dem großen Anstieg des Gesamtglykogens auch ein solcher des Leberglykogens. Wichtig ist die stetige Zunahme des Eierstockglykogens bei gleichzeitig stetiger Abnahme des Leberglykogens vom Oktoberversuch an bis zur Laichzeit. Daß den Eiern des Frosches vom mütterlichen Organismus sehr große Mengen N-freien Materials als Glykogen mit auf den Weg gegeben werden, weist darauf hin, daß dieses eine bedeutungsvolle Rolle für die Ernährung des Embryos zu spielen berufen ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 328—42. 21/7. Greifswald. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

**Fritz Verzár**, *Die Wirkung intravenöser Kochsalzinfusionen auf den respiratorischen Gaswechsel*. Kochsalz vermag bei intravenöser Injektion den Gaswechsel, also den Energieumsatz, bedeutend zu erhöhen, und zwar erhöht es viel mehr den O<sub>2</sub>-Verbrauch als die CO<sub>2</sub>-Produktion, wodurch es zu einer Abnahme des respiratorischen Quotienten kommt. (Biochem. Ztschr. 34. 41—51. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

**Franz Tangl**, *Die Arbeit der Nieren und die „spezifisch-dynamische Wirkung“ der Nährstoffe*. Verss. mit Ausschaltung der Nieren lassen erkennen, daß die Zufuhr von Eiweiß, Harnstoff u. Kochsalz auch dann zu einer Erhöhung des O<sub>2</sub>-Verbrauches führen kann, wenn die Nierentätigkeit ausgeschaltet ist. Zur Erklärung jenes Teiles der „spezifisch-dynamischen Wrkg.“ des Eiweißes, der nicht auf die Verdauungsarbeit fällt, kann also erhöhte Nierentätigkeit kaum herangezogen werden. Harnstoff u. Kochsalz können bei Ausschluß der Nierentätigkeit auch nach intravenöser Injektion den O<sub>2</sub>-Verbrauch erhöhen. (Biochem. Ztschr. 34. 1—40. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiolog.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

**Fritz Verzár**, *Die Größe der Leberarbeit*. Die Verss. an Hunden zeigen, daß nach der Ausschaltung der Leber aus dem Portalkreislaufe sowohl der O<sub>2</sub>-Verbrauch als auch die CO<sub>2</sub>-Produktion sinkt. Daraus ergibt sich, daß die Leberarbeit etwa 12% der gesamten energetischen Leitung des Organismus ausmacht. (Biochem. Ztschr. 34. 52—62. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

**Fritz Verzár**, *Ist die Tätigkeit der Leber zur Kohlenhydratverbrennung unerlässlich?* Die Verss. ergeben, daß die Verbrennung der Kohlenhydrate im Organis-

mus nicht an die Bedingung gebunden ist, daß sie vorher in der Leber in Glykogen verwandelt werden. (Biochem. Ztschr. 34. 63—65. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RONA.

**E. Wehrle**, *Beitrag zur Kenntnis der Leberfunktionen*. Die Leber spielt bei der Verarbeitung der Kohlenhydrate eine bedeutende Rolle, jedoch werden große Mengen von Kohlenhydraten vom Organismus assimiliert, auch wenn die Leber ausgeschaltet ist. Der Organismus zeigt den verschiedenen Kohlenhydraten gegenüber eine verschiedene Toleranz, besonders hinsichtlich der Lävulose. Diese Verhältnisse werden durch Leberausschaltung nur unwesentlich verändert. Die verminderte Toleranz gewisser Leberkranker gegenüber der Lävulose ist höchstwahrscheinlich nicht auf den Verlust an funktionstüchtigem Leberparenchym, sondern auf Störungen allgemeiner Natur (Intoxikation, vermindertes Oxydationsvermögen der Organe, Fieber u. dgl.) zu beziehen. Die klinisch-diagnostische Verwertbarkeit dieses Symptoms ist daher fraglich. — Mit der Ausschaltung der Leber ist eine deutliche Vermehrung der  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung verbunden. — Die Steigerung der Amino-N-Ausscheidung nach Glykokollzufuhr ist nach der Leberausschaltung ausgesprochenere als vorher. (Biochem. Ztschr. 34. 233—41. 19/7. [26/5.] Basel. Allgem. Polikl.)  
RONA.

**Franz Tangl und Alexander Erdélyi**, *Über die Bedeutung des Schmelzpunktes der Fette für die Geschwindigkeit ihrer Entleerung aus dem Magen*. Die Entleerungsgeschwindigkeit der flüssigen Fette aus dem Magen hängt in erster Linie von ihrer Viscosität ab; ferner ist die Geschwindigkeit, mit der das Fett den Magen verläßt, umso geringer, je höher der Schmelzpunkt desselben liegt. Auch die emulgierten, also fein verteilten Fette verlassen nach Maßgabe ihres Schmelzpunktes und ihrer Viscosität mit verschiedener Geschwindigkeit den Magen, und zwar umso langsamer, je höher ihr Schmelzpunkt liegt, u. je größer ihre Viscosität ist. (Biochem. Ztschr. 34. 94—110. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RONA.

**Stefan von Pesty**, *Beiträge zur Kenntnis der Fettverdauung*. Vf. zeigt, daß man durch Best. des freien Glycerins über den Verlauf der Fettverdauung zu jeder Zeit verlässliche Daten erhalten kann, und zwar auch dann, wenn die Best. der freien Fettsäuren fehlerhafte oder unsichere Werte ergibt. Die Best. der freien Fettsäuren bietet nur dann ein klares Bild, wenn es sich um einen reinen Fettverdauungsprozeß handelt, der also nicht durch andere Prozesse kompliziert ist. Dafür, daß die im Magen stattfindende Fettspaltung auf einer Enzymwrkg. beruht, und zwar einem speziellen, von der Magenschleimhaut abgesonderten Enzym zuzuschreiben ist, hat Vf. folgende Anhaltspunkte gefunden: a) Die Menge des abgespaltenen Glycerins liefert ein genaues Maß der Fettspaltung; daß die Menge der gleichzeitig abgespaltenen Fettsäuren mit fortschreitender Fettspaltung oft keine gleichmäßige Zunahme, sondern ein ganz regelloses Verhalten aufweist, spricht nicht gegen die enzymatische Natur der Fettspaltung, denn es können hier vielfach auch andere Momente eingreifen, die die Menge der Fettsäuren beeinflussen. b) Die im Magen nachgewiesene Fettspaltung ist nicht Darmenzymen zuzuschreiben, die etwa in den Magen regurgitieren, da ja diese ihre Aktivität im sauren Mageninhalte verlieren. Im Darmtrakt sind beide Komponenten der Fette, Glycerin sowohl wie auch Fettsäuren nachweisbar, aber nicht in der Proportion, die der chemischen Formel entsprechen würde. (Biochem. Ztschr. 34. 147—69. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RONA.

**Nellis B. Foster und Henry L. Fisher**, *Kreatin- und Kreatinstoffwechsel bei Hunden mit Eckscher Fistel*. Zwei Hunde mit ECKscher Fistel wurden in der

Weise auf ihren Stoffwechsel untersucht, daß man ihnen an bestimmten Tagen Kreatin oder Kreatinin mit der Nahrung verabreichte und den Gehalt des Harns an Kreatin und Kreatinin sowohl an diesen Tagen wie auch in der Zwischenzeit bestimmte, wenn ihnen kein Kreatin oder Kreatinin zugeführt worden war. Verfütterung von Kreatinin hatte stets eine vermehrte Ausscheidung von Kreatinin im Harn zur Folge, wogegen Verfütterung von Kreatin die im Harn ausgeschiedene Kreatinmenge nicht beeinflusste. (Journ. of Biol. Chem. 9. 359—62. Juni. New York. Columbia University.)

HENLE.

**Felix Reach**, *Studien über den Kohlenhydratstoffwechsel*. Das rohe Fleisch wirkt auf den seines Pankreas zum größten Teil beraubten Hund in der Weise, daß es die Zuckerausscheidung wesentlich erhöht. Es handelt sich hier um eine wirkliche Steigerung der diabetischen Stoffwechselstörung. Phlorizin setzt den Blutzuckergehalt beim pankreasdiabetischen Hunde herab. — Muskeltätigkeit bewirkt Steigerung des Blutzuckergehaltes. (Biochem. Ztschr. 33. 436—48. 1/7. [23/5.] Wien. Physiol. Inst. d. Hochschule f. Bodenkultur.)

RONA.

**Fritz Verzár**, *Parenteraler Stärkestoffwechsel*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. in folgenden Punkten zusammen. Die Niere ist für Stärke permeabel; gelangt jedoch diese langsam ins Blut, so erscheint sie nicht im Harn. Aus dem Blut verschwindet auch entsprechend langsam infundierte Stärke sehr schnell. Die intravenös injizierte Stärke wird verbrannt; der respiratorische Quotient und die CO<sub>2</sub>-Produktion erhöhen sich. Die Verbrennung läuft ebenso ab, wenn die Injektion nicht in die Vena jugularis, sondern in die Vena portae geschieht. Bei Hunden mit Nierendiabetes erscheint nach einer Stärkeinjektion, der injizierten Stärkemenge entsprechend mehr Zucker im Harn; die Stärke wird also im Blute saccharifiziert und dann erst als Zucker verbrannt. Bei partieller Pankreasexstirpation oder nach Verödung des Pankreas vertragen Hunde die Injektionen von Stärkeemulsionen, die normale Hunde tötet, was durch eine starke Zunahme der Blutdiastase erklärt werden kann. (Biochem. Ztschr. 34. 66—85. 11/7. [27/4.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

**Fritz Verzár**, *Aufsaugung und Ausscheidung von Stärkekörnern*. In Bestätigung der Angaben von R. HIRSCH (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 1906. 390) konnte Vf. zeigen, daß Stärkekörner als solche vom Darne in die Blutbahn gelangen und von da durch die Niere in den Harn ausgeschieden werden können. Auch der Befund von R. HIRSCH, daß im Blute Stärkekörner gefunden werden können, wurde vom Vf. bestätigt. (Biochem. Ztschr. 34. 86—93. 11/7. [27/4.]; 35. 168. 18/8. Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

**Paul Hári**, *Über den Einfluß der intravenösen Bluttransfusion auf den Stoff- und Energieumsatz*. Die Ergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Punkten zusammenfaßt. Wenn man aus der Arterie eines Hundes eine größere Menge Blut direkt in die Vene eines anderen Hundes transfundiert, wird beim letzteren Tiere: 1. eine Steigerung der N-Ausscheidung im Harn, als Zeichen eines vermehrten Eiweißzerfalles herbeigeführt; 2. gleichzeitig scheint der Fettverbrauch eingeschränkt zu sein, was jedoch nicht sicher nachgewiesen wurde; 3. am Hungertiere ist bei unveränderter Wasserzufuhr nach der Transfusion eine erhebliche Einschränkung der Wasserabgabe zu beobachten; am gefütterten Tiere ist eine Veränderung nicht nachzuweisen; 4. die Wärmeproduktion erfährt eine geringe, jedoch nachweisbare Steigerung, hauptsächlich als Folge der vom Herzen geleisteten Mehrarbeit bei der Beförderung der vermehrten Blutmenge; 5. durch die Verringerung der Wasser-

dampfabgabe nach der Transfusion erleidet die gesamte Wärmeabgabe keinen Abbruch, da die durch die Strahlung abgegebene Wärme eine Zunahme erfährt, die jener Abnahme ungefähr gleichkommt. (Biochem. Ztschr. 34. 111—46. 11/7. [27/4.] Budapest. Inst. f. allg. Path. u. physiol. Chem. d. Univ.)

RONA.

D. Minami, *Einige Versuche über die Resorption der Gelatine im Dünndarm*. Die Verss. zeigen, daß eine rein wss. Gelatinelsg. im Dünndarm nicht oder nur äußerst wenig resorbiert wird. Eine zuvor mit Pepsinsalzsäure behandelte Gelatinelsg. wird hingegen resorbiert. Die mit Pankreas verdaute Gelatinelsg. wird schnell und anscheinend schneller als die mit Pepsinsalzsäure verdaute Lsg. aufgesaugt. Ein Unterschied im Resorptionsvermögen des oberen und unteren Teiles des Dünndarmes ließ sich in den Verss. nicht erkennen. (Biochem. Ztschr. 34. 261—62. 19/7. [3/6.] Breslau. Chem. Abt. d. physiol. Inst.)

RONA.

Franz Müller, Walter Schoeller und Walther Schrauth, *Zur Pharmakologie organischer Quecksilberverbindungen. Ein Beitrag zur Wirkung der Metallgifte*. Als Ergebnisse ihrer Unterss. heben die Vff. die folgenden Punkte hervor. Die Quecksilbervergiftung kann weder bei der Verwendung von Quecksilbersalzen, noch viel weniger bei der Applikation komplexer Quecksilberverb. als eine Quecksilberionenwrkg. angesehen werden, da Quecksilberionen in eiweißhaltigen Medien nicht existenzfähig sind. Von den komplexen metallorganischen Quecksilberverb. vermögen quecksilberdicarbonsaure Alkalien bei intravenöser Injektion keinerlei Vergiftungserscheinungen auszulösen. Die entsprechenden oxyquecksilbercarbon-sauren Salze besitzen jedoch sämtlich Giftwrkgg., die als eine Wrkg. des Gesamtmoleküls aufzufassen sind. Hierbei erscheint die Eigenwrkg. der organischen Komponente verstärkt. Der Tod tritt aber trotz des Unterschiedes in Einzelheiten der Wrkg. stets ein durch die für alle Quecksilberverb. typische Gefäß- oder Herzlähmung, oder durch eine Kombination von beiden. — Werden nicht akut tödliche Dosen intravenös gegeben, so treten zunächst als Molekularwrkg. der Präparate deutliche zentrale Symptome auf, die jedoch bald wieder verschwinden. Nach einer Zeit relativen Wohlbefindens treten aber dann im dritten Stadium die üblichen Symptome der chronischen Quecksilbervergiftung auf (Enteritis, Nephritis). Die chronische Giftwrkg. stellt sich dar als eine Resultante aus der Ausscheidungsgeschwindigkeit u. der Zersetzlichkeit der applizierten Präparate, wobei unter Zersetzlichkeit die Fähigkeit verstanden wird, das Hg aus dem Kohlenstoffrest an den Organismus abzugeben. Sie steht in engster Parallele zu der Ammoniumsulfidrk. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist abhängig vom Teilungskoeffizienten des Ausgangsmateriales, der aber nur in groben Zügen einen Anhalt bietet, da die eingeführten Präparate auch durch Synthese im Organismus Veränderungen erfahren können. — Bei der Zers. der organischen Quecksilberpräparate im Organismus geht der Abspaltung des Hg aus dem organischen Rest anscheinend die B. organischer Chlorquecksilberverb. voraus. (Biochem. Ztschr. 33. 381—412. 1/7. [17/5.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der K. Landwirtsch. Hochschule u. Chem. Inst. der Univ.)

RONA.

Ernst Rossi, *Über die Beziehungen der Muskelstarre zur Eiweißgerinnung und zur chemischen Muskelreizung. 2. Mitteilung. Salzstarre*. (Vgl. Ztschr. f. Biologie 54. 299; C. 1910. II. 584.) Taucht man einen curarisierten Froschartorius in eine Rhodansalzlsg., so verkürzt er sich in verd. Lsgg. des Kalium- (und Ammonium)-salzes sogleich, erschlafft aber nach einiger Zeit wieder vollständig. Je konzentrierter die Lsg., desto länger hält diese Anfangsverkürzung an, in normalen Lsgg. bleibt sie zum Teil, in 2-n. Lsgg. so gut wie vollständig als dauernde Starre- verkürzung bestehen. Das Rhodannatrium wirkt in normalen u. 2-n. Lsgg. gleich

dem Kaliumsalz, in verdünnteren Lsgg. bewirkt es am curarisierten Muskel erst einige Zeit nach dem Eintauchen eine sekundäre, vorübergehende Verkürzung. Sofort beim Eintauchen löst Rhodannatrium bloß am nichtcurarisierten Muskel unregelmäßige Zuckungen aus. — Von den Salicylaten bewirken das K- und das Na-Salz am curarisierten Muskel in ziemlich gleicher Weise in verd. Lsgg. eine vorübergehende Anfangserregung, in normalen und 2-n. Lsgg. geht die Anfangsverkürzung in bleibende Starreverkürzung über. — KJ u. NaJ verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Rhodansalze. Die durch Eintauchen der Muskeln in 2-n. NaBr-, KCl- und NaCl-Lsgg. hervorgerufenen Verkürzungen gehen dagegen nach einiger Zeit wieder vollständig zurück. Verdrängt man eine 2-n. NaCNS- oder CNSK-Lsg. im Beginn ihrer Einw. auf den Muskel durch die indifferente GÖTHLINSche Lsg., so geht die durch das Rhodansalz ausgelöste Verkürzung zurück und kehrt bei neuerlicher Einw. desselben zunächst wieder. Nach mehrmaliger Wiederholung des Vers. reagiert der Muskel auf die neuerliche Einw. des Rhodansalzes nicht mehr mit einer Verkürzung. Auch vernichten die Rhodanide u. Salicylate allmählich die Reizbarkeit des Muskels für Chlf., das Kaliumsalz bedeutend früher als das Natriumsalz. — Normale und 2-n. Lsgg. von NaCNS bewirken eine Starreverkürzung auch dann, wenn sie in die Blutgefäße injiziert werden. (Ztschr. f. Biologie 56. 253—73. 11/7. [15/5.] Innsbruck. Physiol. Inst.) RONA.

**Carl Schwarz und Frieda Lemberger**, *Über die Wirkung kleinster Säuremengen auf die Blutgefäße. Ein Beitrag zur Kenntnis der vermehrten Durchblutung tätiger Organe.* Kleinste Säuremengen in das arterielle System vom Gefäßzentrum isolierter Organe gebracht, bewirken eine kurz dauernde Gefäßerweiterung des getroffenen Gefäßbezirkes. SS., die schwächer sind als Kohlensäure, Aminoopionsäure und Aminoessigsäure sind wirkungslos auf die Blutgefäße. Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Spannung des Blutes durch Einatmung von CO<sub>2</sub>-Luft oder CO<sub>2</sub>-Sauerstoffgemischen ruft in den vom Gefäßzentrum isolierten Organen eine beträchtliche Gefäßerweiterung hervor. Asphyxie bewirkt in den vom Gefäßzentrum unabhängigen Organen gleichfalls eine peripher angreifende Vasodilatation. Die vasodilatatorische Wrkg. tritt auch an mit Nicotin vergifteten Tieren ein, und hat somit ihren Angriffspunkt in der Peripherie dort, wo auch das Adrenalin angreift. — Die letzte Ursache der peripher vasodilatatorischen Wrkg. von SS. dürfte auf eine peripher angreifende CO<sub>2</sub>-Wrkg. zurückzuführen sein. — Die Befunde weisen darauf hin, daß die Gefäßerweiterung tätiger Organe in einer peripher angreifenden CO<sub>2</sub>-Wrkg. zu suchen sein dürfte, die in der Mehrproduktion von CO<sub>2</sub> u. anderer saurer Stoffwechselprodd., die aus dem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> des Blutes CO<sub>2</sub> frei machen, ihre Ursache haben kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 149—70. 21/7. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**P. J. Montagne**, *Beziehung zwischen chemischer Struktur und physiologischer Wirkung bei organischen Verbindungen.* Vortrag, gehalten vor der naturforschenden Gesellschaft zu Leiden. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 857—74. 5/8. [16/2.\*]) HENLE.

**Charles Glaser**, *Bericht über einige Fälle von Vergiftung durch Benzoldampf.* Die beobachteten Vergiftungserscheinungen begannen durchweg mit schwerer Anämie; in vorgeschrittenen Stadien stellt sich auch Blutharnen ein. Es ist noch nicht entschieden, ob die Giftigkeit dem Bzl. selbst zukommt, oder ob vorhandene Spuren von Nitrobenzol die Ursache sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 519—20. 15/5. [24/3.\*]) HÖHN.

**Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys**, *Die Entgiftung von Natriumchlorid durch Kaliumchlorid.* Während es bei Fundulus gelingt, das KCl in der Konzen-

tration, in der es im Seewasser enthalten ist, durch NaCl ziemlich vollständig zu entgiften, kann man eine NaCl-Lsg. von der Konzentration, in der dieses Salz im Seewasser enthalten ist, nur sehr unvollständig durch KCl entgiften. Eine vollständige Entgiftung von NaCl wird erst durch Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  erreicht. — NaCl-Lsgg., deren Konzentration über  $\frac{5}{8}$  m liegt, lassen sich durch KCl nicht mehr entgiften; während man mit  $\text{CaCl}_2$  selbst noch NaCl-Lsgg. von  $\frac{7}{8}$  m entgiften kann. — Der Entgiftungskoeffizient NaCl:KCl beträgt 125—250, während der Entgiftungskoeffizient KCl:NaCl  $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{17}$  beträgt. Steigt bei normaler Konzentration des KCl der Wert  $C_{\text{KCl}}/C_{\text{NaCl}}$  im Seewasser über  $\frac{1}{15}$ , so stirbt der Fisch an Kaliumvergiftung. Fällt bei normaler Konzentration des NaCl im Seewasser der Wert  $C_{\text{KCl}}/C_{\text{NaCl}}$  unter  $\frac{1}{125}$ , resp.  $\frac{1}{250}$ , so stirbt das Tier an Chlornatriumvergiftung. Im Seewasser beträgt dieser Wert  $\frac{1}{45}$ , liegt also nahezu in der Mitte zwischen den beiden Grenzwerten. (Biochem. Ztschr. 33. 480—88. 1/7. [2/5.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Die Entgiftung von Säuren durch Salze*. Die Giftwrkg. der SS. auf Fundulus kann durch Neutralsalze aufgehoben werden. Der Entgiftungskoeffizient Säure:NaCl hat für die giftige Grenzkonzentration von HCl u.  $\text{HNO}_3$  den Wert  $\frac{1}{166}$ . Für die giftige Grenzkonzentration für Buttersäure beträgt derselbe  $\frac{1}{100}$  u. für Essigsäure  $\frac{1}{38}$ . — Für verschiedene Konzentrationen von Buttersäure ist der Entgiftungskoeffizient Buttersäure:NaCl nahezu konstant; für verschiedene Konzentrationen von  $\text{HNO}_3$  sind die Schwankungen anscheinend etwas größer, was aber nur daher rühren dürfte, daß die Konzentrationsintervalle von NaCl nicht klein genug gewählt waren. Die entgiftende Wrkg. von  $\text{CaCl}_2$  auf die erwähnten Säuren ist etwa 8—11-mal so groß wie die von NaCl. (Biochem. Ztschr. 33. 489—502. 1/7. [10/5.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

H. Schmidt, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Phosphoröle und ihrer Bindung im Organismus durch den elektroskopischen Nachweis des Phosphors*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in den folgenden Punkten zusammen. Die Leitfähigkeit der Luft für Elektrizität bewirkt Phosphor auch in seinen öligen Lsgg., und zwar proportional den vorhandenen Phosphormengen. Dieser Vorgang hat ein Temperaturoptimum bei 60°. Die Ionisierung nimmt mit der Oxydation des Phosphors ab, wobei sich bei den Ölen eine schützende Schicht ölnl. Oxyde bildet. Inaktive Gase, wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , vermögen sich mit Phosphordampf zu sättigen und üben auf die Luft, sobald es zur Oxydation kommt, eine sehr starke Ionisierung aus. — Reiner O sättigt sich mit Phosphordampf und oxydiert ihn erst bei seiner Verdünnung, wobei starke Ionisierung stattfindet. — Phosphor in öligen Lsgg. wird bei gewöhnlicher Temp. von arteriellem wie auch von venösem Blut gebunden, dagegen nicht vom Serum. — In der Ausatemungsluft phosphorvergifteter Tiere ist chemisch Phosphor nachweisbar. — Die Expirationsluft bei der Vergiftung mit hohen intra-arteriellen Phosphordosen ist ionisiert. Demnach gelangt in solchen Fällen elementarer Phosphor aus dem Blute in die Alveolarwand, wo er oxydiert wird. (Biochem. Ztschr. 34. 280—305. 19/7. [17/6.] Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Akikazu Suwa, *Über das Schicksal der N-freien Abkömmlinge der aromatischen Aminosäuren im normalen Organismus*. Es wurde (auf Anregung von O. NEUBAUER, vgl. NEUBAUER, GROSS, Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 219; C. 1910. II. 898) das Verhalten der vom Tyrosin sich ableitenden Keto- und Oxyssäuren, der *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure und der *p*-Oxyphenylmilchsäure, im normalen Organismus, am Kaninchen und am gesunden Menschen untersucht. Beim Kaninchen stieg nach

Verfütterung der Ketosäure (und ebenso bei subcutaner Injektion) die Menge der ätherlöslichen SS. des Harns nur in mäßigem Grade an, entsprechend 28% der verabreichten S. Unveränderte S. konnte im Harn nicht nachgewiesen werden; dagegen fanden sich geringe Mengen einer S. von den Eigenschaften der p-Oxyphenylessigsäure. Nach Verfütterung von racemischer Oxysäure war dagegen die Menge der ätherlöslichen SS. bedeutend vermehrt (entsprechend 84% der eingeführten Menge). Es gelang aus dem Harn Oxyphenylmilchsäure und zwar die rechtsdrehende Modifikation zu isolieren. — Bei den Verss. am Menschen wird die Hauptmenge der Ketosäure offenbar verbrannt, denn die Vermehrung der ätherlöslichen SS. im Harn entsprach nur 27, resp. 38% der zugeführten Menge. Unveränderte S. war auch hier nicht nachweisbar. Oxyphenylessigsäure konnte nicht isoliert werden. Dagegen waren (im Gegensatz zu den Resultaten beim Kaninchen) die ätherlöslichen organischen SS. optisch aktiv und sie enthielten *d,p-Oxyphenylmilchsäure*. Ein Teil der Ketosäure war also *im menschlichen Organismus einer optisch aktiven Reduktion* verfallen. Nach Verabreichung der Oxysäure wurden im einen Falle 49, im anderen 76% der gegebenen Menge im Harn ausgeschieden. Auch hier waren die ätherlöslichen SS. rechtsdrehend, und es gelang die Isolierung von *d,p-Oxyphenylmilchsäure*. Daraus darf geschlossen werden, daß die dem natürlichen Tyrosin entsprechende linksdrehende Modifikation im Körper zu einem gewissen Teil zerstört wird, wobei vermutlich eine Oxydation zur Ketosäure die weitere Verbrennung einleitet.

Die dem Tyrosin entsprechende Ketosäure wird also vom gesunden Menschen beträchtlich besser verbrannt als die Oxysäure. Das ist ein neuer Beleg dafür, daß die am Alkaptonpatienten u. an der künstlich durchbluteten Leber gewonnenen Resultate bezüglich des intermediären Auftretens von Ketosäure beim Tyrosinabbau auch für den normalen intakten Organismus Geltung haben.

Interessant ist, daß die Reduktion der Oxyphenylbrenztraubensäure im Organismus zu d-Oxyphenylmilchsäure führt, während die bei krankhaften Zuständen ausgeschiedene Oxyphenylmilchsäure die linksdrehende Modifikation ist.

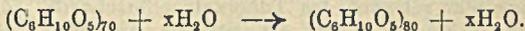
Von der verabreichten Ketosäure des Phenylalanins, der *Phenylbrenztraubensäure*, wurden nur 33,6, bezw. 21,6% als ätherlösliche S. im Harn wiedergefunden; aus dem äth. Extrakt des Harns konnte unveränderte Substanz gewonnen werden. Die Mutterlauge erwies sich als linksdrehend; es ist nicht unwahrscheinlich, daß durch Reduktion der Ketosäure l-Phenylmilchsäure entstanden war. — Die Oxysäure (*Phenyl- $\alpha$ -milchsäure*) erwies sich als ziemlich gut verbrennlich; die Vermehrung der ätherlöslichen SS. des Harns machte 57,1, resp. 49,6% der gegebenen Menge aus; aus dem äth. Extrakt wurde linksdrehende Phenylmilchsäure gewonnen; die d-Modifikation war also besser angegriffen worden als die l-Form. Durch Desaminierung mit  $\text{HNO}_3$  erhält man aus dem d-Phenylalanin die rechtsdrehende, aus dem l-Phenylalanin die linksdrehende Phenylmilchsäure. Vorausgesetzt, daß bei der Desaminierung keine WALDENsche Umkehrung eintritt, würde also die der natürlichen Aminosäure entsprechende linksdrehende Modifikation der Phenylmilchsäure schlechter verbrannt worden sein, als die rechtsdrehende. Diese Erfahrungen stehen im Gegensatz zu den sonst, und auch zu den beim Tyrosin gewonnenen Ergebnissen.

*d,p-Oxyphenylmilchsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ ; Nadeln mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; F. 167—168°; weniger l. in k. W. als die dl-Form; ll. in h. W., A. u. Ä. — *l-Phenylmilchsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ ; aus l-Phenylalanin, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; Nadeln; F. 121° (korr.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  (0,2053 g gel. in W. zu 20,0472 g) =  $-19,71^\circ$ . — *d-Phenylmilchsäure*; ebenso aus d-Phenylalanin; Nadeln, F. 121° (korr.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  =  $+19,70^\circ$ ; beide SS. sind ll. in h. W., A. und Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 113—30. 26/5. [31/3.] II. med. Klinik München.)  
BLOCH.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Effront, *Über die faulige Gärung*. Besprechung der bei der Fäulnis von Eiweißkörpern statthabenden chemischen Umsetzungen. (Moniteur scient. [5] I. II. 489—500. August.)  
HENLE.

H. Euler und A. Fodor, *Zur Kenntnis des Hefengummi*. Die früher (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 152; C. 1910. II. 1831) angestellten Reinigungsverss. mit Hefeninvertase haben es sehr unwahrscheinlich gemacht, daß die Invertase ein Eiweißkörper ist. Dagegen haben Hefeninvertase und *Hefengummi* eine Reihe chemischer Rkk. gemeinsam, so daß der Gedanke nahe liegt, daß die Invertase selbst ein höheres Kohlenhydrat und also zum Hefengummi chemisch verwandt ist. Vf. haben deshalb aus der gleichen Hefe, aus der sie früher (l. c.) die Invertase dargestellt hatten, Hefengummi (nach SALKOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 497; C. 94. I. 624) dargestellt und seine Zus. untersucht. Der dargestellte Gummi hatte die von früheren Autoren angegebene Drehung. Sein Molekulargewicht liegt über 10000 (nach Diffusionsverss.). Bei Hydrolyse von 3,2 g Gummi wurden 3,73 g Gesamtzucker (aus der reduzierenden Wrkg. als Glucose berechnet) gefunden. Aus der hydrolysierten Fl. wurde Mannose als Hydrazone isoliert. Die erhaltene Menge entsprach 57,2 u. 58,5% des Gesamtzuckers. Pentosen sind im Hefengummi nicht vorhanden. Organische SS. werden bei seiner Hydrolyse nicht gebildet. Auf Grund ihrer Verss. nehmen Vf. folgende Grenzen für die Zus. des Hefengummi an: 4 Mannose, 3 Glucose  $\rightarrow$  4 Mannose, 4 Glucose und:



(Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 339—46. 29/6. [12/4.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.)  
KEMPE.

E. Salkowski, *Bemerkung zu der Arbeit von H. Euler und A. Fodor: „Zur Kenntnis des Hefengummi“*. Zu vorstehender Arbeit bemerkt Vf., daß er zuerst den Gehalt der Invertinpräparate an Hefengummi entdeckt und schon vor den Vf. die Ansicht ausgesprochen habe, daß Invertin kein Eiweißkörper sei (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 304; C. 1901. I. 263). Ein Zusammenhang zwischen dem Invertin und dem Hefengummi besteht schwerlich, da man gummifreie Invertinlsgg. darstellen kann (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 124; C. 1909. II. 1068). Den Hefengummi stellt man zweckmäßig aus Preßhefe dar, nicht aus autolyserter Hefe. Aus Preßhefe dargestellter Hefengummi reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. — Die ältere Bezeichnung Invertin in den Ausdruck Invertase umzuändern, liegt kein Grund vor. Die Endigung „ase“ für Fermente ist nur zulässig in Verbindung mit dem Substrat, auf welches das Ferment einwirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 314—16. 10/8. [7/7.].)  
KEMPE.

R. Haid, *Die Vorteile der Reinhefe bei der Vergärung von stark geschwefeltem Most*. Es werden die Resultate von im Laboratorium und im Keller, mit und ohne Reinhefe, mit frisch gekelertem Most mit Rücksicht auf den Gärverlust angestellten Gärverss. mitgeteilt. Ein mit Reinhefe in der normalen Menge von 1% versetzter, frisch gekelerteter Most erleidet erst bei 200 mg u. mehr an *schwefliger Säure pro l*, wenn diese in Form von Natriumdisulfit angewendet wird, eine deutliche Verzögerung in der Gärung, welche jedoch von der Eigenart der Heferasen abhängt. Sobald aber die Gärung eingesetzt hat, verläuft sie regelmäßig n. u. nie schleppend. Bei spontaner Gärung wirken dagegen bereits 150 mg schwefliger S. entwicklungs-

und gärungshemmend. Abgesehen von anderen Vorteilen gestattet also die Anwendung von Reinhefe, einen stark überschwefelten Most sicher und rasch zu vergären dank der großen Widerstandsfähigkeit dieser Rassen gegen die schweflige S. (Allgem. Wein-Ztg. 1911. Nr. 27. 12 Seiten. Sep. vom Vf. Chem. Versuchs- und Hefereinzucht-Lab. der höheren Lehranstalt für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg.)  
BLOCH.

C. Wehmer, *Notiz über Rhizopusarten*. Vf. beschreibt einen neuerdings in Seclin bei dem sogen. *Amyloverfahren* benutzten Pilz *Rhizopus Delemar*. Der Pilz ist technisch von ganz besonderer Leistungsfähigkeit. Er bildet nach Berechnungen von BODIN in den Amylogärapparaten zu Seclin (à 1200 Hektoliter) 500—600 kg Zucker aus Stärke per Stunde. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 547—49. Sep. v. Vf.)  
KEMPE.

Otto Deilmann, *Über die spezifischen Stoffe des Tuberkelbacillus und anderer säurefester Bacillen*. Im Tuberkelbacillus sind spezifische komplementbindende Substanzen enthalten, die er auch mit anderen verwandten säurefesten Bacillen gemeinsam hat. Der Grad der Verwandtschaft zwischen den säurefesten Bacillen läßt sich quantitativ bestimmen auf Grund der Mengenunterschiede der in ihnen enthaltenen spezifischen Substanzen. Dem Tuberkelbacillus am nächsten stehen die Lepra- und Harnbacillen, am entferntesten die saprophytischen Thimothee- und Blindschleichtuberkelbacillen. Die spezifischen Stoffe des Tuberkelbacillus sind nicht einheitlicher Natur; sowohl das Eiweiß der Tuberkelbacillen, als auch die Neutralfette (*Tuberkulonastin*) und die Fettsäuren vermögen eine spezifische Rk. zu geben. Dabei reagiert am stärksten das Tuberkulonastin, weniger stark die Fettsäuren und nur sehr schwach das Tuberkelbacilluseiweiß. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 421—39. 9/8. [27/4.] Hamburg. Inst. f. experim. Therap. im Eppendorfer Krankenhaus.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Robert Nowotny, *Die Verwendung von Fluoriden zur Bekämpfung des Hausschwammes* hat, wie die Arbeiten von MALENKOWIC (Die Holzkonservierung im Hochbau, Wien, Leipzig 1907) und von NETZSCH (Dissertation, München 1909) gezeigt, haben äußerst günstige Resultate ergeben. Irgend eine gesundheitsschädliche Wrkg. ist nicht beobachtet worden. Es handelt sich besonders um Fluoride des Zn. Für Bauhölzer, die nicht den atmosphärischen Ndd. ausgesetzt sind, kommt auch noch NaF in Betracht. Statt eines bloßen Anstriches mit den Fluoriden dürfte sich Tränkung (mehrtägige Einlaugung) und Imprägnierung mittels pneumatischen Druckes (Kesselfverfahren) empfehlen. (Chem.-Ztg. 35. 546—47. 23/5. Wien.)  
KEMPE.

F. Utz, *Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel*. Bericht über Fortschritte in den Jahren 1909 u. 1910. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 149—53. 15/6. 165—67. 1/7. 177—78. 15/7. 188—94. 1/8. Chem. Abt. Hyg.-chem. Unterstation München.)  
BLOCH.

O. Wellmann, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der durch das Kalb gesaugten Kuhmilch*. Da die Unterss. von OSTERTAG u. ZUNTZ (Landw. Jahrb. 37. 201; C. 1908. I. 1642) einen bedeutenden Unterschied zwischen der gemolkeneu u. gesaugten Schweinemilch ergeben hatten, sollte auch die Kuhmilch in dieser Hinsicht untersucht werden. Die Unterss. konnten sich vorläufig nur auf 4 Verss. an 1 Kuh und 1 Kalb erstrecken; die Mitteilung der Ergebnisse, die deshalb keine

endgültigen Schlußfolgerungen zulassen, soll nur als vorläufig gelten. Die Entnahme der gesaugten Milch vom Kalb geschah mittels Schlundröhrenfistel. Bei je einer Mahlzeit konnten  $3\frac{1}{2}$ — $5\frac{1}{2}$  l Milch gewonnen werden. Die Hauptergebnisse sind: der Unterschied in der Zus. der gesaugten u. der gemolkenen Kuhmilch ist nicht so bedeutend wie beim Schwein. Der Fettgehalt der während einer Mahlzeit gesaugten Gesamtmilch schwankt innerhalb weiter Grenzen; er wächst während des Saugens stetig; als geringster Wert wurde zu Beginn des Saugens gefunden  $1,3\%$ , als höchster am Ende des Saugens  $11,5\%$ . Die fettfreie Trockensubstanz u. der Eiweißgehalt sind während des Saugens beinahe konstant. Die gesaugte Milch enthält im Anfange des Saugens  $7,9$ — $11,3\%$  Speichel, weiterhin fällt die Speichelabsouderung, und in der zuletzt gesaugten Milch ist kein Speichel nachweisbar. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 304—12. Juli. Budapest. Zootechn. Inst. d. Kgl. Ung. Veterinär-Hochschule.) RÜHLE.

W. D. Kooper, *Kommen in frischer Vollmilch freie, flüchtige Fettsäuren vor?* Wird frische, mit sehr wenig Phosphorsäure versetzte Vollmilch der Wasserdampfdest. unterworfen, so gehen flüchtige saure Verb. über, deren Menge bei gleichem Säuregrade und gleicher Milchmenge etwa  $7,20$  ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH entspricht. Obwohl keine eingehendere Unters. der Destillate stattfand, war es deutlich, daß der größte Teil dieser Verb. aus flüchtigen Fettsäuren, besonders *Buttersäure* bestand. Es ist fraglich, ob die Verb. durch Zers. des Butterfettes während der Dest. entstanden sind oder schon vorher, wenigstens zum Teil, vorhanden waren. Für letztere Annahme scheint die Tatsache zu sprechen, daß Magermilch in einigen Fällen eine höhere Destillationszahl aufwies als Rahm. Einige mit den Destillaten ausgeführte Rkk. deuteten auf die Ggw. auch von *Ameisensäure* (Reduktion von  $HgCl_2$ ,  $AgNO_3$ , Aufbrausen mit konz.  $H_2SO_4$  usw.). Die Verss. scheinen mit großer Wahrscheinlichkeit auf das V. von *flüchtigen, freien Fettsäuren* in der Milch zu sprechen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 312—14. Juli. Güstrow.) RÜHLE.

J. Th. Flohil, *Über das elektrische Leitvermögen der Kuhmilch.* Es wurde das elektrische Leitvermögen von 122 Milchmustern bestimmt, und es wurde der Einfluß der Entrahmung, des Kochens und des Zusatzes von W. und der Einfluß der Alkalichloride auf das elektrische Leitvermögen der Milch untersucht. Das elektrische Leitvermögen der untersuchten Muster betrug  $45,7 \cdot 10^{-4}$  bis  $54,2 \cdot 10^{-4}$ ; im Mittel  $50,25 \cdot 10^{-4}$ . Entrahmung verursachte ein Ansteigen des elektrischen Leitvermögens von  $47,2 \cdot 10^{-4}$  auf  $50,77 \cdot 10^{-4}$ . Bei 30 Min. langem Kochen eines Milchmusters sank das Leitvermögen von  $46,2$  auf  $45,6 \cdot 10^{-4}$ . Die Abnahme des Leitvermögens bei Verdünnung mit  $H_2O$  erfolgte nicht proportional der Wasserverdünnung; das Leitvermögen einer mit  $20\%$   $H_2O$  verd. Milch lag noch innerhalb der für unverd. Milch gefundenen Grenzwerte. Die Alkalichloride der Milch bestimmen zu etwa  $57\%$  der Wert des elektrischen Leitvermögens. (Chemisch Weekblad 8. 605—11. 5/8. Rotterdam.) HENLE.

D. Frangopol, *Über rumänischen Schafkäse.* Es wurden 5 Proben untersucht, nämlich:

	Fett	Gesamt-N
	bezogen auf Trockensubstanz nach Abzug des NaCl	
1. Kaskaval, 1 Jahr alt . . . . .	40,70%	57,25%
2. „ 2 Monate alt . . . . .	39,85 „	54,51 „
3. Kaskaval de Penteleu . . . . .	28,49 „	64,57 „
4. Branzenkäse, Burduf de Penteleu . . . . .	29,57 „	63,83 „
5. Braunza de Braila, Telemekäse . . . . .	54,55 „	43,40 „

Wasserlös. N-Verbb. entsprechen, bezogen auf fettfreie Trockensubstanz, bei

	1.	2.	3.	4.	5.
Gesamtlöslicher N . . . . .	27,59%	7,02%	11,08%	20,98%	8,86%
Ammoniak-N . . . . .	3,02 „	0,87 „	1,02 „	1,74 „	0,20 „
Protein-N . . . . .	21,44 „	3,71 „	9,39 „	14,57 „	7,39 „
Amid-N . . . . .	3,43 „	2,41 „	0,69 „	4,81 „	1,21 „

Die Unters. des Fettes ergab bei:

	1.	2.	3.	4.	5.
Refraktion, Skalenteile bei 40° . . . . .	40,5	43,2	53 (25°)	53,1 (25°)	44,5
REICHERT-MEISZLSche Zahl . . . . .	17,9	20,3	—	—	—
YZ . . . . .	99,28	95,8	—	—	—
Jodzahl nach HÜBL . . . . .	34,01	64,21	43	41,45	—
Säuregrade, 3g Fett brauchten cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	9,3	8,5	—	—	—

(Vgl. BURR u. BERBERICH, S. 632.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 289—96. Juli. Bukarest. Laboratorul Central de Chimie al Armatei) RÜHLE.

**A. Wolff, Dunkelfärbung bakteriellen Ursprunges an der Oberfläche von Harzer Käsen.** Die Käse zeigten an den Stellen ihrer Außenfläche, wo sie aufruheten, und dann insbesondere zwischen den einzelnen Käsen an der Peripherie ihrer Berührungsfächen einen dunklen, bräunlichschwärzlichen Schleim. Als erste Ursache für diesen Fehler konnte ein Bakterium, das Vf. als *Bacterium denigrans* bezeichnet, festgestellt werden; seine Wirksamkeit wird unterstützt durch die Ggw. peptonisierender Organismen, insbesondere der *Mycoderma casei*, wodurch gleichzeitig auch Schleimbildung hervorgerufen wurde. Das *Bact. denigrans* scheint mit dem *Bact. brunificans* und dem *Bact. syncyaneum* (dem *Bacillus* der blauen Milch) verwandt zu sein. Es wurde auch in Milch aus Schlesien festgestellt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 296—303. Juli. Kiel. Bakteriolog. Lab. d. Vers.-Stat. für Molkereiwesen.) RÜHLE.

**J. Laborde, Charakterisierung von Bleicherten und Weißweinen aus roten Trauben.** (Vgl. Ann. des Falsifications 4. 177; C. 1911. I. 1710.) Bei Bleicherten beträgt der Gerbstoffgehalt 1—2 g pro Liter, die Verhältniszahl zwischen Farbstoff und Önotannin ist 0,66—1. Durch Bleichen mit Tierkohle oder SO<sub>2</sub> aus Rotweinen hergestellte Weißweine geben beim Erhitzen mit HCl auf 120° eine spezifische Färbung. Vf. fordert zur systematischen Unters. möglichst vieler Weine auf diese Farbenreaktion auf, um Vergleichswerte zu schaffen. (Ann. des Falsifications 4. 389—91. Juli. Bordeaux. Landwirtschaftl. u. Weinuntersuchungsstation.) GRIMME.

**F. Müller, Kritische Studien über alkoholfreie Weine des Handels.** Vollständige Analyse von 14 alkoholfreien Weinen. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 397—401. 22/7. [12. u. 13/5.\*] Basel. Vortrag an der Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker.) GRIMME.

**Arthur Gottfried, Der Mangangehalt der Honige.** Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß die Asche von Honigen verschiedenster Provenienz oft intensiv grün gefärbt war. In allen Fällen gab eine Best. von Mn colorimetrisch nach MARSHALL ein positives Resultat. Ferner konnte stets eine gewisse Beziehung zwischen dem Mangangehalt und der Albuminfällung nach LUND konstatiert werden. In zwei Tabellen sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Es ergeben sich als Mittel-

werte für Imkerhonige: Tanninfällung 3,2 ccm, Mn 1,5 mg %, Asche 0,354 %; für Handelshonige: Tanninfällung 0,77 ccm, Mn 0,065 mg %, Asche 0,24 % (Pharm. Zentralhalle 52. 787—88. 27/7. Magdeburg. Städt. Nahrungsmitteluntersuchungsamt.) GRIMME.

## Medizinische Chemie.

M. Takemura, *Über Jodspeicherung im Gewebe von Tumoren.* (Vgl. VAN DEN VELDEN, Biochem. Ztschr. 9. 54; C. 1908. I. 1733.) Vf. untersuchte zunächst die Verteilung des Jods bei Kaninchen und Mäusen nach subcutaner Zufuhr von KJ. In Übereinstimmung mit den Resultaten von LOEB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 320; C. 1907. II. 81) ergab sich, daß das Gehirn jodfrei, Muskeln u. Leber jodarm sind. Dann folgt die Lunge. Am jodreichsten sind Blut und Haut. Ferner studierte er die *Jodverteilung bei Mäusen*, welche Träger experimentell überimpfter Tumoren waren. Die Reihenfolge der normalen Organe, nach dem Jodreichtum geordnet, ist bei den Tumormäusen die gleiche wie bei den normalen. Das Tumorgewebe schiebt sich in diese Reihenfolge zwischen die jodarmen u. die jodreichsten Gewebe. — Das Jod wurde colorimetrisch (vgl. LOEB, l. c.) bestimmt. Mit Vorteil bediente sich Vf. dabei des Colorimeters von AUTENRIETH u. KÖNIGSBERGER (Münch. med. Wehschr. 57. 998; C. 1910. II. 2032.) Die Veraschung führte er nach VOLHARD aus. Die Genauigkeit war recht groß. Von 25,6 mg einer Maus subcutan injiziertem KJ wurden 25,48 mg in den Ausscheidungen und im Tierkörper wieder gefunden.

Steppuhn führte zur Ergänzung noch Unterss. über das experimentelle *Sarkom von Ratten und die Jodverteilung* in den normalen Geweben dieser Tierart aus. Im allgemeinen stimmen die Ergebnisse mit denen bei Mäusen überein. Jedoch ist die Jodaffinität des Rattensarkoms eine geringere, als die des Mäusecarcinoms. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 78—92. 26/5. [29/3.] Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) KEMPE.

Odiar, *Rolle des Quecksilbers und einiger seiner Salze bei gewissen Krebskrankheiten.* Gewisse Krebskranke, die eine Hg-Behandlung durchgemacht haben, sind imstande, Hg während mehreren Jahren in ihrem Organismus zurückzubehalten. In 3 Fällen von Mammakrebs und 4 Fällen von Zungenkrebs konnte dieses retinierte Hg mittels der Amalgammethode nachgewiesen werden. Vf. hält es mit Hinblick auf die Reizwrkkg. des Hg für möglich, daß die immer ausgebreitetere Hg-Therapie eine wichtige Rolle bei der *Entstehung des Krebses* spielen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1867. [26/6.\*]) GUGGENHEIM.

Foveau de Courmelles, *Eine Ursache und eine Schutzmaßregel für Radio-dermatitis.* Die gesunde Haut wird durch die X-Strahlen nur wenig angegriffen. Ist die Epidermis aber durch Narben oder Schrammen oder gewisse — beim Entwickeln der Platten verwendete — Chemikalien geschädigt, so wird der Eintritt der schädigenden weichen Strahlen möglich. Eine Schutzmaßregel liegt demnach in der Integrität der Haut oder in der Verwendung von Kautschukhandschuhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1867—68. [26/6.\*]) GUGGENHEIM.

Otto von Fürth und Emil Lenk, *Die Bedeutung von Quellungs- und Entquellungsvorgängen für den Eintritt und die Lösung der Totenstarre.* Die Annahme ist wahrscheinlich begründet, daß die *Totenstarre* durch einen Quellungs Vorgang bedingt ist, der durch eine postmortale Säurebildung ausgelöst wird. Die Lösung

der Totenstarre ist allem Anscheine nach durch eine allmähliche Gerinnung der Muskeleiweißkörper bedingt, die durch postmortale Veränderungen verursacht, insbesondere aber durch die Säureanhäufung im Muskel begünstigt ist. Die Eiweißgerinnung geht mit einem verminderten Wasserbindungsvermögen des kolloidalen Systems, also mit einem Entquellungsvorgang einher, als dessen physiologischer Vorgang die Lösung der Totenstarre zu betrachten ist. Die Wärmestarre ist eine Koagulationsstarre und steht als solche im Gegensatz zu der normalen Totenstarre als einer Quellungsstarre. Auch die verschiedenen Formen der chemischen Starre (durch Veratrin, Kaffein, Chinin, monobromessigsäures Natrium, NaF, Chlf.) sind als Quellungsstarren aufzufassen. Das Rhodannatrium und salicylsäure Natrium lassen bei Infusion in die Muskelgefäße jeden starreerregenden Effekt vermissen, wohl da die schnell einsetzende Eiweißgerinnung zur Entquellung führt u. so der Starre entgegenwirkt. Das Ausbleiben der chemischen Starre in Muskeln nach Lösung der physiologischen Totenstarre dürfte darin seine Erklärung finden, daß der Mechanismus der explosiven Säurebildung innerhalb der Muskelfasern in diesem Falle schon abgelaufen ist und kein zweites Mal ablaufen kann. Durch die Quellungstheorie findet die zeitliche Disproportionalität zwischen der Gerinnung des Muskelplasmas und dem Eintritt der Totenstarre in den zugehörigen Muskeln eine natürliche Erklärung, ebenso die Möglichkeit der Wiederherstellung der Erregbarkeit eines bereits starren Muskels durch Einleiten einer künstlichen Zirkulation, wie auch mehrere andere Erscheinungen (s. Original). — Bei der Schädigung eines Muskels durch die verschiedenen Agenzien sind zwei Phasen zu unterscheiden; das erste reversible Stadium entspricht anscheinend der Phase der geänderten Wasser-Verteilung innerhalb des Muskels, das zweite irreversible Stadium einer Gerinnung des Muskelplasmas. — Die typische Gestalt einer Muskelquellungskurve ist durch eine fortschreitende postmortale Gerinnung der Plasmaeiweißkörper bedingt. Die Gestalt der Muskelquellungskurve ist unter verschiedenen physiologischen Verhältnissen so charakteristisch, daß ihre Verwertung für gerichtlichmedizinische Zwecke und für Zwecke der Nahrungsmittelunters. möglich erscheinen dürfte. (Biochem. Ztschr. 33. 341—80. 1/7. [17/5.] Wien.)

RONA.

Oluf Thomsen und Harald Boas, *Über die Thermoresistenz der in der Wassermannschen Reaktion wirksamen „Antikörper“ in den verschiedenen Stadien der Syphilis und bei anderen Krankheiten.* Bei Syphilis, Lepra, Tuberkulose, Scharlach, Nephritis etc. treten im Blut Antikörper auf, die in Verbindung mit verschiedenen Lipoiden oder Lipoid-Eiweißverb. eine Komplementablenkung liefern. Wahrscheinlich sind diese „Antikörper“ bei den genannten Krankheiten gleicher Art und unterscheiden sich nur durch die Thermoresistenz, was vielleicht in sekundären Veränderungen in dem die Antikörper umgebenden Medium begründet ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 337—61. 17/7. [22/4.] Kopenhagen. Staatl. Seruminst. u. RUDOLPH BERGHS Hosp.)

PROSKAUER.

### Pharmazeutische Chemie.

Hans Heger, *Die neuen Arzneimittel und Spezialitäten des I. Halbjahres 1911.* Zusammenstellung. (Pharm. Post 44. 635—46. 4/8.)

BUSCH.

Über einen Indicator für die erfolgte Sterilisation von Verbandstoffen. Wird bei der Herst. von Klothropackung (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 5. 298) an Stelle eines Überzuges von Acetylcellulose ein solcher aus Formaldehyd + Carbolsäure benutzt, so ergibt sich folgendes: Beim Erhitzen auf über 100° entsteht ein hartes

Kondensationsprod. aus Formaldehyd und Carbonsäure, das in A. unl. ist, während der an der Luft getrocknete Überzug mit A. abwaschbar bleibt. Der bis zur Alkoholunlöslichkeit erhärtete Überzug ist demnach ein Indicator für die erfolgte Sterilisation von Verbandstoffen. Die mit dem Kondensationsprodukt überzogene Packung ist luft- u. keimdicht, gegen Wärme u. Feuchtigkeit beständig u. absolut steril. (Pharmaz. Ztg. 56. 578. 19/7. Charlottenburg, Lab. von Dr. ERNST KUHL-MANN, G. m. b. H.)

STEINHORST.

**E. H. Farr und R. Wright**, *Der scheinbare Verlust an Morphin bei der Herstellung von Opiumtinktur*. Auf Grund ihrer ausführlichen Verss., die durch zahlreiche Tabellen erläutert sind, kommen Vf. zu folgenden Resultaten: Bei Herst. der Tinktur nach der offiziellen Methode erhält man stets einen Mindergehalt an Morphin. Er kann bis zu 9,0% betragen, im Mittel 4,78%. Durch Perkolieren mit A. statt zu extrahieren wurde der Verlust verringert, doch gelang auch so nicht, alles Morphin in Lsg. zu bringen. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 158—60. 29/7.)

GRIMME.

**Harold Deane**, *Extrakt von indischem Hanf*. Bei den Verss. des Vfs. schwankte die Extraktausbeute bei 13 Proben aus Indien zwischen 17,0 und 26,5% bei einem Harzgehalt von 45—69% (im Mittel 56%), bei 4 Proben aus Madagaskar betrug der Extraktgehalt 11,2—18,9% mit 76—96% Harz. Zur Reinheitsprüfung eignet sich die Löslichkeit in Ä. (D. 0,720) besser als die in A., da durch letzteren außer physiologisch wirksamen Körpern Farbstoffe und unwirksame Körper gel. werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 160—62. 29/7. London.)

GRIMME.

**Reginald B. Bennett**, *Gehaltsforderung für Schilddrüsenextrakt*. Nach Verss. des Vf. schwankt der Jodgehalt von Schilddrüsen zwischen 0,038 u. 0,315%, und zwar ist er von im Winter geschlachteten Tieren bedeutend höher als im Sommer geschlachteten. Zur Best. des J mischt man 5 g getrocknete Schilddrüsen mit 8 g gepulvertem NaOH, schmilzt im eisernen Tiegel und erhitzt nach Zugabe von je 2 g NaOH und NaNO<sub>3</sub> bis zum Verschwinden der Kohle. Die erkaltete Schmelze wird mit W. ausgezogen, im Filtrat das Alkali durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgestumpft, etwas CS<sub>2</sub> zugesetzt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und bis zur Lsg. des J geschüttelt. Nach dem Trennen der beiden Flüssigkeitsschichten, wird die wss. Lsg. nochmals mit CS<sub>2</sub> ausgeschüttelt. In den vereinigten CS<sub>2</sub>-Ausschüttelungen wird das Jod mit  $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlsg. titriert. — Vf. fordert für Schilddrüsenpräparate, z. B. Tabletten, einen Gehalt von 0,2% Jod. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 163. 29/7. London.)

GRIMME.

**Kenneth C. Allen und Theodor Brewis**, *Feuchtigkeits- und Aschengehalt von medizinisch gebrauchten Extrakten*. Eine Zusammenstellung der Forderungen der verschiedenen Arzneibücher über die Konsistenz und Löslichkeit der Extrakte. In einer Tabelle sind die W.-Gehalte (ermittelt durch Trocknen bei 100—105°) und die Aschengehalte von 23 Extrakten aufgeführt. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 172—73. 29/7.)

GRIMME.

**F. W. F. Arnaud**, *Zusammensetzung von Diabetikernährmitteln*. Der %-Gehalt von 13 Nährpräparaten in bezug auf W., Fett, Zucker, Dextrin, Stärke, Protein und Asche ist in einer Tabelle zusammengestellt. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 176. 29/7.)

GRIMME.

**J. Bristowe P. Harrison**, *Über die Konstitution von künstlichem Wismutsubchlorid*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die drei Methoden der Brit. Pharmacopoe Prodd. verschiedener Zus. liefern. — Es wird gefordert, daß für die Herst.

eine genau präzisierte Vorschrift aufgestellt wird. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 179. 29/7.)

GRIMME.

## Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Agrikulturchemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1910 bis zum Juli 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 4. 211—29. 1/8. Breslau.)

BLOCH.

W. Thaer, *Der Einfluß von Kalk und Humus auf die mechanische und physikalische Beschaffenheit von Ton-, Lehm- und Sandboden*. Man hat es im Boden mit einer wechselnden Menge von Suspensionen u. Kolloiden zu tun, von denen namentlich den letzteren ein erheblicher Einfluß auf die physikalischen Bodeneigenschaften zuzuschreiben ist. Die Kolloide umhüllen die einzelnen Bodenpartikel u. werden von diesen festgehalten, so daß sie z. B. im Dränagewasser nicht zutage treten (vgl. SJOLLEMA, Journ. f. Landw. 53. 67; C. 1905. I. 768). Nimmt man der kolloidalen Hülle ihre Quellbarkeit, was Vf. durch Behandlung des Bodens mit Ätzkalk bewirkte, so muß eine große Veränderung in den physikalischen Eigenschaften des Bodens eintreten. Die *Bodenkolloide*, die nach EHRENBURG (Mitt. Breslau 4. 477) negative Ladung besitzen, werden durch das positiv geladene Ca des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gefällt. Für die negative Ladung der Bodenkolloide konnte Vf. noch folgenden Beweis bringen. Werden Humuskolloide einmal mit KOH und ein anderes Mal mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gefällt, so löst sich der frische Nd. des ersten wieder in KOH auf, während der des letzteren nach Entfernung der übrigen Fl. sich nicht in KOH löst. Dies läßt auf eine Beteiligung der Base an der Fällung schließen. Da diese aber positiv geladen ist, so muß das Humuskolloid negativ sein. Von diesen theoretischen Erwägungen aus lassen sich Schlüsse über die Wrkg. einer *Kalkung des Bodens* ziehen, die durch praktische Verss. mit 6 verschiedenen Bodenarten bestätigt wurden. Durch Behandlung des Bodens mit 1% CaO wird die Durchlässigkeit vermehrt, u. zwar annähernd proportional dem Gehalt an abschlämmbaren Teilen. Die Wasserkapazität wird gleichfalls vermehrt. Die Bearbeitbarkeit (Methodik cf. Original) wird erleichtert, und zwar in absoluten Zahlen proportional dem Gehalt an abschlämmbaren Teilen, in relativen Zahlen umgekehrt proportional. Der Schwund wird verringert.  $\text{CaCO}_3$  wirkt in gleicher Richtung wie Ätzkalk, aber schwächer.

Um die *Bedeutung der Humuskolloide* festzustellen, extrahierte Vf. den Boden mit h. 4,5%ig. KOH-Lsg. Die extrahierten Humusstoffe wurden mit  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im FINKENERSchen App. verbrannt. An den App. schloß sich ein Tropfglaschen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , dann eine Glühröhre mit CuO und Cu, ein Kühler, ein Trocknungsapp. mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und schließlich der Kaliumapp. Der gefundene C wurde mit 1,724 multipliziert. Die Wrkg. der Humuskolloide und ihre Beeinflussung durch Kalk entspricht im allgemeinen der der übrigen Bodenkolloide. Nur hinsichtlich der Wasserkapazität zeigte sich eine Abweichung. Es wurde abweichend von den Resultaten bei Tonkolloiden eine Schädigung der Quellbarkeit des Humus durch Kalk festgestellt. (Journ. f. Landw. 59. 9—57. 13/5. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.)

KEMPE.

W. Thaer, *Der Einfluß von Kalk und Humus auf Basenabsorption und Lösung von Bodenbestandteilen*. Die Verss. wurden im Anschluß an vorstehende Arbeit ausgeführt. Es zeigte sich, daß durch Ätzkalk die Zers. der organischen Substanz gefördert wird. Die Menge der in W. l. C-Verbb. wird durch Kalkung vermehrt. Für den Basenaustausch ergab sich, daß die Absorptionskraft des

Bodens gegenüber KCl-Lsg. verstärkt wird, wenn die freiwerdenden Basen dem Boden durch W. oder Pflanzen entzogen werden (vgl. HEIDEN, Düngerlehre II, 804 und 806), oder wenn eine Neubildung von absorptionskräftigen Substanzen eintritt. Sie wird verringert, wenn die Oberfläche der Kolloide verkleinert wird (Ton, humoser Lehm und Sand), oder wenn durch Ggw. in W. l. Ca-Salze der Gleichgewichtszustand zwischen Ca und K zugunsten der Absorption verschoben wird. Sie bleibt unverändert, wenn die ausgetauschten Basen nicht entfernt werden. — Die Verkrustung wird durch Kalkung verhindert oder beseitigt. — Die in der Absorptionsflüssigkeit gel. Mengen Basen sind größer, als der Kaliabsorption entspricht. Ca und Mg verhalten sich beim Basenaustausch gegen Kali gleich. — Die Humusstoffe scheinen an dem chemischen Basenaustausch nicht beteiligt zu sein. Die adsorptiv festgehaltenen Basen sind, wenn überhaupt vorhanden, ersetzbar. (Journ. f. Landw. 59. 107—35. 11/7. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.)

KEMPE.

A. Eichinger, *Die Düngung der tropischen Kulturpflanzen*. Zusammenfassender Vortrag bei den Unterrichtskursen in Amani über Verwendung von Düngemitteln, besonders den künstlichen, mit besonderer Berücksichtigung der sich für die Tropen ergebenden Verhältnisse. (Der Pflanze 7. 202—21. April.)

KEMPE.

H. John Hendersen, *Versuche mit der Kultur von Pfefferminze*. Die Pflanzen lieferten vor der Blüte 0,1% Öl (D. 0,9046,  $[\alpha]_D = -27^\circ$ , Menthol 59,2%<sub>0</sub>), in der Blüte gesammelt 0,409% Öl (D. 0,9065,  $[\alpha]_D = -27,4^\circ$ , Menthol 61,35%<sub>0</sub>). Von einem anderen Standorte wurde aus blühenden und nicht blühenden Pflanzen gemischt erhalten 0,19% Öl (D. 0,9046,  $[\alpha]_D = -28,2^\circ$ , Menthol 59,46%<sub>0</sub>). (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 175—76. 29/7.)

GRIMME.

## Analytische Chemie.

Albin Kurtenacker, *Beiträge zur Elementaranalyse*. Zweck der Unters. war, zu prüfen, wie sich andere Metalloxyde als CuO, nämlich Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ), Manganoxyd ( $Mn_2O_3$ ), Kobaltoxyduloxyd ( $Co_2O_3$ ), Nickeloxydul (NiO), Wolframsäure ( $WO_3$ ) und Molybdänsäure ( $MoO_3$ ) als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse verhalten. Die Verbrennungen wurden im beiderseits offenen Rohr ausgeführt. Statt der oxydierten Kupferspirale wurde ein mit dem betreffenden Oxyd gefülltes Porzellanschiffchen verwendet. — Eisenoxyd gibt nur bei der Verbrennung von leicht verbrennbaren Substanzen im reinen O richtige Werte, ist aber bei Verbrennungen im Luftstrom nicht anwendbar. — Der Nachteil des aus Carbonat hergestellten Manganoxyds besteht darin, daß es mit großer Hartnäckigkeit Nitrat zurückhält, welches sich bei der Verbrennung zers. und leicht zu falschen Resultaten, auch bei der N-Best., führt. Aus natürlichem Braunstein hergestelltes Oxyd ist ungeeignet. — Nickeloxyd verliert bei der Reduktion zu Ni und Reoxydation seine poröse Beschaffenheit, und durch dieses Zusammenbacken werden die einzelnen Körner für Gase undurchdringlich. — Wolframsäure wird der ganzen Länge nach reduziert und läßt unzersetzte Substanz in das Chlorcalciumrohr destillieren. Das Gleiche gilt für die schon bei Rotglut merklich flüchtige Molybdänsäure. Nur mit Kobaltoxyd als O-Überträger kann man organische Stoffe leicht und sicher verbrennen. Die relativ niedrige Temp., welche genügt, sowie die Schnelligkeit, mit welcher verbrannt werden kann, lassen dieses Oxyd dem Kupferoxyd mindestens ebenbürtig, wenn nicht überlegen erscheinen.

Es würden weiter metallisches Nickel und Kobalt auf ihre Eignung als Reduk-

tionsmittel der bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen auftretenden Stickoxyde geprüft. Das Kobalt verursacht ziemlich bedeutende Fehler in den Resultaten der C- und H-Best. Dagegen läßt sich das Nickel sehr gut verwenden, besonders wenn man zur Wiederoxydation etwa reduzierter kleiner Mengen  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  ein mit Kobaltoxyd gefülltes Schiffchen hinter das Schiffchen mit dem Nickel schiebt. Beim Durchleiten von O am Schluß der Verbrennung sind die Flammen unter dem Nickel zu löschen, um letzteres nicht durch Sinterung unwirksam zu machen. Will man das Nickel für mehrere Verbrennungen hintereinander benutzen, so leitet man zweckmäßig nur so viel O in das Rohr ein, bis das Kobaltoxyd regeneriert ist, was am Blasengang im Kaliapp. zu erkennen ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 548—65. 25/6. Lab. f. allgem. u. analyt. Chemie. Deutsche techn. Hochschule Brünn.)

BLOCH.

L. Moser, Die Darstellung und Bestimmung von Stickoxyd und sein Verhalten zu Wasser. Darstellung von Stickoxyd. Vf. beschreibt zunächst die Verff. zur Herst. von NO; dieselben beruhen entweder auf der Reduktion von  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NO}_2^-$ -Ionen. Vf. empfiehlt zur Herst. die Verff. von L. WINKLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1408; C. 1901. II. 4) und LUNGE-EMICH (Monatshefte f. Chemie 13. 73; C. 92. I. 808). Bei der Darst. größerer Mengen ist das WINKLERSche Verff. vorzuziehen. Verhalten des Stickoxyds gegen Wasser. Nach dem WINKLERSchen Verff. (I.) hergestelltes NO von 99,8% Gehalt wurde über W. aufbewahrt, es tritt eine allmähliche Zers. ein, nach 20 Tagen beträgt der Gehalt an NO nur noch 88,5%. Das Fremdgas erwies sich als N. Die Analysen sind mit Permanganatlg. ausgeführt, von der 1 ccm 0,0012 g NO entsprach. Für weitere Unterss. wurde nach LUNGE-EMICH reines NO (II.) dargestellt. Das Sperrwasser wurde durch Schütteln mit Luft an O angereichert, eine größere Zunahme an Fremdgas ist daher sofort zu bemerken. Die Analysen sind durch Absorption mit Ferrosulfatlg. gemacht. Nach 10 Tagen enthält das Gas nur noch 86,5% NO. Ein zu den ersten Unterss. benutztes NO wurde in feuchtem Zustande im HEMPELschen Gasometer über Hg aufbewahrt, dasselbe blieb 34 Tage und darüber hinaus 98,2%ig. Nach 10 Tagen scheint bei I. und nach 6 Tagen bei II. ein Maximum in der Zersetzungsgeschwindigkeit des NO erreicht zu sein. Als Einwirkungsprodd. von NO auf W. bilden sich nach ZIMMERMANN (Monatshefte f. Chemie 26. 1292; C. 1906. I. 643)  $\text{HNO}_2$  u.  $\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . Letztere zerfällt nun nach HANTZSCH u. KAUFMANN (LIEBIGS Ann. 292. 331; C. 96. II. 995) in  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  und daneben in  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3$ .  $\text{NH}_3$  reagiert mit  $\text{HNO}_2$  unter B. von N, somit ist die B. von N aus NO erklärt. Im Sperrwasser konnte die Anwesenheit von  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NH}_3$ , letzteres als  $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$ , nachgewiesen werden. Hg ist als ideale Sperrflüssigkeit für NO geeignet. Unterss. des Vf. haben ergeben, daß die Absorptionsbestst. des NO mit Eisensulfatlg. nur bei oxydulfreiem Stickoxyd richtige Werte ergeben. Für Natriumsulfat gilt das Gesagte. Wasserstoffsperoxyd eignet sich nicht als Absorptionsflüssigkeit. Die gravimetrischen Methoden zur Best. des NO sind meist sehr umständlich. Von den maßanalytischen Methoden ist das auf der Oxydation des NO mit  $\text{KMnO}_4$  beruhende Verff. das gebräuchlichste, wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen NO- u.  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen erhält man leicht zu niedrige Werte. Vf. hat daher ein auf dem Prinzip des geschlossenen Raumes beruhendes Absorptiometer konstruiert. Vf. verwendet eine Glasbirne von ca. 120 ccm Inhalt, die Einleitungscapillare geht durch die Längsachse des App. und endet in einer feinen Spitze, eine zweite Capillare ist in dem unteren Teile des Gefäßes eingesetzt und 2-mal rechtwinklig umgebogen; sie hat die Aufgabe, eine Verb. der durch eingetretenes Gas verdrängten Fl. mit der in einem Kelchglase befindlichen herzustellen. Die Einführungscapillare ist an ihrem Ende einmal

rechtwinklig gebogen und trägt einen kurzen Schlauch nebst Quetschhahn, der am besten durch einen angeschmolzenen Zweiweghahn ersetzt wird. Der App. stellt ein Mittelding zwischen einer HEMPELschen Pipette und einem gewöhnlichen Absorptionsapp. dar. Die Oxydation des NO mit  $H_2O_2$  zu  $HNO_3$ , die alkalimetrisch bestimmt wird, ergibt ebenfalls bei Abwesenheit saurer Dämpfe oder Gase gute Werte. Die Methode der Verbrennung des NO mit Beimengung von  $H_2$  liefert ungenaue Werte, einerseits wegen der auftretenden Nebenreaktion, welche in  $NH_3$ -B. besteht, andererseits wegen der Durchlässigkeit des rotglühenden Pt für Gase. Durch Kompensation der beiden entgegengesetzten Fehler können richtige Resultate erhalten werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 401—33. 11/5. [Dez. 1910.] Wien. Lab. für analytische Chemie an der K. K. technischen Hochschule.) STEINHORST.

G. Romijn, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Salpetersäure*. Zur Ausführung der Best. sind erforderlich ein sorgfältig zusammengeriebenes Gemisch von Zinkstaub mit der gleichen Gewichtsmenge Infusorienerde und eine Ammoniumsulfatlg., die in der Weise bereitet wird, daß man 100 g  $NH_4$ -Sulfat in 100 ccm  $NH_3$  von der D. 0,96 und so viel W. auflöst, daß das Gesamtvolumen 300 ccm beträgt. — Man vermischt 5 ccm der Ammoniumsulfatlg. mit 100 ccm der zu analysierenden Nitratslg., fügt ca. 200 g des Zinkstaubgemisches hinzu, schüttelt kräftig durch, filtriert, bringt 50 ccm des Filtrats in eine Stöpselflasche, versetzt mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$  und 5 ccm verd.  $H_2SO_4$ , schüttelt, läßt  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen, fügt 5 ccm KJ-Lsg. (1 : 10) hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. 1 ccm Thiosulfatlg. entspricht 0,0023 g  $NO_2$ . (Pharmaceutisch Weekblad 48. 753—57. 8/7.; Ztschr. f. anal. Ch. 50. 566—70. 'sBosch.) HENLE.

M. Wagenaar, *Phosphorsäuretitrationen*. Die 3 H-Ionen der Phosphorsäure lassen sich wie folgt titrimetrisch bestimmen: Man versetzt die Lsg. mit Methylorange, wobei sie sich rose rot färbt, u. titriert bis zum Farbumschlag nach Gelb. Alsdann fügt man Phenolphthalein hinzu und titriert, bis sich die Lsg. weinrot färbt. Schließlich fällt man mit  $Pb(NO_3)_2$  und titriert die jetzt wieder rose rot gefärbte Lsg. bis zum Farbumschlag in Gelb. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 845 bis 850. 29/7. Utrecht.) HENLE.

F. Ageno und N. Guicciardini, *Über die Bestimmung des Arsens und der Ferrosalze in Mineralwässern*. Bei der Unters. des Wassers von Roncegno waren Ferrisalze neben Arseniaten, Arseniten, Ferrosalzen und organischen Substanzen zu bestimmen. Die Best. gelang (vgl. NASINI, M. G. LEVI und AGENO, Atti R. Ist. Veneto 1908/09. 68. 935) unter der Voraussetzung, daß die an der Quelle in der Kälte in schwefelsaurer Lsg. mit  $KMnO_4$  ermittelte Gesamtreaktion den vorhandenen Ferrosalzen und Arseniten zugeschrieben wurde. Bei den längere Zeit aufbewahrten Proben wurde sodann ebenfalls in der Kälte die Reduktion, sobald ihr Wert konstant geworden, bestimmt und so die Menge der Arsenite allein gefunden. Die Differenz dann zwischen der von k. u. der von w.  $KMnO_4$  reduzierten Menge nach der Methode von SCHULZE ergab die vorhandene Menge organischer Substanz. Die angegebene Methode ist aber nicht anwendbar, sobald Ferrosalze, Arsenite und organische Substanzen in erheblichen Mengen im Vergleich zu den Ferrosalzen und Arseniaten vorhanden sind. In solchen Fällen oxydiert man mit  $KMnO_4$  in saurer Lsg. und erhält so die Menge der Ferrosalze, der Arsenite und der organischen Substanzen. Man bestimmt dann das Gesamtisen u. das Gesamtarsen, letzteres am besten nach dem Verf. von ANDREWS und FABE (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 123; C. 1909. I. 1833). Sodann ermittelt man die Menge der Ferrosalze nach vorheriger Fällung der Schwefelsäure. Diese geschieht am besten in

schwach salzsaurer Lsg. im  $\text{CO}_2$ -Strome in einem genügend großen Gefäße mit einem dreifach durchbohrten Korken; durch die eine Öffnung desselben läßt man mittels eines Scheidetrichters die  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. zutropfen, durch die zweite Öffnung geht ein rechtwinkelig gebogenes Rohr zum Einleiten der  $\text{CO}_2$  u. durch die dritte ein Gasausleitungsrohr. Man läßt im  $\text{CO}_2$ -Strome abkühlen und fügt in der Kälte  $\text{BaCO}_3$  in genügender Menge hinzu, wobei man einen Augenblick den Korken des Gefäßes lüftet. Sodann trennt man die Ferrisalze von den Ferrosalzen nach dem von FRESENIUS angegebenen Verf. Schließlich ermittelt man die Menge der Arsenite und erfährt, wenn die Menge der Ferrosalze u. des Arsenits bekannt ist, aus der Differenz die den vorhandenen Mengen organischer Substanz (ber. als Oxalsäure) entsprechende Menge  $\text{KMnO}_4$ . Wie aus der Beleganalyse hervorgeht, läßt sich in der geschilderten Weise Gesamtarsen neben dem Arsen der Arsenite und dem der Arseniate (letzteres aus Differenz), dem Gesamteisen, dem Eisen der Ferro- und dem der Ferrisalze (letzteres aus der Differenz) sowie der Menge der organischen Substanz bestimmen. (Gazz. chim. ital. 41. I. 473—78. 27/6. 1911. [März 1910.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**W. Ney**, *Quantitative Bestimmung von Arsen in der toxikologischen Analyse*. Destillieren der zu untersuchenden Substanz mit 100 ccm  $\text{HCl}$  (D. 1,19), 2 g  $\text{KBr}$  und 4—5 g Hydrazinsulfat unter sorgfältiger Kühlung bis zur Sirupdicke des Kolbeninhaltes. Auffangen des  $\text{AsCl}_3$  in ca. 200 ccm W. und titrieren mit  $\text{Jod}$  bei Ggw. von  $\text{NaHCO}_3$  nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches. Ausbeute quantitativ, Übereinstimmung sehr gut. (Pharmaz. Ztg. 56. 615—16. 2/8. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Gaston Raulin**, *Analyse von technischem Ferrobor*. Technisches Ferrobor enthält 5—20% Bor, welches als  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bestimmt wird und deshalb oxydiert werden muß. Vf. gibt zur Best. folgende Methode an: In einem näher beschriebenen App. werden je nach Gehalt 0,1—0,5 g Ferrobor mit 3—4 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (66° Bé.) erhitzt und die Temp. allmählich bis zum Sieden der S. gesteigert. Nach dem Erkalten gibt man 20 ccm Methylalkohol (99°) hinzu, erhitzt kurze Zeit auf dem W.-Bade und destilliert in eine mit 20—25 ccm 2%ig. Sodalslg. beschickte Vorlage. Die Dest. wiederholt man noch 4—5-mal mit je 15 ccm Methylalkohol, indem man das Destillat immer in derselben Vorlage auffängt. Die Fl. wird auf dem W.-Bade abgedampft, zur Entfernung der letzten Anteile Methylalkohol kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt, der alkal. Rückstand mit verd.  $\text{HCl}$  schwach angesäuert (Indicator Methylorange), schnell zum Sieden erhitzt und sofort wieder abgekühlt. Nach dem Zusatz von Sodalslg. bis zur Gelbfärbung gibt man 60 ccm einer Mischung aus 2 Tln. Glycerin (30°) und 1 Tl. A. (95°) hinzu und titriert mit Sodalslg. aus (Indicator Phenolphthalein). Gefundene  $\text{H}_3\text{BO}_3 \times 0,1774 = \text{Bor}$ . (Moniteur scient. [5] 1. II. 434—38. Juli.) GRIMME.

**Carl E. Smith**, *Volumetrische Bestimmung von Quecksilber*. Vf. gibt folgende Vorschriften: 1.  $\text{HgCl}_2$ . 0,5 g gepulvertes  $\text{HgCl}_2$  werden mit 2,0 g  $\text{KJ}$  u. 10 ccm W. in einem mit Glasstopfen versehenen Kolben von 300 ccm Inhalt gemischt, 10 Minuten lang mit 25 ccm n.  $\text{KOH}$  u. 6 ccm Formaldehyd (40%) geschüttelt und dann mit 5 ccm 36%ig. Essigsäure angesäuert. Nach Zugabe von 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. wird so lange geschüttelt, bis Lsg. eingetreten ist. Zurücktiteren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. 1 ccm Jodlsg. = 0,01355  $\text{HgCl}_2$ . — 2. Sublimattabletten. Auflösen von 2 Tabletten in 100 ccm W. 20 ccm der Lsg. werden mit 1,0 g  $\text{KJ}$ , 10 ccm 15%ig.  $\text{KOH}$ , 3 ccm Formaldehyd (40%) und 10 ccm W. gemischt, nach einer Minute mit 25 ccm Essigsäure (30%) angesäuert u. mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg.

bis zur Lsg. des Hg geschüttelt u. zurücktitriert. — 3. Weiße Präcipitatsalbe. 5,0 g Salbe werden mit 25 ccm 12,5%ig. HCl 10 Minuten lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die saure Fl. wird abgessen, der Salbenkörper öfters mit W. gewaschen und die vereinigten Lsgg. auf 100 ccm aufgefüllt. 25 ccm werden wie bei Nr. 2 untersucht. 1 ccm Jodlsg. = 0,01257 g weißes Quecksilberpräcipitat. — 4. Quecksilbersalicylat. 0,3 g werden in verd. Sodalsg. gel., mit Essigsäure angesäuert und unter öfterem Umschütteln in verschlossenem Kolben 3 Stdn. bei Zimmertemp. mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. stehen gelassen. Dann zurücktitriert. 1 ccm Jodlsg. = 0,0100 g Hg. — 5. Quecksilberpflaster. 3,0 g werden mit 20 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,38—1,40) 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, mit 25 ccm W. versetzt u. erkalten gelassen. Nach dem Durchstechen des Fettkuchens wird die Fl. abgessen, ersterer 4—5-mal mit je 5 ccm W. gewaschen, die vereinigten Fl. solange mit KMnO<sub>4</sub> versetzt, bis die rote Färbung bestehen bleibt. Abfiltrieren, mit FeSO<sub>4</sub> entfärben und auf 100 ccm auffüllen. 25 ccm Lsg. nach Zusatz von 2 ccm 10%ig. Eisenalaunlsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammioniumlsg. titrieren. 1 ccm Rhodanammionium = 0,0100 g Hg. — 6. Quecksilbersalbe. Wird behandelt wie Nr. 5, jedoch werden nur 2,0 g angewandt und 20 ccm HNO<sub>3</sub>. — 7. Rote Quecksilberoxydsalbe. 5,0 g werden mit 20 ccm HNO<sub>3</sub> bis zum Verschwinden der roten Färbung erhitzt. Sonst wie bei Nr. 5. 1 ccm Rhodanammionium = 0,0108 g HgO. (Amer. Journ. Pharm. 83. 311—15. Juli. Philadelphia. Lab. von POWERS-WEIGHTMAN-ROSENGARTEN Co.) GRIMME.

**Alfred Heinzelmann**, *Zur colorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers im Harn*. Zur Best. kleinster Mengen Hg — nur sehr selten wurden mehr als 1 mg Hg in  $\frac{1}{2}$  l Harn beobachtet — erwies sich nur ein colorimetrisches Verf. als geeignet. Dem Vf. erschien das Verf. von SCHUMACHER u. JUNG (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 461; C. 1902. II. 1159) allein als geeignet, das sich nach einigen Abänderungen als schnell u. sicher ausführbar erwies. *Zur Best. des Hg in pathologischem Harn* werden nach dem Vf. 500 ccm Harn mit 5 g KClO<sub>3</sub> und 50 ccm HCl (1,12) erhitzt und kurz aufgekocht; nach dem Abkühlen auf 70° werden 10 g Zn (Zink I geraspelt — KAHLBAUM) hinzugefügt, über Nacht stehen gelassen und der Harn abgessen. Das mit W. abgespülte Hg-haltige Zn wird nun in 50 ccm HCl (1,18) gel., die Lsg. mit 20 g K-Acetat versetzt, in einen HEHNERSCHEN Zylinder von 100 ccm gespült, auf 90 mit W. und auf 100 mit gesättigtem H<sub>2</sub>S-Wasser aufgefüllt u. gemischt. Als Vergleichslösung dient eine aus 10 g desselben Zink in gleicher Weise durch Auflösen in 50 ccm HCl (1,18) u. Zusatz von 20 g K-Acetat erhaltene Lsg., der bekannte Mengen Hg [gewöhnlich 5 ccm (= 1 mg Hg) einer Lsg. von 0,2710 g HgCl<sub>2</sub> in 1 l W.] enthält. Nach 5 Minuten langem Stehen der mit H<sub>2</sub>S-Wasser versetzten Lsgg. kann der Vergleich geschehen. Der Hg-Gehalt des Harns ist proportional der im Vergleichszylinder gebliebenen Menge Fl. (Chem.-Ztg. 35. 721—22. 4/7. Danzig.) RÜHLE.

**H. Finmore**, *Lösung von Natriumäthylat*. Die Lsg. von Natriumäthylat in A. bräunt sich bei längerem Aufbewahren, eine Folge der Anwesenheit von Spuren Acetaldehyd. Vf. empfiehlt zur Reinigung längeres Erwärmen mit Phenylhydrazin mit nachfolgender Rektifikation. Eine zum Vergleich hergestellte Lsg. von Natriumäthylat in Methylalkohol blieb über 2 Jahre farblos. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 174. 29/7.) GRIMME.

**F. A. Gooch** und **S. B. Kuzirian**, *Die Anwendung von Natriumparawolframat bei der Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten und Stickstoffpentoxyd in Nitraten durch den Gewichtsverlust*. Das leicht herzustellende, beim Schmelzen

stabile Natriumparawolframat, dessen Zus. ungefähr der Formel  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$  entspricht, ist ein ausgezeichnetes Flußmittel für die schnelle Best. von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in Carbonaten, bezw. Nitraten durch Gewichtsverlust. Man erhält es durch Entwässern und Schmelzen eines bekannten Gewichtes des normalen Natriumwolframats,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , auf der Gebläselampe, Zusatz des gleichen Gewichtes von vorher sorgfältig ausgeglühtem  $\text{WO}_3$  und Erhitzen der ganzen M. bis zum klaren Fließen. — Bei der Ausführung wird das Gemisch des Carbonats oder Nitrats mit der 10-mal so großen Menge Parawolframat, als die auszutreibende Menge  $\text{CO}_2$  oder der 4-mal so großen Menge als  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Platintiegel über einem Bunsenbrenner zuerst auf niedrige Temp. erhitzt u. dann ca. 5 Min. geschmolzen, im Exsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgekühlt und gewogen; meist erhält man bereits nach dem ersten Erhitzen konstantes Gewicht. Die Methode ergab bei  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  gute Resultate. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 497—500. Juni; Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 323—27. 10/8. [19/4.] New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Labor. of Yale Univ.) BUSCH.

H. Lührig und A. Scholz, *Beiträge zur Beurteilung des Honigs auf Grund der Fieheschen Reaktion*. Bereits früher hat LÜHRIG (Pharm. Zentralhalle 50. 355 u. 605; C. 1909. II. 151 u. 1169) ausgeführt, daß das bloße Eintreten der FIEHESchen Rk. nicht beweisend für einen Zusatz von Invertzucker zum Honig sei. Nachdem nun die Art der Ausführung der Rk. jetzt in der Hauptsache festgelegt ist, sollte nachgeprüft werden, ob sie unter normalen Verhältnissen eindeutig ist, d. h. bei positivem Ausfall zwingend auf einen Zusatz von Invertzucker weist. Als positiv sind nur solche Rkk. zu betrachten, die momentan oder in kürzester Zeit haltbare, kirschrote Färbungen hervorrufen. Bei Verwendung konz., bezw. 25%ig. HCl konnten wesentliche Unterschiede nicht festgestellt werden. Nach KEISER (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 30. 637; C. 1909. II. 68) wird die Rk. durch *Oxymethylfurfurol* bedingt, das sich bei der Inversion von Rohrzucker mit HCl bildet. Vf. hat bereits früher (l. c.) gezeigt, daß auch organische SS. in Saccharoselsgg. und Honigen die FIEHESche Rk. hervorrufen können, so daß denkbar ist, daß auch in unverfälschten Naturhonigen durch die invertierende Wrkg. der SS. des Honigs, besonders beim Erwärmen, der Träger der Rk. gebildet wird. Durch systematische Verss. sollten die unteren Grenzen festgestellt werden, bei denen die Ggw. organischer SS., die vielleicht auch im Honig vorkommen, in Saccharosirup, bezw. Saccharose enthaltendem Honig, die FIEHESche Rk. auslösen. Geprüft wurden die SS.: Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Buttersäure, Propionsäure, Salicylsäure, Abrastol, Salzsäure und Flußsäure. Mit diesen SS. konnten unter verschiedenen Bedingungen positive FIEHESche Rkk. erhalten werden. An Wirkung steht der HCl am nächsten die Oxalsäure, von der bereits 0,2% genügen, um in einem mit 7% Saccharose versetzten Honig nach dem Erhitzen eine deutliche FIEHESche Rk. hervorzurufen. Mit Valeriansäure, Benzoesäure, Acetaldehyd, Propylaldehyd und Hexamethylentetramin konnte unter keinen Bedingungen eine positive Rk. erhalten werden. Wegen der Einzelheiten der angestellten Verss. muß auf das Original verwiesen werden.

Für die Beurteilung des Ausfalles der FIEHESchen Rk. ist von Interesse, daß frisch bereitetes FIEHESches Reagens, je 3 Tropfen auf ein Porzellanschälchen gebracht, bereits nach 2 Stdn. deutliche Rotfärbung zeigt und nach 24 Stdn. tief kirschrot gefärbt ist. Demnach scheint es nicht angebracht, bei der Rk. eine 24-stünd. Haltbarkeit der Rotfärbung für wesentlich zu halten; Hauptsache ist das sofortige Eintreten der Rk. und Haltbarkeit während längerer Zeit. Wenn Vf. auch auf Grund ihrer weiteren Erfahrungen zugeben müssen, daß reine Natur-

honige im allgemeinen die FIEHESche Rk. nicht geben, auch nicht nach Erhitzen, so liegen doch Fälle vor, in denen die Rk. ohne erkennbare äußere Ursachen eingetreten ist. Vf. können die FIEHESche Rk. nach wie vor nur als ein wertvolles Hilfsmittel, einen Verdacht anzuregen, schätzen, halten sie aber nicht für geeignet, einen Zusatz von technischem Invertzucker zu Honig sicher anzuzeigen. Die Unterss. über die Art der im Naturhonig enthaltenen SS. sind noch nicht abgeschlossen; Vf. lassen es dahingestellt, ob es bei der weiten Verbreitung, z. B. der Oxalsäure, im Pflanzenreich unmöglich ist, daß sie — wenn auch nur als anormaler Bestandteil — auch in den Honig gelangen kann. Daß sie dann, wenn der Honig Saccharose enthält, beim Erhitzen die FIEHESche Rk. auslöst, haben die Verss. der Vf. dargetan. Orientierende Verss. der Vf. lassen ferner nicht zweifelhaft erscheinen, daß Oxalsäure, entsprechend anderen organischen SS., in Lsgg. von Saccharose auch bei gewöhnlicher Temp. eine allmähliche Invertierung herbeiführt; dies genügt allein zur Erklärung der Tatsache, weshalb reine Naturhonige auch ohne Erhitzen die FIEHESche Rk. geben, wenn feststeht, daß Oxalsäure ein natürlicher Bestandteil von Bienenhonig ist. — Der Gehalt an N-Substanz steht in keinem ersichtlichen Zusammenhange mit den Werten der Tanninfällung. Die LUNDSche Tanninfällung kann nur zusammen mit anderen Belastungsmomenten zu einer Beanstandung führen. Die LEYSche Rk. und den Mineralstoffgehalt lehnen Vf. als Kriterium für die Beurteilung wie bisher ab. Auf die Ergebnisse der Unterss. von 91 Honigproben, die tabellarisch zusammengestellt gegeben werden, sei verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 721—41. 15/6. [23/3.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

**Th. von Fellenberg, Viscositätsbestimmungen in Honig.** Es sollte festgestellt werden, ob sich durch Best. der Viscosität wss. Honiglsgg. Honigfälschungen nachweisen lassen. Hierbei wurde erwartet, daß von den Kohlenhydraten die Monosen die geringste, die Biosen eine größere, und die Polyosen, je nach Maßgabe ihres Mol.-Gew., eine noch größere Viscosität aufweisen. Honigdextrin ist nach BARSCHALL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 405; C. 1908. II. 91) höchstwahrscheinlich eine Triose, muß also eine geringere Viscosität als Stärkesirup besitzen. Zur Ausführung der Bestst. diente ein Viscosimeter nach OSTWALD (OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 3. Auflage, 1910, S. 231). Es wurden zunächst die 4 Hauptbestandteile des Honigs (Dextrose, Lävulose, Rohrzucker und Honigdextrin) für sich in verschiedenen Konzentrationen auf ihre Viscosität geprüft. Die verschiedenen Honigdextrine wurden mit einigen Abänderungen nach HILGER dargestellt (vgl. Original). Die spezifische Drehung  $[\alpha]_D$  von 4 verschiedenen Honigdextrinen schwankte von  $+119,9$  bis  $157,0^\circ$ . Vf. glaubt, aus seinen Verss. schließen zu dürfen, daß die Honigdextrine sich trotz der Verschiedenheit ihrer Drehung in ihrer Viscosität nur wenig voneinander unterscheiden. Weiterhin wurde festgestellt, daß Dextrine nicht nur in rechtsdrehenden, sondern auch in linksdrehenden, echten Blütenhonigen tatsächlich enthalten sind.

Das Ergebnis der Verss. des Vfs. ist, daß die Best. der Viscosität von Honiglsgg. 1 + 2 gestattet, in vielen Fällen Verfälschungen mit Stärkesirup oder Invertzucker nachzuweisen. Der Nachweis beruht darauf, daß Naturhonig stets Dextrin enthält und daß dieses Honigdextrin eine höhere Viscosität als Invertzucker, aber eine niedrigere als die Dextrine des Stärkesirups besitzt. Fütterungshonige enthalten kein Dextrin, sofern sie nicht auch Blüten- oder Waldhonig enthalten; sie werden durch die Viscositätsbest. als Invertzuckerhonige erkannt. Die Empfindlichkeit dieses Verf. zum Nachweise von Honigverfälschungen ist beschränkt, infolge des wechselnden Dextringehaltes von Honigen verschiedener Herkunft. Die höchsten Werte für die Viscosität geben Waldhonige, geringere Wiesenhonige. Die

Berechnung der Viscosität von Naturhonigen aus den Teilviscositäten der einzelnen Kohlenhydrate gibt Werte, die in der Regel recht gut mit der gefundenen Viscosität übereinstimmen; ein hoher Eiweißgehalt erhöht jedoch den für die Viscosität gefundenen Wert bedeutend. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 161—78. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes. Vorstand: Prof. Dr. SCHAFFER.) RÜHLE.

**Werder, Zur Unterscheidung von Fruchtesenzen und künstlichen Fruchtäthern.** Es wurden bestimmt: D. der Essenz, D. des Destillats (erhalten durch Abdestillieren von  $\frac{1}{5}$  Fl.), im Destillat der Estergehalt u. die flüchtigen SS. Die erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 335—86. 15/6. Aargau.) GRIMME.

**A. Bauereisen, Zur Frage der biologischen Differenzierung der Milcheiweißkörper.** Sowohl auf Grund der Verss. von BAUER (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 417; C. 1910. I. 459; vgl. auch KOLLMAYER, Ztschr. f. Biologie 54. 64; C. 1910. II. 248), wie der eigenen Verss. mittels Komplementbindung kommt Vf. zu dem Schlusse, daß ebensowenig wie das Präcipitinverf. die Komplementbindungsmethode eine Differenzierung der Milcheiweißkörper gegenüber den übrigen Eiweißkörpern des gleichen Individuums in absoluten Sinne ermöglicht, sondern beide Verff. nur imstande sind, beim Casein eine graduelle konstitutive Spezifität des Caseins gegenüber den Molkenproteinen u. dem Blutsrumweiß erkennen zu lassen. Das Präcipitinverf., das mit quantitativ genau bestimmten Mengen arbeitet, ergibt die gleich sicheren Resultate wie die Komplementbindungsmethode. Das Endresultat wird allerdings durch die unvollkommene Reindarst. der einzelnen Milcheiweißkörper beeinträchtigt. Solange aber noch absolut sichere Verff. zur Darst. vollkommen reiner Casein- und Proteinlsgg. fehlen, muß man sich mit dem gegebenen Endresultat begnügen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 306—13. 17/7. [20/4.] Kiel. K. Univ.-Frauenklinik.) PROSKAUER.

**A. Funaro und L. Musante, Schafmilch als Verfälschung von Kuhmilch.** Schafmilch hat eine D. von 1,033—1,038 bei einem Fettgehalt von 4—7%, die korrespondierenden Werte für Kuhmilch sind D. 1,029—1,032, Fett 2,5—4%. Zusätze von Schafmilch und W. zu Kuhmilch lassen sich also nicht auf Grund der D. u. des Fettgehaltes erkennen. Vf. empfehlen die Best. der D. des Serums, welche bei reiner Schafmilch 1,0266—1,029 beträgt u. selbst durch einen Zusatz von 50% W. nur bis auf 1,012 herabgesetzt wird. (Ann. des Falsifications 4. 403—4. Juli. Livorno. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

**A. Behre und K. Frerichs, Zur Untersuchung und Beurteilung von Käse.** Vf. geben die Unterss. von 115 Proben verschiedener Käsesorten tabellarisch geordnet an als statistisches Material zur Feststellung der derzeitigen Gepflogenheiten des Handels mit Käse. Die Beobachtungen stimmen hinsichtlich des Fettgehaltes der Käsesorten des Handels im wesentlichen mit den von BUTTENBERG und KOENIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 19. 475; C. 1910. II. 113) veröffentlichten überein. Durch die Unters. von 5 Proben Ziegenkäse konnten die Befunde von FISCHER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 15. 11; C. 1908. I. 753) u. SIEGFELD (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 19. 683) bestätigt werden. Die Unterscheidung von Kuh- und Ziegenmilch durch die verschiedene Löslichkeit der Eiweißstoffe in  $\text{NH}_3$  (vgl. HAGER, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 21; C. 1911. I. 582) führt bei Käse nicht zum Ziele. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 741—47. 15/6. [1/4.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Ottorini Rossi, *Über die Methodik der Wassermannschen Syphilisreaktion. Ein Verfahren zwecks Absorption der im Menschenserum normalerweise enthaltenen Amboceptoren gegen rote Hammelblutkörperchen.* Vf. schlägt folgende „Vervollkommnung“ der WASSERMANNschen Rk. vor. Der bekannten Reihe der Kontrollen bei dieser Probe ist noch für jedes zu untersuchende Serum das folgende hinzuzufügen: 0,2 ccm des inaktivierten Serums + 0,1 ccm Komplement (frisches Meerschweinchen-serum) + 1 ccm einer 5% Hammelerythrocytenaufschwemmung + 2,8 ccm n. NaCl-Lsg., d. h. eine Kontrolle, die bezweckt, die Ggw. u. hämolytischer Amboceptoren in dem Serum aufzudecken. Wenn das Serum in dieser Kontrolle nach 2 Stdn. bei 37° alle oder fast alle Erythrocyten gel. hat und gleichzeitig mit der WASSERMANNschen Rk. ein negatives Resultat gibt, so muß man eine neue Menge dieses Serums mit der vom Vf. vorgeschlagenen Methode von Amboceptoren befreien und dann die Rk. wiederholen. Wenn diese wiederum negativ ausfallen sollte, kann man schließen, daß das Serum keine sogenannte syphilitischen Antikörper enthält. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. 1910. 321—36. 17/7. [22/4.] Siena. Klinik f. Nerven- u. Geistesranke d. Univ.) PROSKAUER.

Albert Saint-Sernin, *Biologische Untersuchungen zur Charakterisierung der Fleischarten.* Anleitung zur Herst. von Antiserum zur Erkennung von Pferdefleisch in Wurstwaren. Nach den Unterss. des Vf. können gewisse Konservierungsmittel die Präcipitinfällung verhindern, so z. B. Aceton, Formalin und SO<sub>2</sub>, während Naphthalin, Menthol, Campher u. Guajacol ohne Einw. sind. (Ann. des Falsifications 4. 334—38. Juni.) GRIMME.

L. Vuafart, *Reinheitsprüfung von Leinkuchen.* Angaben über mkr. Unters., Best. der Rohfaser und der Schleimstoffe nebst Bemerkungen über Entschädigungsberechnung bei Mindergehalt auf Grund von Garantie u. Latitude. Zur Erklärung sind zahlreiche Tabellen beigegeben. (Ann. des Falsifications 4. 381—88. Juli. Pas-de-Calais. Landwirtsch. Versuchsstation.) GRIMME.

Else Nockmann, *Zum Nachweis von Palmfetten in Butter nach dem Verfahren von Ewers.* Wie AMBERGER (S. 395) kommt auch Vf. auf Grund entsprechender Verss. zu dem Ergebnisse, daß das EWERSsche Verf. keineswegs einen sicheren Nachweis von 10% Cocosfett in Butter gestattet (vgl. nachsteh. Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 754—57. 15/6. [24/3.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

A. Hepner, *Zum Nachweis von Cocosfett in Butter nach dem Verfahren von Fendler.* Das Verf. von FENDLER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 19. 544; C. 1910. II. 248) wurde an verschiedenen, zum Teil selbst gewonnenen Butterproben geprüft, die aus Sahne eines größeren, fast nur mit Rübenblättern gefütterten Viehstapels hergestellt war. Die Unters. läßt die typische Einw. der Rübenblattfütterung auf die Zus. des Butterfettes in den anormal veränderten Konstanten erkennen; dies kommt auch in der FENDLERSchen Destillatzahl zum Ausdruck, die bei 8 Proben zwischen 6,7 und 9,5 schwankt u. unter Zugrundelegung der von FENDLER dafür angegebenen Höchstwerte von 3—4 auf einen Zusatz von 10—15% Cocosfett schließen ließe. Somit ist auch das FENDLERSche Verf. (vgl. vorsteh. Ref.) nicht geeignet, einen Zusatz von Cocosfett zu Butter mit Sicherheit nachzuweisen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 758—60. 15/6. [24/3.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Cecil H. Cribb und P. A. Ellis Richards, *Bemerkungen zur Analyse von Margarine.* Das Verf. von SHREWSBURY und KNAPP (The Analyst 35. 385;

C. 1910. II. 1168) ist gegenüber dem POLENSKESchen Verf. weniger vorteilhaft anzuwenden, weil die Differenz zwischen den nach ersterem Verf. erhaltenen Konstanten für Cocos- und Butterfett geringer sind als bei letzterem, und ersteres Verf. außerdem zeitraubender in der Ausführung ist. Es ist ersichtlich, daß die Verff. von WOLLNY (REICHERT-MEISZLSche Zahl) und POLENSKE allein genügen, um in einem Butter- und Cocosfett enthaltenden Gemische den Gehalt an beiden zu bestimmen; der Gehalt an einem etwa vorhandenen dritten Bestandteil kann aus der Differenz berechnet werden. Bei Gemischen von Cocos- und Butterfett allein genügt schon die POLENSKESche Zahl allein zur angenäherten Berechnung; es können hierbei aber noch verschiedene Verbesserungen angebracht werden, mit denen sich Vff. auf Grund eigener Unterss. beschäftigen. Sie beziehen sich auf die gegenseitige Beeinflussung der flüchtigen l. SS. des Butter- und Cocosfettes, sowie der flüchtigen unl. SS. beider Fette u. der flüchtigen SS. beider Fette überhaupt durch ihre nichtflüchtigen SS. Auf die Berücksichtigung des letzteren Umstandes ist bereits von TATLOCK und THOMSON (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 69; The Analyst 34. 223; C. 1909. II. 1271) hingewiesen worden. Wegen der Einzelheiten der Ausführungen der Vff. muß auf das Original verwiesen werden. (The Analyst 36. 327—33. Juli. [31/5.\*].) RÜHLE.

Cecil Revis und E. Richards Bolton, *Beobachtungen an einigen Verfahren zur Bestimmung von Cocosfett und Butter in Butter und Margarine*. Vff. besprechen auf Grund eigener Unterss. das POLENSKESche Verf., sowie die Verff. von SHREWSBURY und KNAPP (The Analyst 35. 385; C. 1910. II. 1168), von PAUL und AMBERGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 17. 23; C. 1909. I. 588) und von KIRSCHNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 9. 65; C. 1905. I. 696). Das Verf. von PAUL und AMBERGER (l. c.) haben Vff. als schwierig ausführbar und in ihren Händen von fraglichem Werte bald verlassen. Bei dem Verf. von SHREWSBURY und KNAPP (l. c.) sind verschiedene Irrtümer möglich, und es war den Vff. unmöglich, bei denselben Proben übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Vff. haben dieses Verf. deshalb etwas abgeändert (vgl. Original), es hat sich aber auch nach dieser Abänderung gezeigt, daß das Verf. nicht so verläßlich wie das POLENSKESche Verf. ist. Das Verf. von KIRSCHNER (l. c.) ist bei Gemischen von Cocosfett und Butter von wenig Vorteil gegenüber dem POLENSKESchen Verf., es ist dagegen von ausgesprochenem Werte in cocosfetthaltiger Margarine mit oder ohne Gehalt an Butter. Das KIRSCHNERSche Verf. ist nach den Vff. das einzige Verf., nach dem entschieden werden kann, ob Butter in einer cocosfetthaltigen Margarine zugegen ist, selbst wenn der Gehalt an Butter nur 2%, gegenüber einem solchen an Cocosfett von 75% und mehr, beträgt. Vff. geben eine genaue Vorschrift zur Ausführung des Verf. (Vereinigung des REICHERT-MEISZLSchen, POLENSKESchen und KIRSCHNERSchen Verf.) und zeigen an den Untersuchungsergebnissen zahlreicher Proben die Brauchbarkeit des Verf. Wegen aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (The Analyst 36. 333—42. Juli. [31/5.\*].) RÜHLE.

Verband der Deutschen Ölmühlen, *Über die Untersuchung von Kopra*. Zur Unters. von Kopra ist, namentlich für die Fettbest., weitgehende Zerkleinerung der entnommenen Probe erforderlich, wenn übereinstimmende und dem wirklichen Ölgehalte entsprechende Ergebnisse erzielt werden sollen. Ein als zuverlässig erprobtes Verf. für die Aufbereitung der Probe wird beschrieben. Die Extraktion des Materials geschieht im SOXHLETSchen App. mittels PAe. (Kp. bis 60°) während 4 Stdn. bei höchstens 75°. Die extrahierte und getrocknete M. ist mit Quarzsand zu verreiben und nochmals in gleicher Weise während 2 Stdn. zu extrahieren.

Das gewonnene Öl ist im Trockenschrank bei 105—106° zu trocknen. (Chem.-Ztg. 35. 755. 11/7.; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 195.) RÜHLE.

**Georg Buchner**, *Beiträge zur Handelsanalyse des Bienenwachses, insbesondere auch des ostindischen und sog. Chinabienenwachses*. I. Wird nach der Verseifung von reinem Bienenwachs (3,6 g) mit alkoh. KOH der A. größtenteils abdestilliert und der Rückstand mit sd. destilliertem W. (etwa 250 ccm) unter Auffüllung des ERLÉNMEYERSchen Kolbens bis fast an den Rand des Halses versetzt, so treten bei manchen Wachsarten geringere oder größere amorphe Ausscheidungen auf. Ihre Identifizierung geschieht am einfachsten durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in der Hitze; hierbei sind 3 Fälle möglich: 1. Lsg. und keine Abscheidung beim Abkühlen: aliphatische Alkohole, ungesättigte (fl. Wachse) oder niedrig schmelzende gesättigte (Cetylalkohol); 2. Lsg. und krystallinische Abscheidung beim Erkalten: aromatische Alkohole (Cholesterin, Phytosterin) oder hochschmelzende aliphatische Alkohole (Myricylalkohol), neben wenig festen KW-stoffen; 3. Zum Teil unl.: Paraffin, Ceresin. — II. Durch größere Mengen Paraffin lassen sich unter Umständen die KW-stoffe des Bienenwachses gleichsam ausschütteln. — III. Bei reinen Wachsen beeinträchtigt ein im Verseifungsrückstande verbleibender Rest A. die Ausscheidung (Probe nach WEINWURM), bei paraffinhaltigen Wachsen befördert ein Alkoholgehalt die Ausscheidung. — IV. Glycerinbest. in versiften reinen Wachsen ergeben im Mittel einen Glycerin Gehalt, der 0,08—0,1% Glyceriden entspricht (vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 128; C. 1910. I. 1846). Bei der Glycerinbest. im Verseifungsrückstand von Wachsen nach dem Bichromatverf. muß aller A. entfernt werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 225—27. 30/6. [14/6.] München. Öffentl. chem.-techn. Unters.-Lab.) RÜHLE.

**G. Bonamartini**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Nahrungsmittelchemie*. 1. *Elektrische Leitfähigkeit als Mittel zur Erkennung von Mineralsäuren in Weinessig und Wein*. Die zur Unters. vorliegenden Proben wurden auf den Gehalt an A., Extrakt, Säure und Farbstoff nach den offiziellen Methoden untersucht. Außerdem wurden die Mineralsäuren mit Methylviolett oder Alizarin als Indicator titriert. Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach OSTWALD u. LUTHER bestimmt. Sie steigt mit dem Säuregehalt. Ein Zusatz von W. drückt sie herab. Gipsen des Weines erhöht sie, durch Zusatz von A. wird sie vermindert. Die erhaltenen Werte sind in mehreren ausführlichen Tabellen zusammengestellt, betreffs welcher auf das Original verwiesen wird.

2. *Untersuchungen an Weinen, die mit Teerfarbstoffen gefärbt sind*. Teerfarbstoffe erhöhen ganz bedeutend die elektrische Leitfähigkeit, und zwar nach den Unterss. des Vf. hauptsächlich infolge ihres hohen Gehaltes an Mineralstoffen. (Ann. des Falsifications 4. 305—20. Juni. Florenz. Städt. chem. Lab.) GRIMME.

**Johannes Schröder**, *Tabaklaugen, ihr Verkaufspreis und wirklicher Wert*. Zur Best. des Nicotins in Tabaklaugen verfährt Vf. folgendermaßen: 10 g Lauge werden mit feinem Sande vermischt, bis ein gleichmäßig trockenes Pulver erhalten ist. Nach Befeuchten des Pulvers mit alkoh. KOH wird 5 Stdn. im Soxhletapp. mit Ä. extrahiert. Die auf  $\frac{1}{3}$  Volumen eingeeengte Extraktionsflüssigkeit wird mit 200 ccm 1%ig. NaOH versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis 500 ccm übergangen sind, und im Destillationskolben nur noch 60—80 ccm W. vorhanden sind. Durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Nicotin bestimmt. In einer Tabelle hat Vf. die Ergebnisse von 20 Tabaklaugenunterss. zusammengestellt, trotz der großen Verschiedenheit der Zus. ist der Preis der Laugen meist der gleiche. Vf. schlägt vor, die Tabaklauge nach dem Gehalt an Nicotin zu bezahlen. Der Nicotingehalt der

untersuchten Laugen lag zwischen 1,50% und 11,10%. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 433—35. 11/5. Montevideo.)

STEINHORST.

**G. Frerichs und E. Mannheim**, *Die Prüfung der Arzneimittel nach dem neuen Arzneibuch, 5. Ausgabe. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Morphins im Opium und in Opiumpräparaten.* Eine ausführliche Besprechung der bei der Ausführung der Best. zu beobachtenden Kautelen. An Stelle der maÑanalytischen Best. empfehlen Vf. die gewichtsanalytische. Die Arbeit ist durch mehrere Beispiele erläutert. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Apoth.-Ztg. 26. 613—15. 29/7. Bonn.)

GRIMME.

**F. Lehmann und A. Müller**, *Zur Bestimmung des Kaffeins in Coffeinum-Natrium salicylicum und ähnlichen Präparaten.* Nach den Verss. der Vf. liefert die offizielle Methode des D. A. B. V. zu niedrige Resultate. Vf. geben zwei verbesserte Vorschriften: 1. Auflösen von 1 g der Verb. in 5 ccm W., schütteln der Lsg. mit 5 ccm Chlf. und 5 ccm KOH (15%ig) 1 Min. lang, 5—10 Min. absitzen lassen u. nach dem Abgießen des Chlf. noch dreimal mit je 5 ccm Chlf. ausschütteln. Vereinigte Chlf.-Auszüge mit 5 ccm W. waschen, W. zweimal mit je 5 ccm Chlf. ausschütteln. Vereinigte Chlf.-Auszüge in gewogenem Kölbchen auf dem Wasserbade verdunsten und Rückstand  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 105° trocknen. — 2. Lösen von 1 g der Verb. in einer 50 ccm Arzneiflasche in 5 ccm W. und mit 40 g Chlf. und 5 g KOH (15%ig) 5 Min. kräftig schütteln. Zugeben von 0,5 g gepulvertem Tragant, abermals kräftig schütteln, 5 Min. stehen lassen und 35 g Chlf.-Lsg. abfiltrieren u. abdampfen. Rückstand  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 105° trocknen und wiegen. — Methode 2 wird an einem Beispiele erläutert. (Apoth.-Ztg. 26. 647—48. 9/8. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.)

GRIMME.

**Hans Wolff**, *Zur Analyse von Zaponlacken.* Vf. stellt eine Reihe von Methoden zusammen, deren man sich vorteilhaft zur Analyse von Zaponlacken bedienen kann. (Farbenzeitung 16. 2056. 10/6. Lab. von HERZFELD.)

ALEFELD.

**A. B. Stevens**, *Untersuchung von Aconitumpräparaten.* Nach den Unterss. des Vf. liefert die offizielle Methode keine gut übereinstimmenden Werte zwischen der gewichtsanalytischen und maÑanalytischen Best. Vf. nimmt an, daß sich niedriger molekulare Verbb. der Titration entziehen, und schlägt daher folgendes Verf. vor: Ausziehen der Droge mit einer Mischung von 7 A. und 3 W., abdampfen, Rückstand in angesäuertem W. lösen, Lsg. alkal. machen, mit Ä. extrahieren, Ä. verjagen, Rückstand wiegen und dann titrieren. Ätherlösliche Basen. Die mit Ä. erschöpfte Fl. wird mit Chlf. ausgeschüttelt. Rückstand: chloroformlösliche Basen. In beiden Fällen lieferte die maÑanalytische mit der gewichtsanalytischen Best. gut übereinstimmende Resultate. Die in Chlf. l. Basen waren physiologisch unwirksam. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 33—34. 8/7. Michigan. Pharm. Inst. der Univ.)

GRIMME.

**G. D. Elsdon**, *Weißes Quecksilberpräcipitat und weiÑe Präcipitatsalbe.* Analyse von Quecksilberpräcipitat: 1 g wird in 75 g W. (enthaltend 15% HCl) gelöst, die Lsg. auf 500 ccm verd. und mit H<sub>2</sub>S gesättigt. Nd. mit k. W. und dann mit A. waschen, bis zur Gewichtskonstanz trocknen und mit CS<sub>2</sub> ausziehen, trocknen und wiegen. HgS  $\times$  0,8618 = Hg. 12 untersuchte Proben enthielten 76,96 bis 78,49% Hg bei einem Wassergehalt von 0,33—1,06%. — Analyse von weißer Präcipitatsalbe: 2 g Salbe werden geschmolzen und zur Entfernung des Salbenkörpers heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wird nacheinander mit 20 ccm heißer

n. HCl, 10 cem sd. Bzn. und 10 cem heißer n. HCl ausgezogen, wobei das Quecksilberpräcipitat durch die HCl in Lsg. geht. Das Bzn. wird mit 20 cem n. HCl ausgeschüttelt, die Lsg. zu den vereinigten Hg-Lsgg. gegeben, das Gemisch auf 400 cem aufgefüllt und das Hg wie oben bestimmt. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 180—81. 29/7. Birmingham. Univ.-Lab.) GRIMME.

## Technische Chemie.

**Scheelhaase**, *Beitrag zur Frage der Erzeugung künstlichen Grundwassers aus Flußwasser*. Vf. beschreibt die Verss. der Stadt Frankfurt a. M., aus Mainwasser durch Infiltration in den Boden künstliches Grundwasser zu erhalten. Durch die Infiltration wurde das W. bakteriologisch bereits auf 20 m (nach 45 Tagen) dem Grundwasser gleich. Die Temp. des Infiltrats wurde in einer Entfernung von 75 m (nach 140 Tagen) als der des übrigen Grundwassers gleich befunden; Geruch und Geschmack des Infiltrats war bis 100 m (nach 90 Tagen) so gut wie verschwunden. Die dem Mainwasser eigene Färbung konnte wohl bei 130 m (nach 250 Tagen) noch wahrgenommen werden, ist jedoch selbst bei 100 m (nach 190 Tagen) nur noch ganz unbedeutend u. gibt zu Beanstandungen keine Veranlassung mehr. Schon auf 100 m von der Versickerungsstelle, eine Strecke, die das Infiltrat in 190 Tagen durchfließt, ist demnach das Mainwasser, das wohl den am meisten verschmutzten Flußwässern zuzuzählen ist, zu einem dem Grundwasser gleichwertigen W. umgestaltet worden. Der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch, der beim Mainwasser recht erheblich ist, war bereits bei 20 m stark zurückgegangen u. erhob sich bei 75 u. 100 m Entfernung von der Versickerungsstelle kaum noch über den dem Grundwasser eigenen Verbrauch; von den organischen Stoffen geht ein Teil in Nitrate über.

Die Verluste, die durch die Infiltration von Mainwasser entstanden, konnten nach 3-jähriger Betriebszeit noch nicht genügend ermittelt werden, scheinen aber nicht sehr erheblich zu sein. — Bei den Verss. wurde das Mainwasser erst durch ein Grobsandfilter, dann durch ein Feinsandfilter mit etwa 3 m Geschwindigkeit in 24 Stdn. filtriert und das so erhaltene Filtrat der 3 m tief angelegten, 50 m langen, aus Kies und Drains gebildeten zweiarmiger Sickerung zugeführt, wobei das Prinzip der intermittierenden Filtration befolgt worden war. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 665—75. 8/7. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

**J. Courmont**, *Die Sterilisation des Trinkwassers durch ultraviolette Strahlen*. Der kräftigste App. zur Erzeugung ultraviolette Strahlen ist die Quecksilberdampf-lampe aus Quarz. Nach den Messungen des Vf. geht hervor, daß das Sonnenlicht keine stark bakterientötenden ultravioletten Strahlen enthält. Das Spektrum des Hg geht von 3650—2225 Angströmeinheiten; der Quarz läßt alle diese Strahlen durch. Die Quecksilberdampflampe wird durch Gleichstrom gespeist; ihre Bedienung und Überwachung ist einfach und leicht.

Vf. nimmt die Entdeckung der Trinkwassersterilisation mittels der Quarzquecksilberlampe für sich in Anspruch; die vielen Arbeiten darüber sind lediglich eine Bestätigung seiner Angaben.

W. ist für ultraviolette Strahlen durchlässig bis auf 0,3 m von der Lampe und darüber; innerhalb dieser Zone gehen die Mikroben eines selbst sehr stark unreinigten W. zugrunde. Die vom Vf. konstruierten Lampen hatten eine längliche (0,15—0,30 m) Form. In Gemeinschaft mit NOGIER ausgeführte Verss. haben gezeigt, daß Fil., welche reich an Kolloiden sind, wie Wein, Bier, Most, Peptonlsg., sehr schnell die ultravioletten Strahlen absorbieren und daher nicht steril werden (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 364; C. 1909. II. 1001). Das

W. selbst muß klar sein, wenn es steril werden soll. Die bakteriologischen Vers. fielen in diesem Falle günstig aus. Die Quecksilberdampf Lampe muß im W. eintauchen; die eingetauchte Lampe braucht zwar mehr Strom, sterilisiert aber viel mehr W. Über den Vorgang bei der Sterilisation hat Vf. in Gemeinschaft mit NOGIER u. ROCHAIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 160. 150. 1453; C. 1909. II. 788; 1910. II. 402; ferner auch C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 523. 655; C. 1909. I. 1179. 1344; DIENERT, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 487. 891; 1910. I. 1449. 1988; COURMONT u. NOGIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 523. 655; C. 1909. I. 1179. 1344; CERNOVODEANU u. HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 365; C. 1909. II. 1001) schon berichtet.

Für die Apparate kommen 3 Verwendungszwecke in Betracht: 1. die Einzelsterilisation (kleine Apparate, die sich besonders für Wohnungsversorgung eignen), — 2. für kleine Gemeinwesen, Apparate für größere Leistungen, welche am Anfang der Versorgungsanlage aufgestellt sind u. alle Hähne eines Hotels, einer Kaserne, eines Krankenhauses etc. speisen, und 3. die Sterilisation für Städteversorgung, wodurch mehrere 1000 cbm W. pro Std. gereinigt werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 675—78. 8/7. Lyon.)

PROSKAUER.

W. A. B. Walling, *Einige Notizen über das Binden des Zements*. Weder Magnesia, noch Magnesiasilicate besitzen bindende Eigenschaften. Diese treten erst bei Zusatz von CaO auf und nehmen mit dessen Menge zu. (Chem. News 104. 54. 4/8.)

FRANZ.

Ch.-Ed. Guillaume, *Veränderungen, welche die Nickelstahle durch längeres Erhitzen oder durch die Einwirkung der Zeit erleiden*. (Vgl. S. 166.) Die Untersuchung befaßt sich mit der *Änderung der Dimensionen und Ausdehnung von Nickelstählen* nach systematischem Erhitzen oder nach längerem Ruhen. Bei einem Gehalte von 28—42% Ni ist die Volumänderung im Laufe der Zeit positiv, von da an negativ, um bei 70% Ni unmerklich zu werden. Bei 42% Ni heben sich die entgegengesetzt gerichteten Volumänderungen auf. Durch Erhitzen werden die Änderungen beschleunigt, außerdem wird die Größe der späteren Änderungen vermindert. Metrologisch zu verwendende Nickelstahle müssen daher erst längere Zeit auf höhere Temp. erhitzt werden. Das Ausdehnungsvermögen eines Nickelstahles mit 35,5% Ni, der heiß gehämmert u. danach längere Zeit auf verschiedene Temp. gehalten oder gehärtet und auf verschiedene Temp. erhitzt worden war, wächst nur wenig, wenn der Nickelstahl sehr lange Zeit bei gewöhnlicher Temp. liegen bleibt oder erhitzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 156—60. [17/7.])

MEYER.

Jerome Alexander, *Die Natur der Verbindung zwischen Faser und Farbstoff*. Der Farbenumschlag säureempfindlicher Farbstoffe auf Baumwolle bei der Einw. verd. SS. ist ungefähr derselbe wie in wss. Farbstofflsgg., während er auf Seide und Wolle in abweichender Weise erfolgt (vgl. DREAPER, WILSON, Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 57; C. 1909. I. 1677); nach Zusatz von Schutzkolloiden (Gelatine, Gummi arabicum) verursachen jedoch verd. SS. in Lsgg. von *Benzopurpurin* einen analogen Farbwechsel wie in Färbungen auf tierischer Faser. Eine verd. Benzopurpurinlsg. verfärbt sich bei Zusatz von verd. Mineralsäure rasch von Hellrot in Dunkelblau und scheidet mit konzentrierterer S. die Farbsäure ab; bei Ggw. von Gelatine oder Gummi arabicum, geben verd. SS. eine weinrote, konzentriertere eine schokoladebraune Lsg. — Im Ultramikroskop zeigt eine sehr verd. Benzopurpurinlsg. ca. 50—60  $\mu\mu$  große Ultramikronen, die sich beim Eindiffundieren von S. zu Gruppen ballen, deren Beweglichkeit mit der Größe abnimmt; schließlich ist aller Farbstoff in koagulierten Massen ausgeschieden. Bei Ggw. von Schutzkolloiden

ist beim Eindiffundieren von S. zunächst keine Veränderung wahrzunehmen, bis sich schließlich die Ultramikronen zu kleinen Gruppen von 2 oder 3 agglutinieren, die noch Beweglichkeit genug haben, um in Lsg. zu bleiben. Gelatine hat eine größere, Stärke eine beträchtlich geringere Schutzwrgk. als Gummi arabicum. Der verschieden starke Farbwechsel beim Eintauchen von mit Benzopurpurin gefärbten Fasern in verd. SS. ist anscheinend analog eine Funktion ihrer Schutzwrgk. auf den „adsorbierten“ Farbstoff.

Die Art der Bindung des Farbstoffs an die Faser ist von dem Verteilungsprod. des Substrats sowohl wie des Farbstoffs abhängig; durch Momente, welche die Löslichkeit des Farbstoffs erhöhen (höhere Temp., verd. Alkali), wird auch die Festigkeit der Bindung begünstigt. Umgekehrt ist Säureanthracenrot, wie die ultramikroskopische Beobachtung ergab, in saurer Lsg. zum größeren Teil in echter Lsg., in neutraler u. noch mehr in alkal. Lsg. zum größeren Teil kolloidal gelöst, und färbt demgemäß auch besser in saurer Lsg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 517 bis 518. 15/5. [24/3.\*].)

HÖHN.

Fritz Zimmer, *Mechanische und chemische Färbung feiner Metalle und moderner Industrieartikel*. Vf. beschreibt das Lackieren mit Spiritus- und Zaponlacken und die chemische Metallfärbung (Beizen, Patinieren) der verschiedensten Industrieartikel. (Farbenzeitung 16. 2118—20. 17/6. 2178—79. 24/6. Tempelhof.)

ALEFELD.

W. Herzberg, *Normalpapiere 1910*. (Vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 212; C. 1910. II. 249). Statistische Übersichten über die im Jahre 1910 seitens der Behörden verlangten und geliefert erhaltenen Papiere. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 212—19. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].)

RÜHLE.

W. Herzberg, *Pergamentpapier*. Angabe der Festigkeits- und Dehnungswerte von 43 Pergamentpapieren. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 247—48. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].)

RÜHLE.

F. W. Hinrichsen und S. Taczak, *Zur Frage der Selbstentzündlichkeit von Braunkohlenbriketts*. Als Ursache der Selbstentzündlichkeit von Kohlen kommt zuerst die chemische Zusammensetzung der Kohle selbst in Betracht. Während man früher hauptsächlich das Schwefeleisen dafür in Anspruch nahm, das sich bei Ggw. von O u. W. unter Steigerung der Temp. oxydieren sollte, erblickt man heute den Hauptgrund in der Fähigkeit der Kohlen selbst, begierig O aufzunehmen. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, daß es sich hierbei zunächst um Einw. des O auf gewisse in natürlichen Kohlen enthaltene ungesättigte Verbindungen handelt. Auf die angezogene Literatur sei verwiesen. In zweiter Linie kommen noch einige mehr physikalische Umstände in Betracht, die die Selbstentzündung zum mindesten begünstigen können; von wesentlicher Bedeutung sind hier die Korngröße und die Art der Stapelung. Um hierüber zur Klarstellung beizutragen, sind die angestellten Lagerungsverss. mit Briketts unternommen worden. Sie ergeben, daß bei Anwendung gut gekühlter Briketts und Einhaltung gewisser Vorschriften für die Stapelung mit Luftschächten u. mäßiger Stapelhöhe die Gefahr der Selbstentzündung bei Lagerung von Briketts in geschlossenen Räumen im allgemeinen nicht als bestehend angesehen werden kann, und daß bei Einhaltung derselben Vorschriften die Stapelung im freien keine größere Gewähr gegen Selbstentzündung bietet als in gedeckten Räumen. Auch bei geschütteten Briketts (zu Haufen von nicht mehr als 4 m Höhe) ist die Gefahr der Selbstentzündung in geschlossenen Räumen im allgemeinen ebensowenig als vorhanden anzusehen wie

bei Stapelung mit Luftschächten. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 220—47. Abt. 5. [allgem. Chemie.]) RÜHLE.

G. Patart, *Über die Zersetzung der Pulver B durch Wärme.* (Vgl. VIEILLE, S. 403.) Die Pulverproben wurden im offenen Gefäß längere Zeit auf 110° erhitzt und alle 24 Stdn. gewogen. Wenn man den Gewichtsverlust während der ersten 50 Stdn., in denen die Verflüchtigung des Lösungsmittels eine vorwiegende Rolle spielt, vernachlässigt, so folgt die Zersetzungsgeschwindigkeit, gemessen durch den stündlichen Gewichtsverlust, bei allen untersuchten Proben einer bestimmten Gesetzmäßigkeit. Von einem relativ niedrigen, zwischen 1,1 u. 1,9%, liegenden Wert nach 50-stdg. Erhitzung wächst der Gewichtsverlust bis zu einem Maximum von 4,7—7,3%, um dann dauernd wieder zu fallen bis zu einem Wert von 0,55—0,9% nach 1400-stdg. Erhitzung. Dem maximalen stündlichen Gewichtsverlust entspricht eine reichliche Gasabspaltung und ein höherer Gehalt an nitrosen Gasen in den Zersetzungsprodd. Die Zersetzungsprodd. von *Schießbaumwolle* sind viel reicher an nitrosen Gasen als die der Pulver B; der Stickstoffgehalt der Nitrocellulose nimmt mit zunehmender Erhitzungsdauer ab. — Beim Erhitzen im hermetisch verschlossenen Gefäß beschleunigte sich die Zers. der Pulver B fast um das 10-fache, so daß eine 99-stündige Erhitzung genügte, um Gesamtgewichtsverluste zu erhalten, die im offenen Gefäß erst nach 450—500-stdg. Erhitzung eintreten; zweifellos ist dies zurückzuführen auf die zersetzende Wrkg. der abgespaltenen sauren Dämpfe. (Mémorial d. poudres et salp. 15. 39—51; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 205—8. 1/6.) HÖHN.

B. Kohnstein, *Welche Rolle spielt die Säure im Gerbeprozesse?* Es wird ausgeführt und an einigen Beispielen erhärtet, daß eine geschwellte Haut nur dann rascher die Adsorption des Gerbestoffs vollzieht, wenn die geschwollene Haut vorher wieder völlig von S. befreit worden ist. Ggw. von S. in der Hautblöße erschwert infolge B. von Ndd. die Gerbung, selbst wenn sich die Haut in gehobenem, geschwelltem Zustande befindet und kann sogar zur Totgare Veranlassung geben. (Collegium 1911. 244—47. 8/7. [7/6.]) RÜHLE.

A. Schattenfroh, *Ein unschädliches Desinfektionsverfahren für milzbrandinfizierte Häute und Felle.* Es hat sich gezeigt, daß die Pickelbeize auf resistente Milzbrandsporen kräftig und ganz verlässlich desinfizierend wirkt. Die Pickelbeize ist eine Lsg. von etwa 1% HCl und 10% NaCl; die Pickelung, die in erster Linie dem Konservieren dient u. dem einfachen Einsalzen überlegen ist, geschieht derart, daß die Häute oder Felle 1—3 Tage in die Beize eingelegt werden. Nach dem Herausnehmen werden die Häute und Felle ohne weiteres feucht zur Versendung gebracht. Gepickelte Felle können sowohl kürschnermäßig verarbeitet als auch nach dem Lohe- und Chromverf. gegerbt werden. (Wien. klin. Wchschr. 1911. Nr. 21; Collegium 1911. 248—51. 8/7. Wien. Hyg. Inst. der K. K. Univ.) RÜHLE

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 237560 vom 15/4. 1910. [21/8. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung schwarzer, gut ätzbarer Färbungen auf der Faser.* Die mit den Farbstoffen der Konstitution: Paradiamin  $\left\{ \begin{array}{l} 1,8\text{-Aminonaphthol-2,4-disulfosäure} \\ m\text{-Diamin} \end{array} \right.$  gefärbten Stoffe werden mit Diazo-p-nitrobenzol behandelt.

Kl. 12a. Nr. 237539 vom 1/4. 1909. [21/8. 1911].

**Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger**, Flörsheim a/M., *Vorrichtung zum Trennen von ineinander teilweise oder völlig unlöslichen Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichtes im ununterbrochenen Betriebe*. In einen Scheidekasten sind Scheidewände eingesetzt, die in der Strömungsrichtung des zu klärenden Flüssigkeitsgemisches schräg nach unten geneigt stehen und nicht vollständig bis zum Boden des Scheidekastens reichen, wobei der Abstand der unteren Kanten der Scheidewände von dem Boden des Scheidekastens nach dessen Ende zu wächst, während die oberen Kanten der Scheidewände sich in einer horizontalen, unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gelegenen Ebene befinden.

Kl. 12p. Nr. 237450 vom 26/6. 1909. [16/8. 1911].

**C. F. Boehringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Diglykolsäurechininester*. Es wird *Chinin* nach einer der bekannten Acidylierungsmethoden mit *Diglykolsäure* verestert. Der Diglykolester des Chinins,  $O < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O} \end{matrix}$ , bildet ein völlig geschmackloses, voluminöses, weißes Pulver, wl. in W., sl. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Ligroin. Das schwefelsaure Salz  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist krystallinisch und völlig geschmacklos, swl. in W. und organischen Lösungsmitteln.

Kl. 22b. Nr. 237236 vom 8/6. 1910. [12/8. 1911].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Es hat sich gezeigt, daß die Arylaminanthrachinoncarbonsäuren, welche durch Kondensation von 1-Nitro-, bezw. 1-Halogenanthrachinon-2-carbonsäuren mit Arylaminen leicht erhalten werden können, entweder direkt oder nach intermediärer Darst. von Derivaten, wie der entsprechenden Säurechloride o. dgl., mit Kondensationsmitteln, wie z. B. konz. Schwefelsäure, Aluminiumchlorid, alkoh. Kali usw., Acridone geben. Diese unterscheiden sich von den Zwischenprodd., bezw. den Ausgangsmaterialien dadurch, daß sie intensiv gefärbte Küpen liefern und Baumwolle in lebhaften Tönen anfärben; die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften aus. — *1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäure* (aus *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure*, F. 267—268° oder aus *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure*) wird aus der Lsg. des Natriumsalzes durch verd. Essigsäure in Form eines violett- bis carminroten Nd. ausgefällt; krystallisiert aus Eg. in braunen, glänzenden Blättchen, F. 297—298°; Lsg. in konz. Schwefelsäure grünlich hellgelb. Das Natriumsalz bildet glänzende, violettschwarze Nadeln. Das entsprechende *Acridonderivat* stellt ein violettrotes Pulver dar, in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelblich- bis bräunlichroter Farbe l., in Soda unl. und liefert mit alkal. Hydrosulfitlsg. eine violettrote Küpe, aus der Baumwolle in schönen violettroten Tönen angefärbt wird. — *p-Toluido-1-anthrachinon-2-carbonsäure* ist ein violett Pulver, Lsg. in Alkalien intensiv violett, in konz. Schwefelsäure grünstichig hellgelb. Das entsprechende *Anthrachinonacridon* ist ein violetter Körper, in konz. Schwefelsäure mit gelblich-, bis bräunlichroter, in alkal. Hydrosulfitlsg. mit violetter bis carminroter Farbe l.; aus dieser Lsg. wird Baumwolle in violetten Tönen angefärbt. — *4<sup>1</sup>-Chlor-1-anilidoanthrachinon-2-carbonsäure* (aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure und p-Chloranilin) ist ein carminrotes Pulver; ll. in Alkalien mit carminroter Farbe. Der daraus dargestellte Farbstoff ist ein carminrotes Pulver, in konz. Schwefelsäure mit gelblich- bis bräunlichroter, in alkal. Hydrosulfitlsg. mit rotvioletter bis violetter Farbe l. Baumwolle wird aus dieser Lsg. in blau-stichigroten Tönen angefärbt. — Ferner enthält die Patentschrift Beispiele für die Darst. des Naphthylaminderivats und des Prod. aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure (2 Mol.) + 4,4<sup>1</sup>-Diaminodiphenylmethan (1 Mol.).

Kl. 22b. Nr. 237237 vom 18/8. 1910. [2/8. 1911].

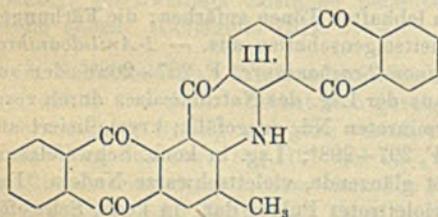
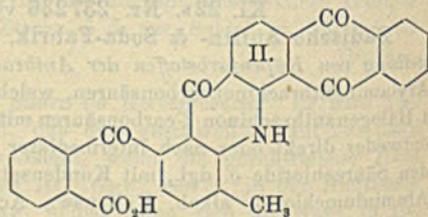
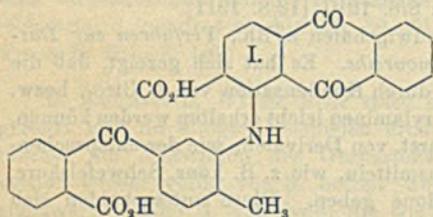
(Zus.-Pat. zu Nr. 237236 vom 8/6. 1910; s. vorst. Ref.)

**Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.** Im Falle der Verwendung der Halogenide ist der Zusatz von Kondensationsmitteln nicht erforderlich, sondern der Ringschluß erfolgt schon durch bloßes Erhitzen dieser Körper für sich zweckmäßig in einem indifferenten Lösungsmittel. Es wurde ferner gefunden, daß die Halogenide sehr leicht auch dann den Acridonringschluß geben, wenn man sie mit reduzierend wirkenden Mitteln behandelt. — *1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid* (aus der Lsg. der S. in Bzl. und Phosphorpentachlorid bei 50–60°). Krystallisiert aus h. Bzl. in glänzenden, braunen Blättchen. — *1-Naphthalido-2-anthrachinoncarbonsäurechlorid* (aus der S. und Thionylchlorid) bildet ein hellrotbraunes Pulver, in organischen Solvenzien mit rotbrauner Farbe l.

Kl. 22b. Nr. 237546 vom 11/11. 1910. [19/8. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237236 vom 8/6. 1910; vgl. vorst. Ref.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.** Wenn man als Arylamine die Aminoderivate von Diarylketon-o-carbonsäuren verwendet, so werden zunächst *Anthrachinonacridone* erhalten, welche einer weiteren Kondensation fähig sind, bei



welcher die erst entstehenden, carboxylhaltigen, alkal. Körper unter erneutem Wasseraustritt zur B. von weiteren Anthrachinon-komplexen führen, welche in Alkali nicht mehr l. sind. Als Beispiel ist die Rk. zwischen *3-Amino-4-methyldiphenylketon-2'-carbonsäure* und *1-Chloranthrachinon-2-carbon-*

*säure* angeführt. Beim Kochen mit Kupferpulver, Soda, Natriumbicarbonat und W. entsteht das Prod. I., ein violettes Pulver, Lsg. in Alkali rotviolett, auf Zusatz von Hydrosulfit braunrot; Lsg. in konz. Schwefelsäure bräunlichgelb. Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in die Verb II. über, deren rotviolette alkal. Lsg. sich mit Hydrosulfit tief violett färbt. Sie liefert mit konz. Schwefelsäure bei 170° das Prod. III., dieses stellt nach dem Trocknen ein rötlichbraunes Pulver dar, das in den meisten organ. Lösungsmitteln swl. ist. Mit alkal. Hydrosulfitlsg. liefert es eine tiefviolett gefärbte Küpe, aus der Baumwolle in bräunlichen Tönen angefärbt wird, die durch Einw. der Luft, rascher durch Oxydationsmittel, in ein lebhaftes rotstichiges Orange von hervorragenden Echtheitseigenschaften übergehen.