

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 22.

29. November.

Apparate.

E. Rattenbury Hodges, *Ein einfacher Schwefelwasserstoffapparat*. Der einfache und billige auch für die Darst. von H_2 , CO_2 etc. verwendbare *Gasentwicklungsapparat* ist in Fig. 53 abgebildet. Der obere Kolben *A* (aus dickem Glas) enthält eine mit Paraffin überzogene durchlochte Holz- oder Korkplatte, auf welcher das Schwefeleisen liegt. Beim vorsichtigen Umdrehen des App. fließt die S. aus Kolben *B* in *A*, und das Gas entweicht durch das T-Rohr *C*, besser aber durch ein Rohr von der Form *D*. (Chem. News 104. 189. 20/10.) BLOCH.

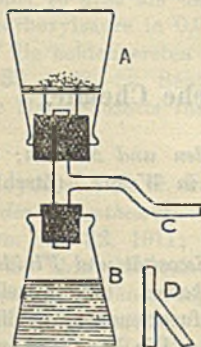


Fig. 53.

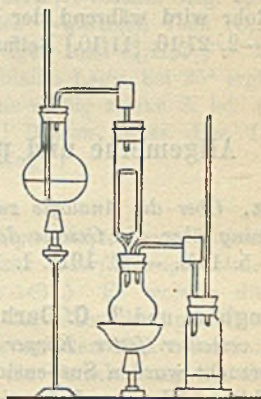


Fig. 54.

F. Vollrath, *Einfache Vorrichtungen zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels bei analytischen Fettextraktionen*. Zum Ausziehen von Fetten mit nennenswertem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wird man leichtsd. Fl., wie CS_2 , PAe. oder Ä., verwenden; für andere Fette empfiehlt sich Tetrachlorkohlenstoff u. Trichloräthylen. Das Extraktssammelgefäß ist ein kleiner, weithalsiger Kolben, der einschließlich eines zum Zwecke ruhigen Siedens beigegebenen Glassplitters tariert wird. Der Schließkork erhält doppelte Durchbohrung, eine für den Stutzen des Extraktors, die andere zum Abdestillieren des Lösungsmittels. Als Extraktor dient eine etwa 35 mm weite, 200 mm lange Glasröhre, die auf der einen Seite zu einem verengten Teile mit schräg abgeschnittenem Ende ausgezogen ist. In den konischen Teil dieser Verengung kommt ein Trikel aus Glas, im Notfall auch aus Kork, auf dem die SCHLEICHER-SCHÜLLSche Extraktionshülse steht. Zum Heizen dient ein Ölbad, als Rückfußkühler eine etwa 10 mm weite Glasröhre von 1 m Länge; zwischen letztere und Extraktor muß ein Wasserfang (Chem.-Ztg. 31. 389; C. 1907. I. 1810) eingeschaltet werden. Um zu prüfen, ob das Extraktionsgut erschöpft ist, läßt

man, indem man die Verb. an dem App. löst, einen Tropfen auf eine blanke Glasplatte (Fettbauch) fallen.

Zur Austreibung des Extraktionsmittels, das schwerer als W. ist, dient bestehende Anordnung (vgl. Fig. 54), bestehend aus einem Kochkolben, der als Dampfkessel dient u. mit dem Extraktor verbunden werden kann, der seinerseits zu einem W. enthaltenden Kondensator führt. Man treibt zunächst die Hauptmasse des Lösungsmittels in den Kondensator hinüber, heizt inzwischen den Dampfkessel u. verbindet in dem geeigneten Moment, wenn im Kessel leichtes Sieden stattfindet und im Kondensator nur noch langsame Tropfenbildung eintritt, Kessel mit Extraktor. Man kann so leicht das Extraktionsmittel wiedergewinnen; Trichloräthylen zers. sich weniger und ist leichter auszutreiben als Tetrachlorkohlenstoff. (Seifensieder-Ztg. 33. 814—16. 26/7. [31/5.])

ROTH-Cöthen.

R. Wright, *Ein vereinfachtes Verbrennungscalorimeter*. Die im Original abgebildete Verbrennungskammer eines *Calorimeters* zur Unters. von Brennmaterialien besteht aus einer Glasglocke, deren Boden von einer starken Messingplatte gebildet wird. Schmale Ausschnitte der Bodenplatte sind senkrecht nach oben gebogen und bilden so einen Dreifuß, der den Tiegel mit dem Material trägt. Oberhalb des Tiegels endigt ein am unteren Ende sich erweiterndes Glasrohr, das mittels eines Stopfens leicht beweglich in den Hals der Glocke eingesetzt ist; durch dieses Rohr wird während der Verbrennung Sauerstoff zugeführt. (Chem. News 104. 201—2. 27/10. [11/10.] Belfast. QUEEN'S Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.)

FRANZ.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. R. Katz, *Über die Analogie zwischen Quellen und Mischen; eine Experimentaluntersuchung über die Gesetze der Quellung in Wasser*. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 800—5. 15/9. — C. 1911. I. 192. 453.)

HENLE.

Eugen Bingham und **T. C. Durham**, *Die Viscosität und Fluidität von Suspensionen fein verteilter fester Körper in Flüssigkeiten*. (12. Mitteilung.) (Vgl. S. 1408.) Untersucht wurden Suspensionen von Infusorienerde, englischer Chinaerde und Graphit in W., von Infusorienerde in A. Die Viscosität verd. Suspensionen kann leicht mittels der Capillarröhrenmethode gemessen werden. Die Fluidität nimmt rasch ab, wenn die Volumkonzentration des festen Körpers zunimmt. Die Abnahme in der Fluidität ist der Volumkonzentration des festen Körpers direkt proportional. Bei einer bestimmten Konzentration ist eine Nullfluidität erreicht, welche offenbar den viscosen vom plastischen Fluß abgrenzt. Diese Zus. ist unabhängig von der Temp. und den Abmessungen des besonderen App., der zu den Viscositätsmessungen verwendet wird, doch ist sie weder dieselbe für verschiedene feste Körper in derselben Fl., noch für ein und denselben festen Körper in verschiedenen Fl. Die Fluidität und Stabilität von Suspensionen sind sehr abhängig von kleinen Mengen Verunreinigungen, welche die Kohäsion zwischen den suspendierten Teilchen zu beeinflussen scheinen. Am stärksten wirken H- und OH-Ionen, aber in einander entgegengesetztem Sinne, die ersteren wirken koagulierend, die letzteren trennend auf die Suspensionen. Das zu den Unterss. benutzte „OSTWALDsche Viscosimeter“ leidet daran, daß man die variierenden Verluste an kinetischer Energie mit ihm nicht beobachten kann. Auch hat sich die Verdunstung als verhältnismäßig beträchtlich herausgestellt. (Amer. Chem. Journ. 46. 278—97. Sept. RICHMOND Va. RICHMOND College.) LEIMBACH.

Arthur A. Noyes und Robert H. Lombard, *Die Leitfähigkeit und Ionisation eines penta- und eines hexaionischen Salzes*. Es wurden die molale Leitfähigkeit μ , die Viscosität η und die D. verd. Lsgg. des Tetranatrium- und Pentanatriumsalzes der Benzolpentacarboxylsäure bei 0, 25 und 50° gemessen; ihre Leitfähigkeit μ_0 bei der Nullkonzentration wurde durch Extrapolation bestimmt, desgleichen die Werte für das Verhältnis $\mu \eta : \mu_0 \eta_0$ aus diesen Daten ermittelt, welcher die Ionisation γ der Salze ausdrückt, wenn angenommen wird, daß keine Zwischenionen zugegen sind. Es konnte gezeigt werden, daß für die beiden untersuchten Salze dieselben Grundsätze gelten, welche sich früher beim Studium von Salzen mit kleineren Valenzprodd. ergeben haben: Drückt man den Wechsel der Ionisation mit der Konzentration durch eine Funktion der Form: $C(1 - \gamma) = K(C\gamma)^n$ aus, so hat der Exponent n unabhängig von der Zahl der Ionen, in die das Salz zerfällt, und entgegen dem Massenwirkungsgesetz angenähert denselben Wert, bei Konzentrationen unter 0,02-n. den Wert $1,50 \pm 0,05$. Bei höheren Konzentrationen wird der Exponent kleiner. Die Ionisation verschiedener Salze desselben Valenztypus ist bei derselben Konzentration ungefähr dieselbe. Der einionisierte Teil der Salze ist bei einer gegebenen molalen Konzentration ungefähr proportional dem Valenzprod. seiner Ionen. Temperatursteigerung verursacht eine leichte Abnahme der Ionisation der Salze. Sie ist für beide Salze bei Änderungen zwischen 0 u. 25° kaum merklich, zwischen 25 und 50° beträgt sie bei 0,05-molaler Lsg. 1,5–2% des Ionisationswertes. Die molale Leitfähigkeit des 5-wertigen Ions $(C_{11}HO_{10})^V$ ist bei 25–50° 1½-mal so groß als die des 4-wertigen Ions $C_{11}H_2O_{10}^{IV}$. Die Unters. der Benzolpentacarboxylsäure in 0,0006–0,02-molalen Lsgg. bei 25° ergibt, daß sie im Hinblick auf die beiden ersten H-Atome eine mäßig starke S. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1423–36. September. [3/7.] Boston, Mass. Res. Lab. of Physic. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

A. A. Noyes und K. G. Falk, *Die Eigenschaften von Salzlösungen in Beziehung zu der Ionentheorie. II. Elektrische Überföhrungszahlen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1011; C. 1910. II. 1433.) Es werden die theoretischen Grundlagen der drei Methoden zur Best. der Überföhrungszahlen erörtert, von denen die eine die Veränderung der Dichte an den Elektroden mißt, die andere die der Leitfähigkeit daselbst, u. die dritte die Verschiebung der Grenze zwischen der Anoden- und Kathodenflüssigkeit. Dann werden die nach diesen 3 Methoden erhaltenen Leitfähigkeitsszahlen für eine Reihe von Salzen aus der Literatur zusammengestellt und aus diesen Werten nach bestimmten Grundsätzen die ausgewählt, welche Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben können. Die so für verschiedene Temp. u. Konzentrationen erhaltenen Überföhrungszahlen von Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium-, Barium-, Calcium-, Strontium-, Cadmiumchlorid, Natrium-, Kalium-, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Silber-, Barium-, Bleinitrat, Natrium-, Kalium-, Thallium-, Magnesium-, Cadmium-, Kupfersulfat, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure müssen im Original nachgesehen werden.

Ein Vergleich der nach den 3 Methoden erhaltenen Werte zeigt, daß die gravimetrische Methode für HCl, HNO₃, H₂SO₄, KCl, NH₄Cl und K₂SO₄ bei 18° innerhalb 1% dieselben Werte liefert wie die Grenzverschiebungsmethode, daß sie aber für NaCl, NaBr, KBr, BaCl₂, CaCl₂, SrCl₂ um 2,5–3% höhere Werte liefert. Die mittels der Leitfähigkeitsmethode erhaltenen Werte sind für ein-einwertige Salze fast durchweg um 1–3% höher als die Werte der Grenzverschiebungsmethode. Dieses Resultat läßt den Werten der letzteren Methode gegenüber einstweilen noch etwas Vorsicht am Platz erscheinen. Schließlich werden noch einige Beobachtungen über die Veränderung der Überföhrungszahlen mit der Temp. u. Konzen-

tration mitgeteilt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1436—60. September. [3/6.] Boston, Mass. Res. Lab of Physical Chem. of the Mass. Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

H. H. Hosford und Harry C. Jones, *Die Leitfähigkeiten, Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und Dissoziation gewisser Elektrolyte*. Mittels der Methode von KOHLRAUSCH werden die Leitfähigkeiten bestimmt bei 0, 12,5, 25, 35°, 35° von Ammoniumaluminiumsulfat, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Ammoniumchromsulfat, violette u. grüne Varietät, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Ammoniumkupfersulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Natriumferrocyanid, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Kalium-Natriumsulfat, KNaSO_4 , Kalium-Aluminiumsulfat, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Kaliumnickelsulfat, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kaliumchromsulfat, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, violette u. grüne Varietät, Calciumformiat, $\text{Ca}(\text{OOC})_2$, Calciumchromat, CaCrO_4 , Zinknitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Zinkacetat, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Bleiacetat, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ferner bei 35, 50, 65° für $\text{NH}_4\text{-Al-Sulfat}$, Dinatriumphosphat, $\text{HN}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, K-Al-Sulfat, Kaliumsulfocyanat, KCNS , Monokaliumphosphat, H_2KPO_4 , Kaliumacetat, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Calciumchlorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesiumchlorid, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Mangansulfat, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ferrichlorid, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Chromsulfat, grüne Varietät, Nickelnitrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nickelsulfat, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kobaltsulfat, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Aus den experimentell bestimmten Daten wurden auch die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für diese Salze u. die angegebenen Temperaturintervalle berechnet, und wo es möglich war, auch die prozentuale Dissoziationen. Es zeigt sich auch hier, daß Körper von großer hydratisierender Kraft einen großen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben, was damit zusammenhängt, daß die Hydratkomplexe mit steigender Temp. auseinanderfallen. Hydrolyse ist offenbar eine häufige Ursache abnorm hoher Leitfähigkeit, sie wird vermehrt durch Verdünnung und Temperaturerhöhung. Eine andere wahrscheinliche Ursache des abnorm raschen Anwachsens der Leitfähigkeit ist die Abnahme der Polymerisation. So ist es klar, daß Sulfate in konz. Lsgg. polymerisiert sind. Beim Übergang der violetten Varietät eines Chromsalzes in die grüne nimmt in konz. Lsgg. die Leitfähigkeit zu, in höheren Verdünnungen ist das Anwachsen der Leitfähigkeit verhältnismäßig gering. Daraus ginge hervor, daß die grüne Varietät der Hydrolyse bei der Verdünnung weniger zugänglich wäre als die violette Varietät. Auch für das Temperaturintervall 0—65° bestätigt sich, was für eine Temp. von 25° schon früher gezeigt worden war, daß die Leitfähigkeiten von Aluminium- und anderen Doppelsalzen geringer sind als die Summe der Leitfähigkeiten ihrer Komponenten, was auf die Existenz von Doppelsalzen als solchen in konz. Lsgg. hinweist. Auch andere früher gefundene Sätze werden bestätigt: die Temperatur-Leitfähigkeitskurve für konz. Lsgg. sind fast gerade Linien; bei höheren Verdünnungen sind sie oft parabolisch, die prozentualen Temperaturkoeffizienten nehmen zu mit der Verdünnung, doch ab mit der Temp. Temperaturkoeffizienten in Leitfähigkeitseinheiten nehmen mit der Verdünnung zu. Die Dissoziation nimmt, wenige Fälle ausgenommen, mit der Temp. ab. (Amer. Chem. Journ. 46. 240—78. Sept. [Mai.] JOHN HOPKINS UNIV.)

LEIMBACH.

Edward W. Washburn, *Die Gesetze „konzentrierter“ Lösungen. II. Die Beurteilung des Ionisationsgrades von Elektrolyten in mäßig konzentrierten Lösungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 653; C. 1910. II. 617.) Den Grad der Ionisation eines Elektrolyten aus einer der Kolligativeigenschaften seiner Lsg. zu berechnen, ist unmöglich, weil die aktiven Massen der Ionen und der unionisierten Moleküle in verd. Lsg. nicht ihren Konzentrationen proportional sind. Bei Berechnung des Ionisationsgrades mittels der Leitfähigkeitsmethode verursacht die Vernachlässigung der Viscosität Fehler bis zu 7—8% selbst bei so niedrigen Kon-

zentrationen wie 0,1-n. und bei so einfachen Elektrolyten wie ein-einwertige Salze. Für mäßig konz. Lsgg. läßt sich eine Viscositätskorrektur auf der von JOHNSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1010; C. 1909. II. 1616) aufgestellten Gleichung gründen: $A = k \cdot f^m$, worin A die äquivalente Leitfähigkeit eines Ions bedeutet, f die Fluidität der Lsg., m eine Konstante nahezu gleich 1 und hauptsächlich von der Natur des Ions abhängig, k aber ein Proportionalitätsfaktor ist. Für den Ionisationsgrad γ erhält man so die Gleichung: $\gamma = A/A(\eta/\eta_0)^m$, d. h. der Ionisationsgrad ist gleich dem Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit multipliziert mit der m^{ten} Potenz der relativen Viscosität. Die Zahlen für *Caesiumnitrat*, *Kalium-* und *Lithiumchlorid* werden mitgeteilt. Schließlich führt die Beziehung $A = k \cdot f^m$ zu der Gleichung für die wahre Überföhrungszahl n_A des Ions A in jeder wss. Lsg.: $n_A = n_{0A} (\eta/\eta_0)^{m_A - m}$. η/η_0 ist die relative Viscosität der Lsg. und m_A und m die „Fluiditätsexponenten“ des Ions, bzw. des Salzes. Die auf diese Weise für KCl, NaCl, LiCl berechneten Überföhrungszahlen stimmen im Falle KCl gut mit dem direkt gefundenen Werte überein, in den beiden anderen Fällen bedarf die Rechnung noch weiterer experimenteller Unterstützung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1461—78. September. [15/7.] Urbana, Ill. Lab. of Physical Chem. Univ.) LEIMBACH.

Arrigo Mazzucchelli, *Überföhrungszahlen und Komplexbildung*. Die Formel von EINSTEIN zur Berechnung der Beweglichkeit von Ionen aus dem Molekularradius ρ und dem Koeffizienten der inneren Reibung η gibt umgekehrt die Möglichkeit, aus gemessenen Überföhrungszahlen und Beweglichkeiten den *Polymerisationsgrad* komplexer Ionen zu ermitteln. Vf. leitet für den Polymerisationsgrad a eines schwachen einwertigen Anions die Gleichung ab:

$$G D a - D g = L a^{1/2}. \quad (1)$$

Dabei ist gesetzt:

$$D = \frac{F}{N G \pi \eta \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi} \frac{\varepsilon}{S N}}}, \quad l_c \cdot g = L, \quad Q \cdot \varepsilon = G.$$

Es bedeuten: F die auf 1 g-Mol. beim Potentialgefälle 1 wirkende Kraft, N die Anzahl wahrer Mol. in 1 g-Mol., S die D. des gel. Ions, εa das Mol.-Gew. des gel. Ions. l_c ist die Beweglichkeit des Kations. g gibt die Anzahl übergeföhrter Gramme des Anions bei einem Vers., bei welchem Q g-Äquivalente Ag im Voltameter niedergeschlagen werden. Die Betrachtungen lassen sich auch auf mehrwertige Ionen ausdehnen. Anwendungen der Formeln werden vorläufig nicht gemacht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 124—29. 6/8. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Jack P. Montgomery, *Die Beziehung der Verdampfungswärme zu anderen Konstanten bei der Siedetemperatur einiger Flüssigkeiten unter Atmosphärendruck*. An einer Reihe von meist organischen Verb., wie Bzl., Äther, CS_2 , Äthylacetat, Chlf., Hg, CCl_4 , PCl_3 , Äthylenoxyd, Diäthylamin, Äthylbenzol, Mesitylen, Cymol, Methyljodid, Äthyljodid, wurde gezeigt, daß für nichtassoziierte Stoffe das Gewicht einer Volumeinheit Dampf bei der Kondensationstemp. der Verdampfungswärme umgekehrt proportional ist. Anders gefaßt lautet das Gesetz: Werden auf nicht-assoziierte Substanzen bei ihren Übergangstemp. gleiche Wärmemengen angewandt, so entstehen bei diesen Temp. gleiche Mengen Dampf. Auch zeigt sich, daß in Dämpfen bei ihren Übergangstemp. die Verdampfungswärme dem Quadrat der Geschwindigkeit der Moleküle proportional ist und die molekulare kinetische Energie

der absoluten Temp. Auch ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine Volumeneinheit einer Fl. bei ihrer Übergangstemp. zu verdampfen, direkt proportional der Anzahl Moleküle in einer Volumeneinheit und der absol. Temp. Für isomere Verbb., wie Methylbutyrat und Äthylpropionat, Propylbromid und Isopropylbromid, Äthylacetat, Methylpropionat und Propylformiat, Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid, ist die absol. Temp. des Kp. der D. der Fl. beim Kp. direkt proportional. Schließlich ergibt sich noch unter Benutzung der Daten verschiedener Forscher für den Wert b der VAN DER WAALSschen Gleichung, daß die absol. Temp. des Kp. der relativen Lage der Moleküle umgekehrt und dem Mol.-Gew. und der Quadratwurzel aus der Zahl der Atome im Molekül direkt proportional ist. Damit ist festgestellt, daß der Kp. einer Fl. eine Funktion von Lage, Gewicht und Komplexität der Moleküle ist, daß aber die Verdampfungswärme mit der molekularen Komplexität, Abgenommen der Assoziation, oder der intramolekularen Arbeit nichts zu tun hat. (Amer. Chem. Journ. 46. 298—307. September. Lab. of the Mississippi A. & M. College.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Ed. Moufang, *Über die Löslichkeit von Ozon in Wasser* hat Vf. mit Rücksicht auf die größere Verwendung, die Ozon im Brauerei- und wohl auch im Mälzereibetriebe finden dürfte, Verss. angestellt. Es ergab sich, daß die Löslichkeit des Ozons in W. im wesentlichen eine Funktion von Temp., Druck und vor allem der chemischen Natur des W. ist. 1 l W. löst bei $+2^\circ$ ca. 10 mg Ozon, bei $+28^\circ$ nur noch ca. 1,5 mg. Ein geringer Säurezusatz erhöht die Löslichkeit des Ozons nicht unwesentlich u. wirkt gewissermaßen auf die Stabilisierung des Ozonwassers in günstigem Sinne. Entgegengesetzt wirkt Alkali als Hydroxyd oder Carbonat. Neutrale Salze dagegen begünstigen je nach ihrem Dissoziationsgrade die Wasserlöslichkeit des Ozons. (Wchschr. f. Brauerei 28. 434—36. 23/9. Kirn a. N.) KEMPE.

Franz Fischer und Max Wolf, *Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung*. (Vgl. F. FISCHER, RINGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 952; C. 1908. I. 1666.) Im Gegensatz zu früheren Verss. verwenden Vff. für die Synthese des H_2O_2 (statt Wasserdampf) jetzt Knallgas. Anscheinend geht die Wasserbildung aus Knallgas über H_2O_2 vor sich, d. h. das Mol. O_2 wird durch H_2 zunächst zu H_2O_2 , und dann erst weiter zu H_2O reduziert. Ist dies wirklich der Fall, so muß sich bei richtiger Kühlung H_2O_2 kondensieren lassen. — Das Arbeiten mit Knallgas ist insofern gefährlich, als durch die bei der stillen elektrischen Entladung gelegentlich auftretenden Fünkchen Zündung und Explosion erfolgen kann. Man kann sich davor dadurch schützen, daß man entweder unter stark vermindertem Druck arbeitet, oder daß man das Knallgas durch H_2 , O_2 oder ein indifferentes Gas (Argon, CO_2) verdünnt.

Versuche unter vermindertem Druck. Die Apparatur wird im Original an Hand einer Skizze erläutert. Das Reaktionsgefäß ist ein in fl. Luft befindliches U-Rohr, durch welches die Entladungen eines Induktoriums gesandt werden; Vakuum 3 cm. Durch das Reaktionsprod. wurde Titanschwefelsäure gelb gefärbt und $KMnO_4$ -Lsg. reduziert. Bei einer Versuchsdauer von 8 Minuten wurden 3,2 mg H_2O_2 gebildet. Die Ausbeute betrug bei diesen Verss. 2,25—2,88% derjenigen, die sich hätte ergeben müssen, wenn der gesamte O_2 des Knallgases zu H_2O_2 reduziert worden wäre. Wurde statt mit fl. Luft nur auf -20° gekühlt, so verliefen die Verss. ergebnislos. — Um die Ausbeute zu erhöhen, stellte man Verss. darüber an, wie weit man mit dem Druck hinaufgehen kann, ohne daß Explosion

des Knallgases eintritt. Im Mittel wurde gefunden, daß bei ca. 146 mm die Grenze der Explosibilität liegt, dabei betrug der Partialdruck des Wasserdampfes im Knallgas 3,5 mm.

Versuche mit nicht explosiblen Gemischen von Sauerstoff und Wasserstoff. Nach BUNSEN ist ein Gemisch von 91 Raumteilen O_2 und 9 Raumteilen Knallgas an der Grenze der Entzündungsmöglichkeit durch Funken angelangt. Indessen schwanken die Angaben hierüber, was wohl mit der Feuchtigkeit und Temp. des Gases, sowie mit der Art und Stärke des Funkens zusammenhängt. Vf. haben unter den von ihnen innegehaltenen Bedingungen gefunden, daß die Explosionsgrenze bei ca. 8,17 Raumteilen Knallgas und 91,83 O_2 liegt (1 Knallgas + 11,3 O_2). — Für einen Überschuß an H_2 ergab sich die Zus. 15,9 Vol. Knallgas und 84,1 Vol. H_2 (1 Knallgas + 5,3 H_2). Jedenfalls können Gemische mit 3% H_2 + 97% O_2 oder 3% O_2 + 97% H_2 durch den Funken nicht zur Explosion gebracht und deshalb gefahrlos der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt werden. — Bei Verwendung eines Überschusses an O_2 wird, wie die Verss. zeigten, kaum H_2O_2 , sondern vorwiegend Ozon erzeugt; z. B. bei einem Gemisch von 3 H_2 + 97 O_2 . Ozon wirkt auf H_2O_2 zers.; wenn also während der Entladung mehr Ozon da ist als H_2O_2 , so bleibt nach der Entladung nur eine verminderte Menge Ozon übrig, aber kein H_2O_2 . Während in verd. Lsg. die Einw. der beiden Stoffe aufeinander keineswegs momentan ist, reagieren konz. H_2O_2 und konz. O_3 sicher sehr heftig miteinander: $O_3 + H_2O_2 = O_2 + H_2O + O_2$. Dieser Vorgang entspricht vollkommen der Auffassung, daß das O_3 das Oxydationsprod. und das H_2O_2 das Reduktionsprod. des O_2 ist. Man wird H_2O_2 nur in guter Ausbeute erhalten bei Anwendung eines Überschusses von H_2 .

Die für diese Verss. verwendete Apparatur ist gleichfalls im Original abgebildet; man benutzte meist ein Gemisch aus 3 O_2 + 97 H_2 . Es zeigte sich, daß die Ausbeute stark von der Temp. abhängig ist, bei welcher die Rk. erfolgt; so ergaben sich bei Zimmertemp. (22°) 6,4%, bei -22° ca. 34%, bei -80° 54% und bei der Temp. der fl. Luft 59—87%. Die Ausbeuten schwanken also innerhalb ziemlich weiter Grenzen, obwohl sämtliche Verss. mit einem Gasgemisch von 3% O_2 + 97% H_2 und möglichst mit einer Durchströmungsgeschwindigkeit von $\frac{1}{3}$ l pro Stunde ausgeführt wurden. Mit dem Rest des O_2 kann dreierlei geschehen sein. Entweder ist er unverändert durch das Rohr gegangen, oder er ist in Ozon verwandelt, oder er ist zu W. reduziert worden. Nimmt man das letztere an, so würde im Höchstfalle eine Lsg. mit 86,9 Gewichtsprozenten H_2O_2 erhalten. Zwar wurde bei den Verss. nicht bestimmt, wieviel O_2 entwichen, bezw. wieviel W. gebildet worden war; doch scheint es, daß man nach der angewendeten Methode eventuell 100%ig. H_2O_2 gewinnen kann.

Versuche mit Knallgas, das durch Beimengung fremder Gase verdünnt ist. Zur Verdünnung benutzt man zweckmäßig Argon oder Kohlendioxyd; am bequemsten ist letzteres. Mit einem Gemisch von 1 Vol. Knallgas + 4 Vol. CO_2 erhielt man bei der Temp. des Ä.- CO_2 -Gemisches eine Ausbeute von 4%; dabei wurde viel Ozon gebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2956—65. 21/10. [11/10.] Berlin. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

William C. Bray und E. L. Connolly, *Die Hydrolyse von Jod und Brom. Eine Korrektur.* Die als Hydrolysekonstante von Jod und Brom früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 932; C. 1910. II. 1438) mitgeteilten Werte sind zu niedrig, weil die Ggw. von Trijodid, bezw. Tribromid und Pentabromid vernachlässigt worden war. Unter Ausschaltung dieses Fehlers berechnet sich die Konstante $(H^+)(J^-)(HJO)/J_2 = 0,3 \cdot 10^{-12}$, die Konstante $(H^+)(Br^-)(HBrO)/Br_2 = 5,2 \cdot 10^{-9}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1485—87. September. [22/7.] Boston.) LEIMBACH.

C. W. Stoddart und C. W. Hill, *Die Stearattrennung der seltenen Erden*. Vff. berichten über die *Fraktionierung von Gemischen seltener Erden durch Fällung mittels Kaliumstearat*. Die Oxyde der Erden wurden in HNO_3 gelöst, die überschüssige S. verdampft, und der sirupöse Rückstand in W. aufgenommen. Die k., verd., neutrale Lsg. der Erdnitrate wurde durch einen mit einem kleinen Elektromotor angetriebenen Glasrührer sehr energisch gerührt und tropfenweise mit einer h., alkoh. Kaliumstearatlsg. versetzt. Nach dem Zusatz des Fällungsmittels wurde das Rühren noch einige Stunden lang fortgesetzt. Vor dem Zusatz neuer Anteile des Stearats wurde das Filtrat auf das ursprüngliche Volumen eingedampft und abgekühlt.

Zur Darst. der Stearatlsg. kann käufliche Stearinsäure (F. 55°), die ca. 50% Stearinsäure und ca. 50% Palmitin- u. Oleinsäure enthält, verwendet werden, da diese in der gleichen Weise fällend wirkt, wie reine Stearinsäure (F. 69–70°). Die S. wird in 95%ig. A. gelöst, mit KOH unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator neutralisiert u. mit W. so weit verd., daß die Lsg. 50%ig. ist. 1 ccm dieser Lsg. enthält ca. 0,2 g Stearinsäure.

Mit Hilfe der Stearatmethode wurde von dem einen der Vff. (STODDART) die *Trennung der Yttererden aus Monazit und aus Gadolinit* durchgeführt. Gegenüber den bekannten Methoden besitzt die Stearatmethode verschiedene Vorzüge. Die Ndd. können leicht filtriert und ausgewaschen werden. Das Fällungsmittel ist billig und bewirkt scharfe Trennungen. Zur Darst. von reinem *Yttrium*, dessen vollkommene Trennung von anderen Erdmetallen nur sehr schwer gelingt, sind nur einige Fraktionierungen erforderlich. Der Fortgang der Fraktionierung der Ytteroxyde aus Monazit erlitt bei dem Anteil, dessen Atomgewicht ca. 102 betrug, eine kurze Unterbrechung, bei der Trennung der Yttererden aus Gadolinit war dies nicht der Fall. Die Stearate der Yttererden sind in wasserfreien Lösungsmitteln von verhältnismäßig hohem Kp. (Toluol, Xylol, Naphthalin, Anthracen, h. Olivenöl) löslich, doch kann eine Trennung durch solche Lösungsmittel nicht bewirkt werden.

Der andere der Vff. (HILL) hat die Stearatmethode auf ihre Anwendbarkeit zur *Trennung der Elemente der Gadoliniumgruppe* geprüft. Die aus Monazit als Oxalate erhaltenen Erden wurden verascht, in die Nitrate übergeführt u. aus der Nitratlsg. als Doppelmagnesiumnitrate fraktioniert kristallisiert, bis sich Magnesiumnitrat ausschied. Der kristallisierte Anteil enthielt die Hauptmenge des vorhandenen Cers, Lanthans und Didyms. Die in Lsg. verbliebenen Erden wurden mit Hilfe der Kaliumdoppelsulfate weiter getrennt. Der lösliche Anteil der Kaliumdoppelsulfate wurde nach der Stearatmethode in 18 Reihen und 57 Fraktionen zerlegt und gab dabei eine Fraktion von dem konstanten Atomgewicht 152,5, die praktisch reines *Europium* darstellte. Eine zweite Probe Europium (At.-Gew. 153), die eine Spur Erbium enthielt, wurde aus dem unlöslichen Doppelsulfatanteil durch 39 Reihen von 141 Fraktionen abgeschieden. Die Scheidung ergab gleichzeitig eine Probe von unreinem *Gadolinium* (At.-Gew. 156), die etwas Erbium, Samarium und Europium enthielt, sowie eine Probe *Samarium* vom At.-Gew. 149,8.

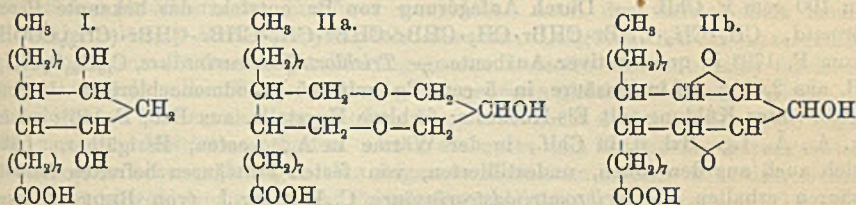
Die seltenen Erden wurden aus 25 Pfund Gadolinit extrahiert und durch 31 Reihen von 129 Fraktionen zerlegt. Der Gehalt des Minerals an Gadoliniterden war zu gering, um deren vollkommene Trennung zu ermöglichen. Die Versuche zeigen aber, daß die Gadoliniumerden durch Fällung als Stearate konz. und in ihre einzelnen Anteile zerlegt werden können. Auch für die *Trennung der Elemente der Ceriumgruppe* ist die Stearatmethode anwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1076–90. Juli. Madison. Wis. Chem. Lab. of the Univ. of Wisconsin.) ALEXANDER.

N. N. Godbole, *Reduktion des Silberchlorids*. Vf. erhielt nach dem Verf. von

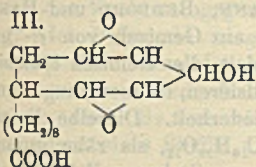
BOOTH (S. 266) nie metallisches Ag, sondern stets Oxyd. (Chem. News 104. 173. 6/10. [6/9.] Karachi, Indien. D. J. SIND College Lab.) FRANZ.

Organische Chemie.

S. Fokin, *Reaktion ungesättigter Säuren mit Formaldehyd*. Es wurde die Einw. von Formaldehyd (35—40% wss. Lsg.) auf Oleinsäure, Elaidinsäure und Undecylsäure untersucht. Auf je 100 g der S. kamen 100—200 ccm Formaldehydls. und die gleiche bis doppelte Menge konz. Schwefelsäure. Beim Zugeben der Säuren wird stark gekühlt und darauf das Gemisch bei Zimmertemp. einige Tage lang stehen gelassen. Wenn die Reaktionstemp. 50—60° nicht übersteigt, so finden keine Polymerisationen statt. — Bei der Einw. von Oleinsäure wurden drei



Prodd. erhalten: 1. *Verbindung*, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (I.?), F. 112—114°, wl. in Lg., l. in h. A. Ausbeute 10—15%. — $\text{Ba}(\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{O}_4)_2$. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{O}_4$. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{O}_4$. — *Acetyl-*



verbindung, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$. — 2. *Verbindung*, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_5$ (IIa., b.?), fl. Masse als Hauptprod.; l. in Lg. — 3. *Verbindung*, $(\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_5)_2$ (?). Dickfl. Masse, vermutlich polymere Verb. des vorigen; wl. in Lg.

Mit Elaidinsäure entstehen gleichfalls drei

Prodd.: 1. *Verbindung*, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$, F. 110—113°;

wl. in Lg., l. in h. A., Ausbeute 18%. — 2. *Ver-*

bindung, $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_5$, fl. Masse als Hauptprod. — 3. *Verbindung*, $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_5$, fl.; wl. in Lg. Mit Undecylsäure entsteht die *Verbindung*, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (III.?), wl. in Ä. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 809—19. 15/7. [4/5.] Nowotscherkask.) FRÖHLICH.

E. Erdmann, *Darstellung und Eigenschaften der α -Linolensäure aus Leinöl*. Da ROLLETT (Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 404; C. 1911. I. 638) seine Ansichten über die Linolensäure weiter zu verteidigen sucht, sieht sich Vf. veranlaßt, aus einer umfassenderen Unters. über die SS. des Leinöls nachfolgendes Ergebnis mitzuteilen. — Es ist dem Vf. gelungen, reine α -Linolensäure aus dem Leinöl zu isolieren. Das Trennungsverf., das ohne große Schwierigkeit zum Ziele führt, beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze der einzelnen Leinölsäuren in A.; am leichtesten l. ist das der α -Linolensäure, bedeutend schwerer das der *Linolensäure* und äußerst wl. das der *Ölsäure*. Außer durch fraktionierte Krystallisation der Zn-Salze aus A. und Abscheidung der reinen α -Linolensäure aus dem Zn-Salz, kann die freie S. auch durch Umkrystallisieren aus PAe. bei -80° als rein weißer Nd. erhalten werden. Die durch Verseifen von Leinöl mit alkoh. KOH und Zers. der Seife mit HCl erhaltenen Leinölsäuren werden zur Herst. der Zn-Salze am besten nicht destilliert, da sich Linolensäure nur unter außerordentlich geringem Druck völlig unzers. destillieren läßt, wohl aber durch Zusatz von PAe., Abkühlung auf -18° und Filtrieren unter Druck in einer Kühlkammer von den festen Fettsäuren

befreit. Aus den von den festen Fettsäuren befreiten SS. des Leinöls können 16 bis 18% α -Linolensäure isoliert werden, was in guter Übereinstimmung mit der durch direkte Bromierung der Leinölsäuren erhaltenen Ausbeute an Hexabromid steht, aus der früher (ERDMANN, BEDFORD, Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 77; C. 1910. II. 1804) auf einen Gehalt von 16,7% α -Linolensäure in den Leinölsäuren geschlossen wurde.

Die reine α -Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, stellt bei Zimmertemp. ein wasserhelles, ziemlich dünnflüssiges Öl dar; l. in 10 Tln. PAe., l. in A., sl. in Ä.; Jodzahl 269 bis 278 (ber. 273,8); d^{20}_4 0,9046; beim Aufbewahren findet wahrscheinlich Polymerisation und Oxydation statt, wobei die D. steigt und die Jodzahl fällt. $(C_{18}H_{29}O_2)_2Zn + \frac{1}{2}ZnO$: F. 72–73°; 0,8924 g l. in 100 cem k. A., 6,170 g l. in h. A. Das NH_4 -Salz ist auch in verd. A. ll. $(C_{18}H_{29}O_2)Cu + 2CuO$: wl. in h. 96% ig. A. (1,22 g in 100 cem). $Ba(C_{18}H_{29}O_2)_2$: 0,728 g l. in 100 cem k. A.; 1,77 g in 100 cem k. Chlf. — Durch Anlagerung von Br entsteht das bekannte *Hexabromid*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, vom F. 179° in quantitativer Ausbeute. — *Trichlortrijodstearinsäure*, $C_{18}H_{30}O_2Cl_3J_3$, B. aus 2,01 g α -Linolensäure in 5 cem Eg. mit 3,5 g Jodmonochlorid in 10 cem Chlf. unter Kühlung mit Eis-Kochsalz; farblose Krystalle, aus Bzl., F. 146°; wl. in k. A., Ä., Lg., Bzl. ll. in Chlf., in der Wärme in A., Aceton, Essigäther. Läßt sich auch aus den rohen, undestillierten, von festen Fettsäuren befreiten Leinölsäuren erhalten. — *Tribromtrijodstearinsäure*, $C_{18}H_{30}O_2Br_3J_3$ (von BEDFORD hergestellt), B. aus 60 g Leinölsäuren in der gleichen Menge Eg. mit 100 g Jodmonobromid, wobei die Temp. nicht über 10° steigen darf; aus Essigäther, F. 124–126°. Durch Schütteln mit Kalkwasser erhält man das Ca-Salz $(C_{18}H_{29}O_2Br_3J_3)_2Ca$. — Da zur Konstitutionsbest. der α -Linolensäure von ERDMANN, BEDFORD und RASPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1334; C. 1909. I. 1699) ein Gemisch von α - und β -Linolensäure, das nur etwa 23% α -Linolensäure enthielt (dies Gemisch läßt sich nicht durch die Zn-Salze, die offenbar zusammen krystallisieren, trennen), angewandt wurde, hat Vf. den Vers. mit reiner α -Linolensäure wiederholt. Dieselbe lieferte in Chlf. mit Ozon das *α -Linolensäureozonidperoxyd*, $C_{18}H_{30}O_{13}$, als zähe, gummiartige M.; dasselbe zers. sich mit k. W. bei mehrtägigem Stehen vollständig, im Gegensatz zu dem Gemisch der stereoisomeren Ozonidperoxyde; der geringe halb-feste Rückstand verpufft nicht mehr beim Erhitzen, ist l. in einer Mischung von 1 Vol. Essigäther + 2 Vol. Lg. und besteht also aus *Azelainsäurealdehyd* und *Malonsäurealdehyd*; aus der wss. Lsg. wurde nach der Oxydation an der Luft *Malonsäure* erhalten. Die früheren Schlußfolgerungen finden also durch dieses Verhalten ihre Bestätigung.

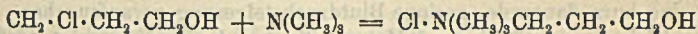
In einer Schlußbetrachtung geht Vf. auf die Erwiderung von ROLLETT (l. c.) ein und stellt die Hauptpunkte richtig. Aus derselben sei hier folgendes erwähnt: Es ist bei Leinölsäuren nicht zulässig, auf eine einmal gefundene Jodzahl Rechnungen zu begründen, wie sie auch von LEWKOWITSCH angestellt werden. Man wird gut tun, bei Unters. von Leinölsäuren für genaue Rechnungen künftig nur Wasserstoffzahlen zu benutzen. Ob β -Linolensäure im Leinöl vorkommt, ist sehr fraglich; daß sie bei der Entbromung des α -Linolensäurehexabromids das Hauptprod. bildet, ist jetzt völlig außer Frage. In den vom Vf. untersuchten Sorten *Leinöl* bildet die β -Linolensäure, $C_{18}H_{32}O_2$, stets den Hauptbestandteil, die α -Linolensäure einen prozentual weit geringeren, so charakteristisch sie auch für das Leinöl ist. Für ihre Menge gibt die Best. des Hexabromids den besten Anhalt; bei reiner α -Linolensäure gibt sie ein quantitatives Resultat, bei gemischter Leinölsäuren ein etwas zu niedriges infolge einer gewissen Löslichkeit des Hexabromids bei Ggw. anderer Fettsäuren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 179–197. 11/9. [28/7.] Halle. Univ.-Lab. für angew. Chemic.)

BUSCH.

A. Hantzsch, *Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz*. Vf. erklärt die von PICCARD (S. 281) unter dem gleichen Titel veröffentlichten Ansichten für unrichtig. Vf. hat gefunden, daß das Gesetz von BEER auch bei Ausschluß von Polymerie, also bei Vorhandensein von Isomerie ungültig sein kann. Offenbar ist in den von PICCARD berechneten Fällen das Massenwirkungsgesetz nicht unter den der Rechnung zugrunde liegenden einfachsten Annahmen gültig.

Während für die nur in der Ketoform existierenden Dialkylacetessigester das colorimetrische Verdünnungsgesetz in allen Medien gültig ist, variiert die Absorption des Acetessigesters in Hexanlsg. sehr stark mit der Konzentration. Da nun die Absorption des Acetessigesters mit zunehmender Verdünnung im Sinne der stärker absorbierenden Enolform verändert, also relativ stärker wird, so erscheint danach Acetessigester im Hexan als ein Ketoenolgleichgewicht, also ein Gleichgewicht nicht von Polymeren, sondern von Isomeren, das sich mit steigender Verdünnung auf die Seite der stärker absorbierenden Enolform verschiebt. Auch der unzweifelhaft monomolekular gelöste *p*-Dichlordioxyterephthalsäureester, $C_6Cl_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, zeigt Abweichungen vom BEERSchen Verdünnungsgesetz. Derselbe besteht in einer farblosen u. einer intensiv gelben Form. Beide Formen geben in gleichen Medien identische, in verschiedenen Medien aber verschiedene Lsgg. Vf. weist nach, daß alle diese Lsgg. nur monomere Moleküle enthalten. Auch die unter dem Einfluß der Lösungsmittel entstehenden Lösungs gleichgewichte folgen in sämtlichen Medien nicht dem Gesetz von BEER, obwohl Isomerie, nicht Polymerie, vorliegt (siehe die Kurven im Original). Dieselben Verhältnisse zeigt das *o*-Nitro-*p*-acettoluidid. Auch für die als chromoisomere u. valenzisomere Ammoniumsalze erwiesenen verschiedenfarbigen *Pyridin*-, *Chinolin*- und *Acridinsalze* ist das BEERSche Gesetz nicht gültig. Man kann also durch das Verdünnungsgesetz nicht entscheiden, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt. Ist Polymerie ausgeschlossen, so zeigt die Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes Chromisomerie an. Die von PICCARD als Polymeriegleichgewichte angesprochenen verschiedenfarbigen Modifikationen der einfachsten chinoiden Farbstoffe könnten auch als Isomeriegleichgewichte gedeutet werden. Die chemischen Veränderungen eines Stoffes durch Lösungsmittel, können vielleicht komplizierter sein, als man bisher angenommen hat. (LIEBIGs Ann. 384. 135—42. 26/9. [9/8.]) POSNER.

E. Berlin, *Homocholin und Neosin*. Um über die physiologische Wrkg. des Cholins Klarheit zu gewinnen, war es wünschenswert, das physiologische Verhalten des *Homocholins* zu studieren. Zur synthetischen Darstellung des *Homocholins* wurden molekulare Mengen Trimethylamin und Trimethylchlorhydrin in absol. alkoh. Lsg. im Bombenrohr auf 100° mehrere Stunden erhitzt und dabei das *p*-Homocholinchlorid erhalten:



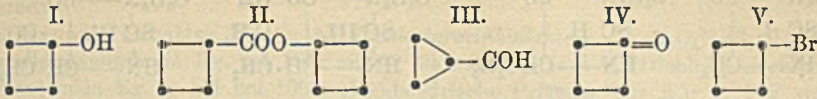
Das Aurat schm. bei 193—194°, das Platinat bei 237°. — Eine andere Darst. erfolgte durch erschöpfende Methylierung des β -Aminopropylalkohols. Dabei gelangt man durch fraktionierte Krystallisation der Quecksilberfällung zu zwei verschiedenen Homocholinen. Die zunächst erhaltene Hg-Verb. liefert ein Goldsalz mit F. (unscharf) bei 187—190°; das aus einer weiteren Krystallisation der Hg-Salze hergestellte Aurat schm. bei 163° (dem F. des WEISZ-PARTHEILSchen Salzes.) Dieses letzte Salz hatte als Hg-Verb. denselben F. (208°), wie das nach der ersten Synthese hergestellte Homocholinquecksilber, das, in das Aurat verwandelt, bei 193° schmolz. Möglicherweise entsteht bei der Darst. des PARTHEILSchen Homocholins das β -Homocholin. — Zur Entscheidung, ob in der Substanz ein β - oder ein γ -Homocholin vorliegt, unterwarf Vf. sein aus Trimethylamin und Trimethylenchlorhydrin hergestelltes Homocholin (I.), als auch die beiden im F. ihrer Aurate

differierenden Homocholine der Oxydation. Dabei erhielt Vf. aus I., dessen Aurat bei 193—194° schm., das β -Homobetain u. den gleichen Körper ergab bei derselben Behandlung das bei 187—190° schmelzende Homocholinaurat, das bei der Methylierung des β -Aminopropylalkohols aus der ersten Quecksilbersalzkrystallisation erhalten wurde; dagegen lieferte bei der Oxydation des bei 163° schmelzenden Goldsalzes aus dieser Herst. Betain. Demnach ist das bei 193—194° schmelzende das p-Homocholinaurat, das bei 163—164° schmelzende das β -Homocholinaurat. Neben dem p-Homocholin erhielt Vf. bei seinen Verss. noch den Äther des γ -Homocholins, $O < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ u. das Hexamethyltrimethyldiamin, $\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$. — Was die mögliche Identität des γ -Homocholins mit dem Neosin anlangt, so unterscheiden sich die entsprechenden Verbb. (das Au-, Pt-, Hg-Salz) derart, daß eine solche, trotz der gleichen empirischen Zus. nicht vorliegt. Die Ausbeute an Neosin bei der Darst. aus dem Krabbenextrakt nach ACKERMANN und KUTSCHER (näheres vgl. Original) war sehr schlecht (aus ca. 6 kg Extrakt wenige g), da dabei neben dem Neosinchlorid Cholin auftrat, das bei der Abtrennung der Base hartnäckig Widerstand leistete. — $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ONCl} \cdot \text{AuCl}_4$, aus verd. HCl rhombische Blättchen, F. 193°. — $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NOCl}]_3\text{PtCl}_4$, unl. in A., sl. in W. Aus verd. A. orange gefärbte Nadelchen in Büscheln gruppiert, schm. bei 237° (unkorr.) — $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ONCl} \cdot 6\text{HgCl}_2$, aus verd. HCl umkrystallisiert, schmilzt bei 208°. — Pikrat, F. 255°, dann Explosion; feine Nadelchen. — Die Oxydation der Homocholine erfolgte an den Sulfaten der Basen in schwefelsaurer Lsg. durch Ca- oder Bariumpermanganat bei mäßiger Wärme.

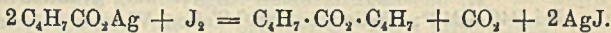
Als Nebenprodd. bei der Darst. des γ -Homocholins aus Trimethylamin u. Trimethylenchlorhydrin wurden gewonnen der γ -Homocholinäther u. das Hexamethyltrimethyldiamin. — Das Goldsalz des Äthers, $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{ON}_2(\text{AuCl}_4)_2$, schm. bei 230° unter Aufschäumen u. war bei 236° vollkommen zers.; swl. in h. W., Das Platinat, $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{ON}_2\text{Cl}_2 : \text{PtCl}_4$ schm. bei 253—254°. Daneben wurde das Platinat des Hexamethyltrimethyldiamin (F. 258—260°) erhalten; Zus. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Das Verhalten beider Verbb. gegen die Alkaloidreagenzien ist im Original in einer Tabelle zusammengestellt.

Was die physiologische Wrkg. des synthetisch dargestellten γ -Homocholins anlangt, so zeigten die Verss., daß intravenöse Injektion einer wss. Lsg. von 1 mg Homocholinchlorinchlorid bei der Katze (Urethannarkose) starke Blutdrucksenkung verursacht; bei Injektion von 2 mg neben Blutdrucksenkung starker Speichelfuß und Tränensekretion; bei der von 4 mg Atemstillstand; bei der von 10 mg Exitus durch Atemstillstand. Über Verss. am Frosch vgl. Original. Bei kleinen Gaben, sowohl beim Cholin wie beim Homocholin scheint beim Kaninchen der Blutdrucksenkung eine kurz dauernde, geringe Blutdrucksteigerung voranzugehen. Der Vergleich der Wrkkg. von Cholin und Homocholin (am Kaninchen) zeigt, daß die des Homocholins bedeutend stärker ist. 0,005 g Homocholinchlorid wirken im Gegensatz zur gleichen Menge Cholinchlorid schon auf die Atmung ein, auch das Herz wird stärker in Mitleidenschaft gezogen. Bei 0,1 g Homocholinchlorid schneller Tod durch Atem- und Herzstillstand, nach 0,1 g Cholinchlorid Erholung nach vorübergehendem Atemstillstand. — Das β -Homocholinchlorid wirkt gleich dem Chlorid des γ -Homocholins blutdrucksenkend. Bei höheren Dosen scheint die γ -Verb. stärker auf die Herzttätigkeit zu wirken, die β -Verb. mehr die Atmung zu beeinflussen. Der Homocholinäther wirkt so gut wie garnicht auf den Blutdruck. Hexamethyltrimethyldiaminchlorid verursacht erst in Gaben (an Kaninchen) von 0,005 g eine ganz geringe Wrkg., erst bei 0,02 g war eine Blutdrucksenkung deutlich sichtbar, ohne Wrkg. auf die Atmung. (Ztschr. f. Biologie 57. 1—74. 19/8. [3/6.] Marburg. Chem. Abt. des physiolog. Inst.)

N. Demjanow und M. Dojarenko, *Über zwei Darstellungsmethoden des Cyclobutanols und einige Umwandlungen bei seiner Isomerisation*. Reines Cyclobutanol (I.) stellten Vf. dar aus tetramethylencarbonsaurem Silber (40 g), das mit Jod und



Zusatz von Glasstücken fein gepulvert und auf dem Wasserbad erwärmt wird. Bei 80–90° beginnt eine stürmische Rk. unter Entw. von CO₂. Das Prod. wird im Vakuum abdestilliert, Ausbeute 10–14 g, besteht zur Hälfte aus Ester und Säure und wird zwecks Reinigung mit Sodalösung geschüttelt, wobei die Säure in Lsg. geht. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

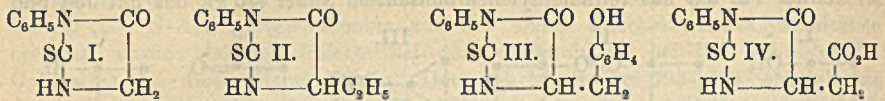


Der abgeschiedene *Tetramethylencarbonyl ester des Cyclobutanols*, C₆H₁₄O₂ (II.), siedet bei Kp.₇₆₀ 198,5–199°; D.¹⁵₁₅ 1,003, D.^{18,0}_{18,0} 1,0007, D.²³₂₃ 0,9980; n_D^{18,0} = 1,4551. Bei der Verseifung des Esters mit 25%iger Natronlauge bei 110–120° 5–6 Stdn. im Rohr wurde das *Cyclobutanol*, C₄H₈O (I.), erhalten; Kp.₇₃₃ 122,5–123°; D.¹⁵₁₅ 0,9226, D.^{18,0}_{18,0} 0,9206, D.²⁵₂₅ 0,9181; n_D^{18,0} = 1,4339.

Bei der Oxydation des Cyclobutanols mit HNO₃ (15 cem HNO₃, D. 1,36, u. 3 cem W.) unter Erwärmung entsteht *Bernsteinsäure*, C₄H₆O₄, F. 184–185°. — Cyclobutanol und sein Tetramethylencarbonyl ester wurden auch erhalten bei der Elektrolyse einer Lsg. von 28 g tetramethylencarbonsaurem Kalium in W. mit 5 g K₂CO₃ und 4 g KHCO₃. Das abgeschiedene Öl wird mit dem äth. Auszug der wss. Fl. vereinigt und fraktioniert: *Cyclobutanol*, Kp. 122–124°; *Tetramethylencarbonyl ester*, Kp. 196–197°; *Carbanilverbindung des Cyclobutanols*, C₄H₇O·CO·NH·C₆H₅, F. 110–111°; Nadeln aus A. — Bei der Oxydation des Cyclobutanols mit CrO₃ u. H₂SO₄ findet größtenteils Isomerisation zum dreigliedrigen Ringe statt; es entsteht hierbei: ein *Aldehyd* (III.), (*Semicarbazone*, C₆H₆ON₃, F. 126–127°), und in geringen Mengen *Cyclobutanon* (IV.?), Zers. 200°. — *Bromid*, C₄H₇Br (V.?), entsteht bei halbstündigem Erhitzen auf 70° von 1 Volumen Cyclobutanol u. 3 Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure; Kp.₇₄₃ 105–106°; D.¹⁵₁₅ 1,4155, D.^{18,5}_{18,5} 1,410, D.²⁰₂₀ 1,407, D.²³₂₃ 1,406; n_D¹⁰ = 1,476; farblose, bewegliche Fl. — Aus dem Bromid wurde nach GRIGNARD mit CO₂ eine *Säure* (?) erhalten, C₆H₈O₂, Kp.₇₄₀ 189–190°; Ausbeute 26%. D.¹⁵₁₅ 1,0178, D.¹⁰₁₀ 1,0148, D.²³₂₃ 1,0128; n_D¹⁵ = 1,4368, n_D²¹ = 1,4343. — Ca(C₆H₇O₂)₂·2H₂O, Tafeln aus W. — Ag·C₆H₇O₂. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 835–46. 15/7. Moskau. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Inst.)
FRÖHLICH.

Charles A. Brautlecht, *Über Hydantoine*. 1-Phenyl-2-thiohydantoine aus einigen α-Aminosäuren. (III. Mitteilung.) (II. vgl. WHEELER, BRAUTLECHT, S. 537.) Es wurde die Einw. von Phenylsenföl (Phenylisothiocyanat) auf folgende α-Aminosäuren untersucht: α-Aminobuttersäure, Valin, Phenylalanin, Tyrosin, Asparagin, Asparaginsäure u. Glutaminsäure. In Ggw. von Alkali entstehen leicht die Alkalisalze der betreffenden Thiohydantoinsäuren, welche bei der Behandlung mit HCl in die entsprechenden Thiohydantoine übergehen. Aus Cystin und α-Pyrrolidon-carbonsäure wurden keine krystallinischen Phenylthiohydantoine erhalten. — Diese 1-Phenyl-2-thiohydantoine sind gut krystallisiert, wl. in organischen Lösungsmitteln, sie werden durch warmes Alkali zu Alkalisalzen der Thiohydantoinsäuren hydrolysiert. Die geschwefelten Hydantoinsäuren sind im Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren ölig und erleiden schon bei gewöhnlicher Temp. eine innere Kondensation zu den Thiohydantoinen zurück. Diese werden entschweifelt durch wss. oder verd. alkoh.

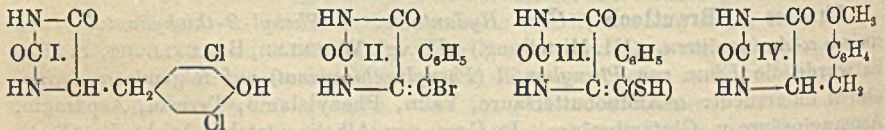
Lsgg. von AgNO_3 , HgCl_2 , durch PbO , HgO , HgBr_2 . Alle sind farblos mit Ausnahme des schwach strohgelben 1-Phenyl-2-thiohydantoin (I.) selbst.



Experimenteller Teil. Zur Darst. wurden die Aminosäuren, ihre HCl-Salze, ihre Ester oder die HCl-Salze ihrer Ester in W. gelöst, das die zur B. des K-Salzes nötige Menge KOH enthielt, dann wurde die theoretische Menge Phenylisothiocyanat und 95%ig. A. zugesetzt u. auf dem Sandbad erwärmt. — 1-Phenyl-2-thiohydantoin (I.); entsteht auch beim Erhitzen des Phenylthiohydantoin säureäthylesters (F. 85°) auf etwa 150°; Krystalle (aus h. Eg.); färbt sich gegen 220° grünlich und schmilzt unter Zersetzung bei 240–242°; löslich in 9000 Teilen W. von 25°, in 252 Teilen siedendem W. und in etwa 45 Teilen siedendem A.; l. in gesättigter Na_2CO_3 -Lsg. — 1-Phenyl-4-äthyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$ (II.); aus α -Amino-n-buttersäure; viereckige Platten (aus A.); F. 190–192°; wl. in heißem W. und verd. HCl. — 1-Phenyl-4-isopropyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{S}$; aus Valin; Nadeln (aus A.); F. 206 bis 208°. — 1-Phenyl-4-benzyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{S}$; aus Phenylalanin; Prismen (aus A.); F. 187°; ll. in Aceton, Bzl. und Eg., unl. in W. — 1-Phenyl-4-poxybenzyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (III.); aus Tyrosin; Prismen (aus 95%ig. A.); F. 214–216°; 100 g W. l. bei 25° 0,0789 g; l. in Eg. und Aceton. — 1-Phenyl-2-thiohydantoin-4-acetamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$; aus Asparagin; Prismen (aus A.); F. 234°; l. in Aceton, unl. in Ä.; l. in etwa 1550 Tln. W. — K-Salz der 1-Phenyl-2-thio-4-acetamidthiohydantoin säure, $\text{K}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$; Platten (aus A.); F. 154°; ll. in W., mäßig l. in A. Das Amid gibt mit KOH die 1-Phenyl-2-thiohydantoin-4-essigsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (IV.); Prismen (aus A.); F. 233–234° unter Aufschäumen; l. in etwa 1747 Tln. W. von 25°. — 1-Phenyl-2-thiohydantoin-4-propionsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$; aus salzsaurem Glutaminsäure; mkr. Nadelchen (aus A.); F. 169–170° unter schwachem Aufschäumen; l. in Ä., wl. in Bzl.; l. in etwa 556 Tln. W. von 25°. — Das K-Salz der Thiohydantoin säure bildet glänzende Platten. (Journ. of Biol. Chem. 10. 139 bis 146. Sept. [18/7.] SHEFFIELD Lab. Yale Univ.)

BLOCH.

Henry L. Wheeler, Charles Hoffman und Treat B. Johnson, Über Hydantoin: Synthese von 3,5-Dichlortyrosin (V. Mitteilung). (IV. vgl. JOHNSON, BRAUTLECHT, S. 1325.) Tyrosin reagiert nicht leicht mit Cl, dagegen liefert Tyrosinhydantoin bei der Chlorierung leicht das Hydantoin des 3,5-Dichlortyrosins (I.). Daß das Cl-Atom (wie auch J u. Br) in 3,5-Stellung in den Benzolkern eingetreten



ist, geht daraus hervor, daß das gleiche Dichlorhydantoin auch durch Reduktion von 3,5-Dichlorbenzalhydantoin erhalten wird. Die Chloratome sind aus dem Hydantoin durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. nicht zu entfernen, doch spaltet sich das Hydantoin dabei in 3,5-Dichlortyrosin, $(\text{HO})\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. — Benzalhydantoin wird von Jod nicht angegriffen, von Cl und Br aber in α -Chlor-, bzw. α -Brombenzalhydantoin (II.) übergeführt. α -Brombenzalhydantoin läßt sich leicht zu Benzalhydantoin reduzieren, das auch durch Reduktion von Benzalhydantoin mit Sn u. HCl entsteht. Merkwürdigerweise ließ sich Anisalhydantoin unter den gleichen

Bedingungen nicht reduzieren, dagegen gelingt die Reduktion mit HJ. Das Brom in Brombenzalhydantoin ist nicht leicht herauszubringen, z. B. nicht durch Kaliumacetat, Ag_2O , Na-Äthylat oder KOH, dagegen kann es durch SH ausgetauscht werden.

Experimenteller Teil. *3,5-Dichlortyrosinhydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ (I.); aus Tyrosinhydantoin in Eg. bei 100° mit Cl bis zur Lsg.; aus 3,5-Dichlor-p-oxybenzalhydantoin in Eg. u. HJ bei 100° ; rhomboedrische Prismen (aus A.); F. 202° unter Zers.; wl. in W.; gibt keine MILLONSCHE Rk.; gibt mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. *3,5-Dichlortyrosin*, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}_2$; rechteckige, prismatische Krystalle (aus h. W.) mit $2\text{H}_2\text{O}$, von welchen es einen Teil bei $75\text{--}80^\circ$, den Rest bei 110° verliert; F. 252° unter Zers.; l. in etwa 25 Tln. W.; swl. in A., Ä. und Bzl.; wird von konz. H_2SO_4 und HNO_3 unter Freiwerden von Cl zers.; wird aus verd. schwefelsaurer Lsg. durch Phosphorwolframsäure gefällt; gibt keine MILLONSCHE Rk. — Sulfat und Chlorid sind ll., Ag- und Cu-Salz wl. — $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}_2 \cdot \text{HCl}$; prismatische Krystalle; F. 260 bis 265° unter Zers. — α -Brombenzalhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (II.); aus Benzalhydantoin in Eg. u. Br; Platten (aus A.); F. 240° ; mäßig l. in W., ll. in Eg. u. Alkali; gibt mit HJ und Eg. Benzylhydantoin, mit KSH α -Mercaptobenzenzalhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (III.); gelbe Prismen (aus Essigester); F. 199° unter Zers.; ll. in A. u. Eg., l. in h. W. — α -Chlorbenzalhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$; aus Benzalhydantoin in Eg. und Cl; Platten (aus A.); F. 273° ; wl. in h. W. — *p*-Methoxybenzylhydantoin, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (IV.); aus Anisalhydantoin in Eg. mit HJ bei 100° ; gelbe, hexagonale Tafeln (aus W.); F. 174° ; l. in h. W. und A. — Aus Anisalhydantoin und NaOH entsteht *p*-Methoxyphenylbrenztraubensäure. (Journ. of Biol. Chem. 10. 147—58. September. [27/7.] Sheffield Lab. YALE Univ.)

BLOCH.

G. Bargellini und Leda Bini, *Untersuchungen über die Tetraoxybenzole*. (Vgl. S. 1530.) *Trimethyläther des Pyrogallols*. B. nach ULLMANN (LIEBIGS ANN. 327. 116) aus 25,2 g Pyrogallol in 70 ccm 40% ig. NaOH durch vorsichtigen Zusatz von 62 ccm Dimethylsulfat. Prismen (aus verd. A.), F. 47° . — *2,6-Dimethoxychinon*. B. aus 32 g Trimethyläther des Pyrogallols in 160 ccm A. durch 160 ccm HNO_3 , D. 1,2, nach GRAEBE u. HESS (LIEBIGS ANN. 340. 238) (Ausbeute 17 g) neben dem *Trimethyläther des 5-Nitropyrogallols* (WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 607). Gelbe Nadelchen, F. 250° . — *2,6-Dimethoxyhydrochinon*. B. beim Erhitzen von Dimethoxychinon in der 6—7-fachen Menge W. auf dem Wasserbade unter Durchleiten von SO_2 . Weiße Nadelchen, F. 158° , ll. in A. und Ä., l. in Alkalien unter Grünfärbung, in feuchtem Zustande an der Luft sich verändernd. — *1,2,3,5-Tetra-methoxybenzol*. B. nach WILL (l. c.) aus 15 g KOH in 150 ccm Methylalkohol, 15 g Dimethoxyhydrochinon und 40 g CH_3J , neben dem von WILL ebenfalls bereits beobachteten Oxytrimethoxybenzol, F. 146° , das nach GRAEBE und SUTER (LIEBIGS ANN. 340. 226) mit dem *Anziarol* von KILIANI (Arch. d. Pharm. 234. 444) identisch ist. Bei Ersatz der KOH durch die berechnete Menge Natriummethylat entstand statt des Tetramethoxybenzols anscheinend die von LAIRE u. TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2015) beschriebene *Verb.* F. 97° . — *Methyläther des 2,3,4,6-Tetraoxyacetophenons*. Bei vorsichtigem Zusatz einer Lsg. von 17 g Tetramethoxybenzol in 30 ccm trockenem CS_2 zu 20 g AlCl_3 -Pulver, 30 ccm trockenem CS_2 und 20 ccm Acetylchlorid entsteht ein Gemisch der Di-, Tri- und Tetramethyläther des 2,3,4,6-Tetraoxyacetophenons. Die Trennung dieser Verbb. geschah durch Ausäthern (Tetramethyläther) und Fällern der alkal. Lsg. (Di- und Trimethyläther) mit HCl und Behandeln der w. Benzollsgg. mit Lg., worin der Dimethyläther im Gegensatz zum Trimethyläther swl. ist. — *Dimethyläther*. Gelbes Krystallpulver (aus verd. A.), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$, F. $162\text{--}163^\circ$, l. in KOH u. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; HNO_3 färbt die schwefelsaure Lsg. rot. — *Acetylprod.*, weiße Krystallmasse (aus sd. W.), F. 110

bis 112°. — *Trimethyläther*, $C_{11}H_{14}O_3$, gelbliche Kryställchen (aus sd. W.), F. 105 bis 107°, ll. in Aceton, leichter l. in Lg., Bzl. u. Ä. als der Dimethylester, in W. dagegen weniger l., l. in NaOH und konz. H_2SO_4 . — *Acetylprod.*, $C_{13}H_{16}O_6$, weiße Nadelchen (aus sd. W.), F. 106°. — *Benzoylprod.*, gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 120—122°. — *Tetramethyläther*, $C_{12}H_{16}O_5$. Dieser Ä. wurde auch noch aus dem Gemisch von Di- u. Trimethyläther (4 g) mit KOH (1 g) und CH_3J (4 g) in methylalkoh. Lsg. (20 ccm) am Rückflußkühler gewonnen. Krystalle (aus verd. A. oder sd. W.), F. 43—45°, Kp. 310°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{16}O_5N_3$, weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 128—130°, am Licht gelb werdend. — *2',3',4',6'-Tetramethoxychalkon*, $C_{16}H_{20}O_8$. B. aus äquimolekularen Mengen von Tetramethoxyacetophenon (1,1 g), Benzaldehyd (0,5 g) und 2 ccm 50%ig. NaOH. Hellgelbe Nadelchen (aus verd. A.), bei 70° erweichend und bei 74—75° schm., ll. in Bzl. und Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit Rotfärbung. — *4,2',3',4',6'-Pentamethoxychalkon*, $C_{20}H_{22}O_9$. B. aus 2 g Tetramethoxyacetophenon und 1,37 g Anisaldehyd. Gelbe Nadelchen (aus verd. A.), F. 88—90° nach vorherigem Erweichen. (Gazz. chim. ital. 41. II. 8—20. 19/9. 1911. [17/11. 1910.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. v. Braun, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe (II)*. (Mit H. Deutsch und O. Kruber.) (1. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2837; C. 1910. II. 1808.) In der fettaromatischen Reihe stehen für den Aufbau eines Alkohols $X \cdot CH_2 \cdot OH$, bezw. einer Halogenverb. $X \cdot CH_2 \cdot Cl$ aus dem Alkohol $R \cdot OH$ der nächst niederen homologen Reihe, bezw. aus der entsprechenden Halogenverb. $X \cdot Cl$ drei Methoden zur Verfügung: 1. Kondensation mit KCN, Verseifung des Nitrils $X \cdot CN$ zur Säure $X \cdot CO_2H$, Esterifizierung zum Ester $X \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und Reduktion des Esters zum Alkohol $X \cdot CH_2 \cdot OH$ — nach BOUVEAULT. 2. Umwandlung mit Mg zu $X \cdot MgCl$ und Überführung in den Alkohol $X \cdot CH_2 \cdot OH$ durch Behandeln mit Trioxymethylen — nach GRIGNARD. 3. Reduktion des Nitrils $X \cdot CN$ zur Base $X \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und Umsetzung ihrer Benzoylverb. mit PCl_5 zum Chlorid $X \cdot CH_2 \cdot Cl$ — nach v. BRAUN. Bei den Halogenwasserstoffestern des Phenylpropylalkohols führen alle drei Methoden zum Ziel; die relativ beste Ausbeute an Phenylbutylalkohol liefert das GRIGNARDSche Verf. In den höheren Reihen versagt diese Methode infolge der zunehmenden synthetischen Wrkg. des Mg, und geben das BOUVEAULTSche und das v. BRAUNSche Verf. annähernd dieselbe Ausbeute an den gesuchten Verbb. Letztere Methode verdient als kürzere und bequemer anwendbare den Vorzug. Mit Hilfe der beiden Methoden hat sich der Aufbau bis zur Phenylheptanreihe durchführen lassen. — Auch das Benzylecyanid läßt sich nach dem v. BRAUNSchen Verf. in das Phenyläthylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2Cl$, überführen; jedoch ist die Ausbeute wenig befriedigend, da die Reduktion des Nitrils zum Amin nicht glatt verläuft.

I. Phenyläthylchlorid aus Benzylecyanid. Man reduziert Benzylecyanid mittels $Na + A$, verjagt nach dem Neutralisieren mit HCl oder H_2SO_4 den A., macht alkal. und benzoyliert nach SCHOTTEN-BAUMANN. Das Benzoylphenyläthylamin schm. man mit PCl_5 zusammen, destilliert im Vakuum und gewinnt aus dem Destillat nach der Zerstörung des Phosphoroxychlorids mittels W. und der des Benzonitrils mittels $A + HCl$ das β -Chloräthylbenzol durch Destillieren.

II. Phenylbutanreihe. Phenylpropylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot Cl$, läßt sich, wie früher gezeigt, mit rund 50% Ausbeute über das Nitril, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$, und Amin, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$, in Phenylbutylchlorid umwandeln. Mit etwas größerer Ausbeute gelingt aus dem Nitril nach der BOUVEAULTSchen Methode die Synthese des Alkohols $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$; ein noch günstigeres Resultat liefert die von Phenylpropylbromid ausgehende Darst. nach GRIGNARD. — γ -Phenylbuttersäureäthylester, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus γ -Phenylbuttersäure, welche durch Verseifen ihres

Nitrils mittels alkoh. KOH gewonnen wird, mittels A. und HCl. Öl, Kp_{10} 130 bis 131°. — δ -Phenylbutylalkohol, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$. Aus dem Ester in h. A. mittels Na oder beim Kochen von Trioxymethylen mit dem Reaktionsgemisch, das man aus γ -Phenylpropylbromid und Mg in Ä. erhält. Öl, Kp_{14} 140°; unl. in W., besitzt einen starken, wenig angenehmen Geruch. — Phenylurethan des Phenylbutylalkohols, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F. 51—52°. — δ -Phenylbutylbromid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot Br$. Aus dem Alkohol und rauchender HBr bei 100°. Kp_{12} 131—133°.

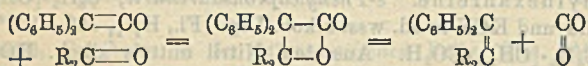
III. Phenylpentanreihe. Der ε -Phenylamylalkohol, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$, läßt sich aus Phenylbutylbromid, Mg und Trioxymethylen erhalten; die Ausbeute sinkt aber unter 50%; das Verf. besitzt kein praktisches Interesse. — Für die Gewinnung des obigen Alkohols geht man zweckmäßig von dem ε -Phenylamylchlorid aus. — ε -Phenylamylacetat, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen von Phenylamylchlorid mit Eg. und K-Acetat. Angenehm riechendes Öl, Kp_{13} 155°. — ε -Phenylamylalkohol, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$. Aus dem Acetat mittels sd. alkoh. KOH. Öl, Kp_{20} 155°; riecht nach Citronen.

IV. Phenylhexanreihe. ε -Phenylcapronsäurenitril, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CN$. Aus Phenylamyljodid und KCN in sd. wss.-alkoh. Lsg. Fl., Kp_{18} 160—164°. — ε -Phenylcapronsäure, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. Aus dem Nitril mittels alkoh. KOH. Schwach riechende Fl., Kp_{17} 180—190°. — $Ag \cdot C_{12}H_{15}O_2$. Weißer Nd. — Mit der S. ist vielleicht das von v. D. HEIDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2101; C. 1904. II. 104) beschriebene Reduktionsprod. aus Styryltrimethylencarbonsäure identisch. — Äthylester, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl, Kp_{13} 161—163°. — 6-Phenylhexylamin, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$. Aus dem Phenylcapronsäurenitril mittels Na + A. Kp_{16} 144—146°; unl. in W. — Pikrat, $C_{12}H_{18}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. F. 99—100°; ll. in W. und A. — $PtCl_2$ -Salz. F. 216—220° (Zers.); fast unl. in W. und A. — $AuCl_3$ -Salz. F. 71—72°; kaum l. in W. — Quaternäres Jodmethylat, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$. Krystalle aus W., F. 172°; wl. in k. W. — Benzoylverb., $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 51—61°. — 6-Phenylhexylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot Cl$. Bei der Dest. des aus dem Benzoylphenylhexylamin und PCl_5 erhaltenen Reaktionsprod. Angenehm riechende Fl., Kp_{15} 142—146°. — 6-Phenylhexyljodid, $C_{13}H_{17}J$. Aus dem Chlorid mittels NaJ. Kp_{15} 168—173°. — 6-Phenylhexylalkohol, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot OH$. Aus dem Phenylcapronsäureäthylester in der gleichen Weise wie beim Phenylbutylalkohol angeben. Schwach riechende Fl., Kp_{13} 160—161°. Gibt mit HCl das Phenylhexylchlorid. — Acetat, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Phenylhexylchlorid, Eg. und K-Acetat. Kp_{13} 166—168°. — 6-Phenylhexylbromid, $C_{12}H_{17}Br$. Aus dem Alkohol und rauchender HBr. Kp_{17} 160—161°.

V. Phenylheptanreihe. 6-Phenylönanthylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CN$. Aus Phenylhexyljodid und KCN in sd. wss.-alkoh. Lsg. Intensiv riechende Fl., Kp_{16} 173—178°. — 6-Phenylönanthylsäure, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. Aus dem Nitril mittels alkoh. KOH. Kp_{17} 205—210°. — $Ag \cdot C_{15}H_{17}O_2$. Weißer Nd. — Amid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH_2$. Entsteht bei der Darst. des Nitrils als Nebenprod. Blättchen aus Ä. + PAe., F. 89°. — Äthylester, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{16} 175—177°; riecht unangenehm. — 7-Phenylheptylalkohol, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot OH$. Aus dem Ester mittels Na + A. Rosenartig riechende Fl., Kp_{15} 170—172°. — Acetat, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Phenylheptylchlorid, K-Acetat und Eg. Kp_{34} 188 bis 190°; besitzt einen an Weinreben erinnernden Geruch. — 7-Phenylheptylamin, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot NH_2$. Aus dem Phenylönanthylsäurenitril mittels Na + A. Kp_{19} 159°, fast unl. in W. — Pikrat, $C_{13}H_{21}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. F. 120—122°; sll. in A., weniger l. in W. und Ä. — $PtCl_4$ -Salz. F. 210—213° (Zers.); kaum l. in W., swl. in A. — $AuCl_3$ -Salz. Hellgelbe Blättchen, F. 103°, swl. in W., sll. in A. — Quaternäres Jodmethylat, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$. Krystalle aus W., F. 164°. — Benzoylverb. Dickes Öl. — 7-Phenylheptylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot Cl$. Bei der Dest. des aus Ben-

zoylphenylheptylamin und PCl_5 erhaltenen Reaktionsprod. oder aus dem Phenylheptylalkohol und HCl . Schwach riechende Fl., Kp._{17} 159—164°. — 7-Phenylheptyljodid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{J}$. Kp._{17} 179—184°; gibt mit Trimethylamin das oben beschriebene quaternäre Jodid vom F. 164°. — Phenylheptylbromid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Br}$. Kp._{15} 170—175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2867—81. 21/10. [3/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Standinger und N. Kon, *Zur Kenntnis der Ketene*. (V. Abhandlung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 380. 278; C. 1911. I. 1824.) *Über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls*. Da das Additionsvermögen des Carbonyls bei den verschiedenen Verbb. sehr stark differiert, wurde versucht, die Abhängigkeit desselben von den benachbarten Substituenten festzustellen. Es wurden daher ungesättigte Verbb. von der Form $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CO}\cdot\text{R}$ mit *Diphenylketen* zur Rk. gebracht. Die Resultate waren nicht eindeutig, weil bei diesen Verbb. das Ketene nicht nur mit der Carbonylgruppe reagiert. Jetzt wurden einfach gebaute Körper wie *Benzophenon* und *Fluorenon* untersucht. Hier zeigten die Verss., daß die nach der Gleichung:



entstehende Kohlensäuremenge als Maß für die Anlagerung benutzt werden kann. Es wurde dann eine größere Anzahl von Carbonylverbb. in gleicher Weise untersucht, doch wurden in den meisten Fällen keine übereinstimmenden Konstanten erhalten. Die bei den einzelnen Carbonylverbb. beobachteten verschiedenen Anlagerungsgeschwindigkeiten lassen sich nur schwer auf einheitliche Gesichtspunkte zurückführen. Sterische Einflüsse scheinen keine Rolle zu spielen. Auch Änderungen des positiven oder negativen Zustandes, die zweifellos eine Rolle spielen, kann man vorläufig außer acht lassen u. die verschiedene Reaktionsfähigkeit bei den einzelnen Carbonylverbb. so auffassen, als ob sie nur durch einen verschiedenen ungesättigten Zustand des Carbonyls verursacht wären. Von diesem Gesichtspunkte aus muß man erwarten, daß die reaktionsfähigen Verbb., d. h. diejenigen mit ungesättigtem Carbonyl auch leicht Oxoniumsalze bilden.

Das Auftreten von Farbe bei organischen Verbb. ist an das Vorhandensein von gewissen ungesättigten Gruppen gebunden; es ist deshalb zu erwarten, daß mit der Steigerung des ungesättigten Zustandes einer chromophoren Gruppe sich auch die Farbe vertieft. Hiermit stehen die Beobachtungen dieser Arbeit im Einklang. Reaktionsfähigkeit und Farbigkeit der untersuchten Carbonylverbb. nimmt in folgender Reihe ab: Chinone — ungesättigte Ketone — Aldehyde — aromatische Ketone — Säurederivate. Der Einfluß aliphatischer Reste konnte infolge von Nebenrkk. nicht festgestellt werden. Bemerkenswert ist die hohe Reaktionsfähigkeit konjugierter Systeme. Als ganz besonders reaktionsfähig erwiesen sich Körper mit einem gekreuzten System von Doppelbindungen. Auch hier geht die Farbigkeit mit der Reaktionsfähigkeit Hand in Hand. Eine benachbarte Doppelbindung wirkt nur dann auf das Carbonyl, wenn sie in α -Stellung steht, nicht aber, wenn sie am selben C-Atom vorhanden ist. Bei dem Kohlendioxyd, den Isocyanaten u. Ketenen ist das Carbonyl vollständig reaktionslos. Im Vergleich mit den Chinenen sind die *Pyrone* sehr wenig reaktionsfähig. Der Heteroringschluß, der farbvermindernd wirkt, verringert also auch den ungesättigten Zustand des Carbonyls.

Auch auxochrome Gruppen erhöhen die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Die Einführung von Säureresten in die auxochromen Gruppen wirkt gleichzeitig reaktions- und farbvermindernd. Auch die Stellung der auxochromen Gruppen im Benzolkern wirkt in gleichem Sinne auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls wie auf die Farbigkeit. Die Vertiefung der Farbe bei Einführung von auxo-

chromen Gruppen läßt sich also darauf zurückführen, daß dadurch die chromophoren Gruppen ungesättigter werden. Die auxochrome Gruppe erhöht aber nur durch Vermittlung des Benzolkernes, nicht aber bei direkter Bindung mit dem Carbonyl dessen ungesättigten Zustand. Die Wrkg. von Auxochromen auf aromatische Körper beruht anscheinend darauf, daß die normalerweise gesättigten Äthylenbindungen des Benzolkernes ungesättigt werden. Ausführlicher lassen sich die sehr umfangreichen theoretischen Erörterungen im Referat nicht wiedergeben.

Spezieller Teil. *Formaldehyd* reagiert nur in der Hitze mit Diphenylketen, dann aber sehr lebhaft. Als Reaktionsprod. entstand eine *amorphe Verb. unbekannter Konstitution*. Farblos, unl. in allen Lösungsmitteln, F. 273—275° unter Zers. und Formaldehydentw. Auch *Acetaldehyd*, *Önanthol* und *Chloral* reagieren mit Diphenylketen. Chloral liefert *Trichlordiphenyläthylen*, $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, ein nicht kristallisierendes Öl, das durch Überführung in die bekannte Diphenylacrylsäure identifiziert wurde. Ferner wurde die Reaktionsgeschwindigkeit von *Phoron*, *Ketopentadiencarbonsäuredimethylester*, *Kohlensäuredimethylester* und *Tetramethylharnstoff* mit Diphenylketen bestimmt.

Benzaldehyd liefert mit Diphenylketen *Triphenyläthylen*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Farblose Krystalle aus PAe., F. 72°. Weiter wurden geprüft *p-Toluylaldehyd*, *p-Chlorbenzaldehyd*, *o-Methoxy-* und *m-Methoxybenzaldehyd*. Letzterer wird am bequemsten aus *m-Oxybenzaldehyd*, Natriummethylat und Methyljodid dargestellt. — *p-Methoxybenzaldehyd* liefert mit Diphenylketen *p-Methoxytriphenyläthylen*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Weiße Krystalle aus Essigester, F. 81—82°. — *Acetyl-p-oxybenzaldehyd* (am besten durch Vakuumdestillation gereinigt. Kp.₁₇ 152—153° reagiert ebenfalls mit Diphenylketen. — *p-Dimethylaminobenzaldehyd* liefert mit Diphenylketen *p-Dimethylaminotriphenyläthylen*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Gelbe oder gelbgrünliche Krystalle aus A. oder Lg., F. 126—127°. Oxydiert sich leicht. Farblos l. in SS.

Benzophenon liefert mit Diphenylketen *Tetraphenyläthylen*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Krystalle aus Eg., F. 220°. — *p-Methylbenzophenon* liefert analog *p-Methyltetraphenyläthylen*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22} = (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Krystalle aus Eg., F. 153°. Auch für *Dimethylbenzophenon*, *p-Chlorbenzophenon*, *p,p-Dichlorbenzophenon*, *p-Benzophenoncarbonsäuremethylester*, *Benzophenondicarbonsäuredimethylester*, *p-Phenylbenzophenon* (Darst. aus Diphenyl, Benzoylchlorid und AlCl_3 , F. 102—103°), *m-Nitrobenzophenon*, *o-Methoxybenzophenon* ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Aus Oxybenzophenon und Dimethylsulfat. Gelbliches Öl, Kp.₁₈ 196°. — *o-Oxybenzophenon* aus Methylsalicylsäurechlorid, Bzl. und AlCl_3 . — *Methylsalicylsäurechlorid* aus Methylsalicylsäure u. Thionylchlorid, Kp.₁₉ 133°), *m-Methoxybenzophenon* ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Aus *m-Oxybenzophenon* und Dimethylsulfat, Kp.₁₇ 201°. Farblose Krystalle aus PAe., F. 44°) und *p-Methoxybenzophenon* wurde die Reaktionsgeschwindigkeit mit Diphenylketen bestimmt. — *p,p-Dimethoxybenzophenon*. Aus Anissäurechlorid u. Anisol mit AlCl_3 , F. 144°. Liefert mit Diphenylketen *p,p-Dimethoxytetraphenyläthylen*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2 = (\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Farblose Nadeln aus Essigester, F. 159—160°. *o-Dimethylaminobenzophenon* konnte nicht dargestellt werden. Bei der Methylierung von *o-Aminobenzophenon* entstand nur *o-Monomethylaminobenzophenon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$, Krystalle aus PAe., F. 69°, Kp. 280 bis 290°. Dasselbe ließ sich nicht weiter methylieren u. reagiert auch nur schwierig mit Phenylisocyanat. — *m-Dimethylaminobenzophenon*. Aus *m-Aminobenzophenon* und Methyljodid. Krystalle aus PAe., F. 47°, Kp.₁₆ 216°. (*Jodmethylat*. Krystalle aus W., F. 165° unter Jodentw.) Reagiert mit Diphenylketen. — *p-Dimethylaminobenzophenon*. Aus Benzanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxchlorid, F. 89—90°. Liefert mit Diphenylketen *p-Dimethylaminotetraphenyläthylen*, $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Krystalle aus Essigester, F. 173°. Oxydiert sich leicht. — *p-Benzoylmethylaminobenzophenon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

Aus Dimethylaminobenzophenon und Benzoylchlorid bei 200°. Krystalle aus Essigester, F. 105,5°. Reagiert mit Diphenylketen. — *Michlers Keton* liefert mit Diphenylketen *Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen*, $C_{30}H_{24}N_2 = [(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot]_2C=C(C_6H_5)_2$. Gelbgrüne Krystalle aus Essigester, F. 211—212°. Oxydiert sich stark an der Luft.

Acetophenon reagiert mit Diphenylketen unter B. eines esterartigen Öles, das bei der Verseifung Diphenylessigsäure liefert. Daneben entsteht ein *polymeres Diphenylketen*, $(C_{14}H_{10}O)_x$. Krystalle aus Essigester, F. 188°. — Auch *p-Methoxyacetophenon* reagiert mit Diphenylketen. Die in der Literatur (KLINGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2694) als *p-Dimethylaminoacetophenon* beschriebene Verb. hat sich als *p-Monomethylaminoacetophenon*, $C_9H_{11}ON$, erwiesen. — *p-Dimethylaminoacetophenon*, $C_{10}H_{13}ON$, entsteht beim Kochen von Dimethylanilin, Essigsäureanhydrid und Chlorzink, Kp.₁₂ 108—110°. Weiße Krystalle aus PAe., F. 105,5°. Letztere Verb. sowie *Trichloracetophenon*, *Desoxybenzoin*, *1,1-Dichlordesoxybenzoin*, *Benzoinmethyläther* (Kp.₁₅ 188—189°, F. 49°), *Benzoylessigsäureäthylester* und *Benzoylacetone* wurden bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit mit Diphenylketen geprüft.

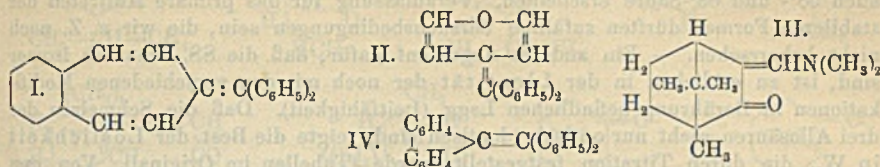
Benzoessäuremethylester und *Benzoylchlorid* reagieren kaum mit Diphenylketen. — *Benzoessäuredimethylamid* (nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Krystalle aus CS₂-PAe., F. 43°) und *Benzoessäurediphenylamid* reagieren langsam mit Diphenylketen. — *Benzoylcyamid* (Kp.₁₀ 99°) liefert mit Diphenylketen *Triphenylacrylsäurenitril*, $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5) \cdot C \equiv N$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 162 bis 163°. Außerdem wurden untersucht: *Anissäuremethylester*, *Anissäuredimethylamid* (nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode dargestellt, Kp.₁₀ 170—171,5°. Farblose Krystalle aus CS₂ + PAe., F. 42°), *Anissäurechlorid*, *Dimethylaminobenzoessäuremethylester*, *Dimethylaminobenzoessäuredimethylamid* (aus Dimethylaminobenzoylchlorid u. Dimethylamin in Bzl. Gelbliche Schuppen aus CS₂ + PAe., F. 94—95°), *Dimethylaminobenzoylchlorid*. Aus der S. mit Oxalylchlorid, F. 141°), *Zimtsäuremethylester*, *Zimtsäuredimethylamid* (aus Zimtsäurechlorid und Dimethylamin in Ä. mit KOH; Nadeln aus W., F. 103°), *Zimtsäurediphenylamid*, *Zimtsäurechlorid* und *Zimtsäurecyanid*.

Dibenzalacetone, *p-Dichloridibenzalacetone* und *Dianisalacetone* reagieren lebhaft mit Diphenylketen. — *Tetramethyldiaminodibenzalacetone* (aus Dimethylaminobenzaldehyd und Aceton) liefert mit Diphenylketen γ -*Diphenylmethylene- α,ϵ -tetramethyldiaminodiphenylpentadien*, $C_{34}H_{34}N_2 = [(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH=CH \cdot]_2C=C(C_6H_5)_2$, gelbbraune Krystalle aus Essigester, F. 169—170°. Empfindlich gegen Sauerstoff. Außerdem wurden *Benzalacetophenon*, *Methoxybenzalacetophenon*, *Dimethylaminobenzalacetophenon*, *Benzalmethoxyacetophenon* (aus Benzaldehyd und Methoxyacetophenon. Krystalle aus Essigester, F. 105—106°) und *Benzaldimethylaminoacetophenon* (aus Dimethylaminoacetophenon und Benzaldehyd; gelbe Nadeln aus Essigester, F. 166°) untersucht.

Aus Acetophenon u. Acetaldehyd mit KOH in Methylalkohol entsteht *Benzoylisopropylalkohol*, $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 150 bis 152°. Liefert mit Chlorzink beim Erhitzen *Äthylidenacetophenon*, $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Gelbliches Öl von stechendem Geruch; Kp.₁₁ 114—115°. Letztere Verb. sowie *Trichloräthylidenacetophenon*, *Methoxybenzoylphenylacetylen* (F. 90—91°), *Zimtaldehyd*, *Benzalacetone* u. *Dimethylaminobenzalacetone* (F. 134°, nicht 234°) wurden gegen Diphenylketen geprüft. — *Benzocycloheptadienon* liefert mit Diphenylketen *Benzhydrylidenbenzocycloheptadien*, $C_{24}H_{18}$ (I.). Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 92°. Oxydiert sich an der Luft. — *Dimethylbenzocycloheptadienon* liefert mit Diphenylketen *Benzhydrylidendimethylbenzocycloheptadien*, $C_{28}H_{22}$. Fast farblose Krystalle aus Aceton + A., F. 128,5—129°. — *Diphenylbenzocycloheptadienon* liefert mit Diphenylketen *Benzhydrylidendiphenylbenzocycloheptadien*, $C_{30}H_{26}$. Weiße Würfel aus Aceton, F. 181—182°.

Pyron liefert mit Diphenylketen γ -*Benzhydrylidenpyron* (im Original steht irr-

tümlich: γ -Benzhydrylidenpentamethylenoxyd; Privatmitteilung des Vfs.), $C_{18}H_{14}O$ (II). Gelbe Krystalle aus A., F. 86° , Kp.₁₅ $118-119^\circ$. Zeigt nur schwach basische Eigenschaften. Liefert in Bzl. mit HCl anscheinend ein leicht zerfallendes Chlorhydrat. Außer den genannten Verbb. wurden noch *Dimethylpyron* und *Xanthon* untersucht.



Campher, *Dimethylaminomethylenecampher* (III.) (aus *Oxymethylenecampher* und *Dimethylamin*, Kp.₁₂ $159-162^\circ$; weiße Schuppen aus PAe., F. $63-64^\circ$), *Methoxymethylenecampher* (Kp.₁₀ 127° , F. 39° aus PAe.), *Chlormethylenecampher* (Kp.₁₀ 106°) u. *Benzylidenecampher* (F. 78°) wurden ebenfalls gegen *Diphenylketen* geprüft. — *Fluorenon* (F. 84° aus *Methylalkohol*) liefert mit *Diphenylketen* *Diphenyldiphenyläthylen* (IV.). Weiße Nadeln aus Bzl., F. 228° unter Gelbfärbung. Schließlich wurden noch *Dibenzylketen*, *Anthrachinon* und *1-Dimethylaminoanthrachinon* (F. 180° mit *Toluol*) auf ihr Verhalten gegen *Diphenylketen* untersucht. Da sich im *Dimethylaminoanthrachinon* das *Carbonyl* als auffallend wenig ungesättigt erwies, wurden weitere *Anthrachinonderivate* nicht geprüft. (LIEBIGS Ann. 384. 38—135. 26/9. [26/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Julius Meyer, *Zur Kenntnis der Isomerie der drei Allozimtsäuren*. Die BILLMANNsche Annahme der Trimorphie der Allozimtsäuren scheint durch STOBES Unterss. (S. 1191) nicht in Frage gestellt zu sein. — Vf. reinigte das für seine Verss. verwendete Material durch Umkrystallisieren aus h. W.; die so gewonnenen SS. wurden über H_2SO_4 getrocknet; sie schmolzen alsdann scharf bei 68° , 58° , bezw. 42° . Bei häufigerem Umschmelzen der SS. scheint eine geringe Zers. einzutreten, denn die Farbe wird etwas gelblich. Daß man durch Impfen der unterkühlten Schmelzen jede der drei Modifikationen erhalten kann (BILLMANN) wurde in weitestem Umfange bestätigt. Die Darst. der drei Allosäuren gelingt ebenso leicht, wenn man die übersättigten wss. Lsgg. mit geringen Mengen der gewünschten Modifikation versetzt; bei diesem Impfen ist natürlich auf die Temp. der wss. Lösung Rücksicht zu nehmen. Auf diese Weise erhält man die SS. in sehr reinen Krystallen. — Läßt man in einem Röhrchen Allosäureschmelze zu 42° - oder 58° -Säure erstarren, so kann man nach Infektion der Oberfläche mit 58° - oder 68° -Säure die Geschwindigkeit der fortschreitenden Umwandlung messend verfolgen. Es ergab sich, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit $42^\circ \rightarrow 68^\circ$ am größten ist; dann folgt $42^\circ \rightarrow 58^\circ$ u. $58^\circ \rightarrow 68^\circ$. Auch die Krystallisationsgeschwindigkeiten der unterkühlten Schmelzen lassen sich leicht miteinander vergleichen; am größten ist die der Schmelze $\rightarrow 68^\circ$, dann der Schmelze $\rightarrow 58^\circ$ und $\rightarrow 42^\circ$. — Die Umwandlungswärmen der drei SS. sind so klein, daß sie nicht genügend genau gemessen werden konnten (W. A. РОТН).

Die von STOBBE beobachtete Tatsache, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit ohne Infektion in der Nähe des F. der 42° - und 58° -Säure unendlich klein, bei -180° aber sehr groß ist, entspricht vollkommen unseren Kenntnissen über die Rk.-Geschwindigkeit in derartigen heterogenen Systemen. Es sind diese Verhältnisse im Einklang mit den übrigen Beobachtungen über die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Modifikationen. — Der Ansicht von STOBBE, daß die Schmelz-

flüsse der Säuren nicht stets identisch sind, kann sich Vf. nicht anschließen; die Schmelzen der 42°- und 58°-Säure lieferten im Eiskochsalzgemisch nicht nur 42°-Säure und gelegentlich 58°-Säure, sondern häufig direkt 68°-Säure. Auch aus Schmelzen der 68°-Säure wurden alle drei SS. erhalten. Die Schmelzen der drei SS. erstarren in erster Linie zur 42°-Säure, wie es die Regel verlangt, doch können auch 58°- und 68°-Säure erscheinen. Veranlassung für das primäre Auftreten der stabileren Formen dürften zufällige Versuchsbedingungen sein, die wir z. Z. noch nicht beherrschen. — Ein anderes Argument dafür, daß die SS. chemisch isomer sind, ist zu erblicken in der Identität der noch mit den verschiedenen Modifikationen in Berührung befindlichen Lsgg. (Leitfähigkeit). Daß die Schmelzen der drei Allosäuren nicht nur optisch identisch sind, zeigte die Best. der Löslichkeit in W., die durch Titration festgestellt wurde (Tabellen im Original). Von den geschm. Allosäuren lösen sich bei 18° ca. 13,6, bei 75° ca. 27,7 g im l. — Löslichkeit der festen SS. bei 18, bzw. 35°: 68°-Säure 6,88, bzw. 11,14 g im l; 58°-Säure 7,62, bzw. 12,39 im l; 42°-Säure 8,95, bzw. 14,61. — Aus einer Kurventafel (im Original) ist ersichtlich, daß die Löslichkeit der labilen Allozimtsäuremodifikationen stets größer ist als die der stabilen (wie bei polymorphen Modifikationen). Die Annahme einer chemischen Isomerie zwischen 68°-Säure einerseits und 58°- und 48°-Säure andererseits ist demnach bisher noch nicht genügend experimentell begründet. Wahrscheinlich liegen drei polymere Modifikationen der cis-Zimtsäure vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2966—70. 21/10. [7/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

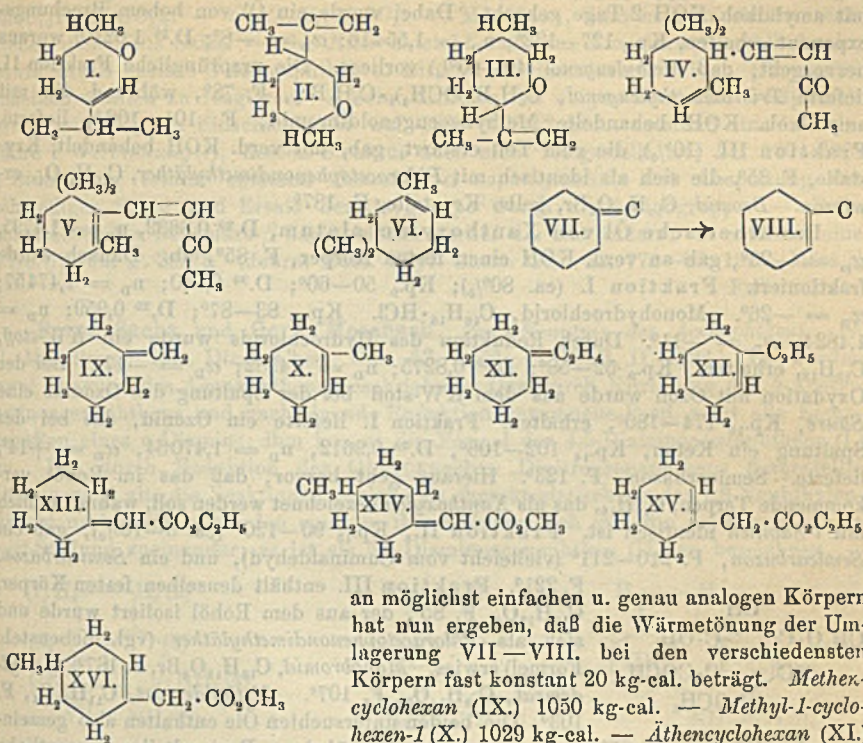
W. A. Both, *Zur Thermochemie organischer Körper*. Vf. hat vorläufig indirekte Messungen von *Reaktions- und Umlagerungswärmen organischer Körper* mit Hilfe der calorimetrischen Bombe ausgeführt. Er benutzt zur Erreichung einer vollständigen Verbrennung des Dampfes bei Körpern von nicht sehr starker Tension mit Erfolg kleine Glashülsen, die mit kleinen Gelatineklappen verschlossen werden und einen Docht aus Baumwolle, Kollodium oder Asbest. Das früher (LIEBIGS Ann. 373. 285; C. 1910. I. 1716) erwähnte unerklärliche Ansteigen der Verbrennungswärme beim Styrol erklärt sich aus der Unvollständigkeit der Verbrennung bei Ggw. merklicher Dampfmengen, die beim Styrol anscheinend durch langsame Polymerisation allmählich abnehmen. Das Resultat der bisherigen Arbeiten ist folgendes: Was früher für Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen gefunden ist, gilt auch für doppelt gebundene Kohlenstoff- und Sauerstoffatome. Sind die Doppelbindungen in einem ungesättigten Keton oder Aldehyd konjugiert, so ist der Energieinhalt (Labilität oder Verbrennungswärme) kleiner, als derjenige der isomeren Verb., bei welcher die Doppelbindungen weiter auseinander liegen. Es wurden folgende *molekulare Verbrennungswärmen* (mechanisches Wärmeäquivalent = 4,189 gesetzt) bei konstantem Volumen in Kilogramm-Calorien gefunden.

Hydroaromatische Ketone, $C_{10}H_{16}O$. *Carvenon* (I.) 1407 kg-cal. — *Dihydrocarvon* (II.) 1414 kg-cal. — *Isopulegon* (III.) 1416 kg-cal. — Aliphatische Ketone, $C_8H_{10}O$. *Mesityloxyd*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH = C(CH_3)_2$, 847 kg-cal. — *Äthylallylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$, 857 kg-cal. — *Allylacetone*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$, 856,5 kg-cal.

ψ-Ionon, $(CH_3)_2C = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 - C(CH_3) = CH - CH = CH - CO - CH_3$, 1851 kg-cal. — *α- u. β-Ionon* (IV. u. V.). Im Mittel 1837 kg-cal. — *Geraniolen*, $(CH_3)_2C = CH - CH_2 - CH = C(CH_3)_2$, 1353 kg-cal. — *Cyclogeraniolen* (VI.) 1335 kg-cal. Der Ringschluß bewirkt also eine Abnahme des Energiegehalts. Ob die Abnahme von ca. 15 kg-cal. für den Schluß zum Sechsring ungefähr konstant ist, läßt sich noch nicht sagen.

Es ist schon früher berichtet worden, daß der Umwandlung einer semi-

cyklischen Doppelbindung in eine endocyclische stets eine ziemlich konstante Energieabnahme von etwa 26 kg-cal. entspricht. Durch Nachprüfung dieser Frage



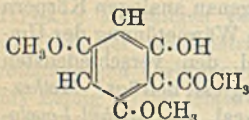
an möglichst einfachen u. genau analogen Körpern hat nun ergeben, daß die Wärmetönung der Umlagerung VII—VIII. bei den verschiedensten Körpern fast konstant 20 kg-cal. beträgt. *Methencyclohexan* (IX.) 1050 kg-cal. — *Methyl-1-cyclohexen-1* (X.) 1029 kg-cal. — *Äthencyclohexan* (XI.) 1197 kg-cal. — *Äthyl-1-cyclohexen-1* (XII.) 1177 kg-cal. Außerdem wurden noch folgende komplizierteren Verbb. verbrannt. Auch hier ergibt sich anscheinend eine Bestätigung des angegebenen Befundes. *Cyclohexylidenessigsäureäthylester* (XIII.) 1367 kg-cal. — *Methyl-4-cyclohexylidenessigsäuremethylester-1* (XIV.) 1374 kg-cal. — *Cyclohexen-1-yllessigsäureäthylester-1* (XV.) 1360 kg-cal. — *Methyl-4-cyclohexen-1-yllessigsäuremethylester-1* (XVI.) 1362 kg-cal. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 789—95. 15/9. Greifswald. Chem. Inst. der Univ. Phys.-chem. Abt. Vortrag gehalten auf der XVII. Hauptversammlung der Deutschen BUNSEN-Ges. f. angewandte Ch. 27/5. in Kiel.)

POSNER.

F. W. Semmler und E. Schoßberger, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Zusammensetzung des ätherischen Öles von Xanthoxylum aubertia Cordemoy [Erodia aubertia Cordemoy] und Xanthoxylum alatum Roxb.)* Zur Unters. des ätherischen Öles von Xanthoxylum aubertia (vgl. SCHIMMEL & Co. Ber., April 1907. 112; C. 1907. I. 1741) wurden einzelne Fraktionen untersucht. Fraktion I., Kp_{10} 70—80° (2—3%), zeigte über Na destilliert das Verhalten eines aliphatischen Terpens; D_{20}^{20} 0,8248; n_D^{20} = 1,49775; α_D = +30°. Das Öl polymerisiert sehr leicht und zeigt dann Kp_{10} 140—150°; D_{20}^{20} 0,8248; n_D = 1,47751. Fraktion II., Kp_{10} 115—130° (80—90%); D_{20}^{20} 0,9781; n_D = 1,52030; α_D = -21°. Bei der Oxydation mit verd. k. $KMnO_4$ -Lsg. wird ein Öl erhalten, Kp_9 119—123° (über Na destilliert); D_{20}^{20} 0,8781; n_D = 1,49900; α_D = -58°, das ein monocyclisches Sesquiterpen, *Eroden*, darstellt. In der alkal. Lauge wurde *Veratrumsäure*,

$C_9H_{10}O_4$, nachgewiesen, F. 180–181°. Da diese S. durch Oxydation von Methyl-eugenol oder Methylisoeugenol entstanden sein konnte, so wurde die Fraktion II. mit amylalkoh. KOH 2 Tage gekocht. Dabei wurde ein Öl von hohem Brechungs-exponent erhalten, Kp_8 127–132°; $n_D = 1,55416$; $\alpha_D = -8^\circ$; D^{20} 1,0210, woraus hervorgeht, daß *Methyleugenol* (40–60%) vorliegt. Die ursprüngliche Fraktion II. lieferte *Tribrommethyleugenol*, $C_9H_7Br(OCH_3)_2 \cdot C_3H_5Br_2$, F. 78°, während die mit amylalkoh. KOH behandelte Methylisoeugenoldibromid, F. 101–102°, lieferte. Fraktion III. (10%), die zum Teil erstarrt, gab, mit verd. KOH behandelt, Krystalle, F. 85°, die sich als identisch mit *Phloracetophenondimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_4$, erwiesen. *Bromid*, $C_{10}H_{11}O_4Br$, gelbe Krystalle, F. 187°.

Das ätherische Öl von *Xanthoxylum alatum*, D^{20} 0,8632, $n_D = 1,4795$, $\alpha_D = -23^\circ$, gab an verd. KOH einen festen Körper, F. 85°, ab. Danach wurde fraktioniert. Fraktion I. (ca. 80%); Kp_9 50–60°; D^{20} 0,840; $n_D = 1,47457$; $\alpha_D = -26^\circ$. Monohydrochlorid, $C_{10}H_{10} \cdot HCl$. Kp_{10} 83–87°; D^{20} 0,959; $n_D = 1,4824$; $\alpha_D = -11^\circ$. Durch Reduktion des Hydrochlorids wurde ein *KW-stoff*, $C_{10}H_{13}$, erhalten. Kp_9 52–58°; D^{20} 0,8275; $n_D = 1,4582$; $\alpha_D = -17^\circ$. Bei der Oxydation mit Ozon wurde aus dem KW-stoff bei der Spaltung des Ozonids eine *Säure*, Kp_{10} 174–180°, erhalten. Fraktion I. lieferte ein Ozonid, das bei der Spaltung ein Keton, Kp_{14} 102–106°, D^{20} 0,9612, $n_D = 1,47064$, $\alpha_D = +14^\circ$, lieferte. Semicarbazon, F. 123°. Hieraus geht hervor, daß das im Rohöl vorkommende Terpen, $C_{10}H_{16}$, das als *Xanthoxylen* bezeichnet werden soll, wahrscheinlich mit *l-Sabinen* identisch ist. Fraktion II., Kp_{15} 90–120° (ca. 5–10%), gab ein *Semicarbazon*, F. 210–211° (vielleicht vom Cuminaldehyd), und ein *Semicarbazon*,

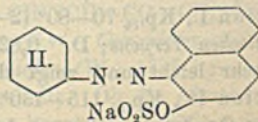
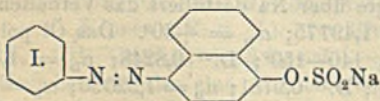


F. 221°. Fraktion III. enthält denselben festen Körper, $C_{10}H_{12}O_4$, F. 85°, der aus dem Rohöl isoliert wurde und sich als *Phloracetophenondimethyläther* (vgl. nebensteh. Formel) erwies. *Monobromid*, $C_{10}H_{11}O_4Br$, F. 187°. *Acetyl-derivat*, $C_{12}H_{14}O_5$, F. 107°. *Methylderivat*, $C_{11}H_{14}O_4$, F. 103°. Die beiden untersuchten Öle enthalten also gemeinsam den Körper, F. 85°, zeigen aber in den übrigen Bestandteilen wesentliche Unterschiede. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2885–90. 21/10. [Juli.] Breslau. Lab. d. Techn. Hochsch.)

ALEFELD.

N. Woroshzow, *Über Bisulfitverbindungen der Oxyazofarbstoffe*. Vorläufige Mitteilung. Entgegen älteren Anschauungen konstatiert Vf., daß die Einw. von Natriumbisulfit auf Oxyazofarbstoffe nicht auf Anlagerung an die Doppelbindung in der Azogruppe, sondern auf Esterbildung mit der Oxygruppe im Kern beruht. Die entsprechenden Acetyl-derivate, sowie Aminoazofarbstoffe, geben unter Elimination der Acetylgruppe und Aminogruppe gleichfalls den schwefligsauren Ester.

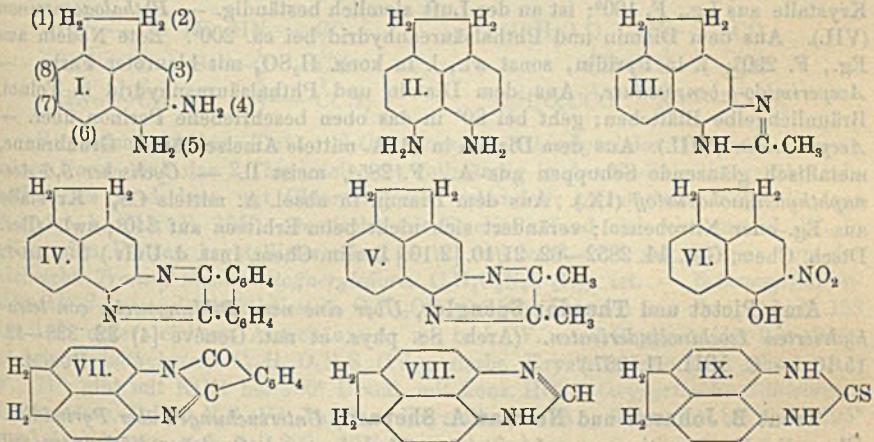
10 g Benzolazo- α -naphthol wurden in 50 ccm A. gelöst u. langsam mit 40 ccm Bisulfitlg. (36° Bé.) in der Wärme versetzt; darauf wird 200 ccm W. zugegeben und noch einige Zeit erwärmt. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Abkühlen das *Natriumsalz des schwefligsauren Esters des Benzolazo- α -naphthols*, $C_{16}H_{11}N_2SO_3Na$ (I), dunkelgelbe Krystalle; wird von Alkalien leicht zersetzt. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_3)_2$. —



Mit Kupfer, Zinn, Eisen, Quecksilber entstehen gleichfalls Salze. — Derselbe *Ester* entsteht auch aus Benzolazo- α -naphthylamin, sowie aus Benzolazo- α -acetylnaphthol

und Bisulfit. Aus Benzolazo- β -naphthol und Bisulfit entsteht das Natriumsalz des Schwefligsauren Esters des Benzolazo- β -naphthols, $C_{16}H_{11}N_2SO_3Na$ (II). — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_3)_2$. — $Cu(C_{16}H_{11}N_2SO_3)$. — Mit Eisen, Zinn und Quecksilber entstehen gleichfalls Salze. — Der Ester entsteht auch aus Benzolazo- β -naphthylamin, sowie aus Benzolazo- β -acetylnaphthol u. Bisulfit. — Benzolazoresorcin u. Chrysoidin scheinen ähnlich zu reagieren. — Beim Erhitzen des obigen Benzolazo- α -naphthol-esters mit NH_3 im Einschmelzrohr auf $180-200^\circ$ 12 Stdn. entstand eine in Salzsäure l. Verbindung (?), dessen Struktur noch nicht festgestellt ist; bei $130-140^\circ$ 4 Stdn. lang erhitzt entstand Benzolazo- α -naphthylamin, also Abspaltung der schwefligen Säure und Ersatz der Oxygruppe durch die Aminogruppe. — Beim entsprechenden Benzolazo- β -naphthol-ester verlief die Rk. anders: es entstand eine Verb. (?) vom F. 253° ?. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 771—86. 15/7. [März.])
FRÖHLICH.

Franz Sachs und Gerh. Mosebach, Zur Kenntnis des Acenaphthens. II. (1. Mitteilung: Ber. Dtsch Chem. Ges. 43. 2473; C. 1910. II. 1223.) Es werden zwei Diamine des Acenaphthens beschrieben. Das durch Nitrierung des 5-Acetylaminoacenaphthens und nachfolgende Reduktion gewonnene Prod. zeigt alle Eigenschaften eines o-Diamins; ihm kommt die Formel des 4,5-Diaminoacenaphthens (I.) zu. Das durch Reduktion des QUINCKESchen Dinitroacenaphthens dargestellte Diamin zeigt alle die Reaktionen, welche als charakteristisch für das 1,8-Naphthylendiamin nachgewiesen worden sind; in ihm befinden sich also die Aminogruppen in peri-Stellung zueinander; es ist als 5,6-Diaminoacenaphthen (II.) zu bezeichnen.



5-Nitroacenaphthen, $C_{12}H_9 \cdot NO_2$. Aus 100 g Acenaphthen in 800 g Eg. mittels 100 ccm konz. HNO_3 bei 10° . In konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l. — 5-Aminoacenaphthen, $C_{12}H_9 \cdot NH_2$. Aus der Nitroverb. in verd. A. mittels Natriumhydrosulfit. Wird aus sd. I.g. (Kp. 90°) umkrystallisiert. — Acenaphthenazo- β -naphthol, $C_{12}H_9N$: $N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Schwarzrote Nadeln; F. ca. 186° , l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelblauer Farbe, die beim Erwärmen in blaurot umschlägt; kaum l. in A., etwas löslicher in Bzl. und Xylol. — 5-Acetylaminoacenaphthen, $C_{12}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Amin mittels Acetylchlorid. Krystalle aus Eg. + wenig W., F. 192° . Die Lsgg. in A. u. in Eg. fluoreszieren dunkelblau. — 4-Nitro-5-acetylaminoacenaphthen, $C_{12}H_8(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Acetylverb. in Eg. mittels konz. HNO_3 . Gelbe Nadeln aus Eg., F. 253° , meist wl., l. in konz. H_2SO_4 mit grünbrauner Farbe. — Anhydroacetyl-4,5-diaminoacenaphthen (III.). Die freie Base ist bisher nicht erhalten worden.

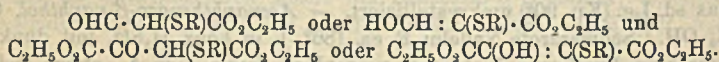
Ihr *HCl-Salz*, $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$, entsteht, wenn man das Nitroacetylaminoderivat in sd., verd. A. mit Na-Hydrosulfit reduziert und das Reaktionsprod. mit konz. HCl behandelt; Krystalle mit schwach rötlichem Schimmer. — $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$. F. 320°; swl. in W. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$. Gelb. — *4-Nitro-5-aminoacenaphthen*, $C_{12}H_8(NO_2) \cdot NH_2$. Beim Kochen des Nitroacetylaminoderivats mit alkoh. HCl. Rote Prismen mit grünem Glanz aus A., F. 222—224°; die alkoh. Lsg. fluoresciert grün. — *4,5-Diaminoacenaphthen* (I.). Aus der eben beschriebenen Nitroaminoverbindung mittels $SnCl_2 + HCl$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 140—142°; meist ll.; verfärbt sich an der Luft. — *Verb.* $C_{20}H_{16}N_2$ (IV.). Aus dem Diamin und Phenanthrenchinon in absol. A. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 293°; swl.; l. in konz. H_2SO_4 mit purpurroter Farbe. — *Verb.* $C_{16}H_{14}N_2$ (V.). Aus dem Diamin und Diacetyl in A. Grünlichgelbe Krystalle aus A., F. 200°. — *5-Oxy-4-nitroacenaphthen* (VI.). Aus Nitroacetylaminooacenaphthen mittels alkoh. KOH. Gelbrote Nadeln aus A. oder Lg., F. 148°; ll. in Aceton, Eg. etc. — $Na \cdot C_{12}H_8O_3N$. Dunkelrote Krystalle mit 3 Mol. Krystallwasser, von denen 2 Mol. leicht abgegeben werden, l. in Methylalkohol, A., Aceton und Essigester. — $Ba(C_{12}H_8O_3N)_2$. Amorphes, purpurotes Pulver. — *5-Oxy-4-aminoacenaphthen*, $C_{12}H_8(NH_2) \cdot OH$. Aus der Nitrooxyverb. in verd. A. mittels Na-Hydrosulfit. Krystalle aus 50%ig. A. unter Zusatz von etwas Na-Hydrosulfit, F. 159° im zugeschmolzenen Capillarrohr; ist sehr unbeständig; gibt beim Durchleiten von Luft durch seine alkoh. Lsg. ein blauschwarzes, amorphes Pulver.

5,6-Dinitroacenaphthen. Aus Acenaphthen in Eg. mittels HNO_3 (D. 1,4) bei 80°. Krystalle aus Toluol, F. 220—224°. — *5,6-Diaminoacenaphthen* (II.). Aus der Dinitroverb. mittels eines großen Überschusses von $SnCl_2$ und HCl. Hellbraune Krystalle aus Lg., F. 160°; ist an der Luft ziemlich beständig. — *Phthalooceperinon* (VII.). Aus dem Diamin und Phthalsäureanhydrid bei ca. 200°. Rote Nadeln aus Eg., F. 290°; l. in Pyridin, sonst wl., l. in konz. H_2SO_4 mit blauroter Farbe. — *Aceperimido-o-benzoesäure*. Aus dem Diamin und Phthalsäureanhydrid in Toluol. Bräunlichgelbe Blättchen; geht bei 80° in das oben beschriebene Perinon über. — *Aceperimidin* (VIII.). Aus dem Diamin in sd. A. mittels Ameisensäure. Grünbraune, metallisch glänzende Schuppen aus A., F. 285°, meist ll. — *Cyclischer 5,6-Acenaphthylenthioharnstoff* (IX.). Aus dem Diamin in absol. A. mittels CS_2 . Krystalle aus Eg. oder Nitrobenzol; verändert sich nicht beim Erhitzen auf 340°; swl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2852—62. 21/10. [2/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Amé Pictet und Theodor Spengler, *Über eine neue Bildungsweise von tetrahydrierten Isochinolinderivaten*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 338—42. 15/10. — C. 1911. II. 967.)

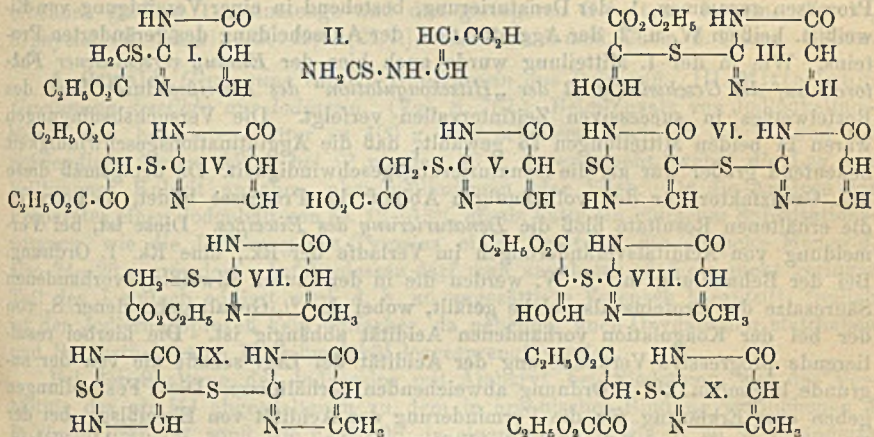
BUSCH.

Treat B. Johnson und Norman A. Shepard, *Untersuchungen über Pyrimidine. Über die Kondensation von Ameisensäureäthylester und Oxalsäureäthylester mit einigen Pyrimidinthioglykolaten*. (53. Mittlg.) Thioglykolsäureester, $RS \cdot CH_2CO_2C_2H_5$, kondensieren sich mit Ameisensäureester u. Oxalester zu Verb., die einem neuen Typus von Schwefelverb. angehören:



Als besonders geeignetes Radikal R erwies sich das 6-Oxypyrimidinradikal, worin $X = H, CH_3$ usw. sein kann. *6-Oxypyrimidin-2-thioglykolsäureäthylester* (I.) kondensiert sich mit Ameisen- und Oxalester in Ggw. von Na-Äthylat zu *6-Oxypyrimidin-2-(α -thio- β -oxyacrylsäure)äthylester* (II.), bzw. *6-Oxypyrimidin-2-oxal-thioglykolsäureester* (IV.). Bei derselben Kondensation liefert *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäureäthylester* den *4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-(α -thio- β -oxyacryl-*

säureester) (VIII.), bezw. 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäureester (X.). Der 6-Oxypyrimidin-2-(α -thio- β -oxyacrylsäureäthylester) kondensiert sich in normaler Weise mit Thioharnstoff in Ggw. von Na-Äthylat zu einem Repräsentanten eines neuen Typus von Dipyrimidinen, dem 2-(2-Thio-6-oxypyrimidin-5-mercapto)-6-oxypyrimidin (VI.). 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-(α -thio- β -oxyacrylsäureester) kondensiert sich mit Thioharnstoff zu 2-(2-Thio-6-oxypyrimidin-5-mercapto)-4-methyl-6-oxypyrimidin (IX.), während 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäureester ein Dipyrimidin von unbekannter Konstitution (vielleicht von der Formel einer tricyclischen Verb.) bildet. Wird 6-Oxypyrimidin-2-oxalthioglykolester mit konz. HCl digestiert, so trat Hydrolyse zur 6-Oxypyrimidin-2-thiobrenztraubensäure (V.) ein, einem Derivat der bisher nicht bekannten Thiobrenztraubensäure, HSCH₂COCO₂H.



Experimenteller Teil. 6-Oxypyrimidin-2-thioglykolsäureäthylester (I.); zu seiner Darst. muß das 2-Thiouracil erst vollständig in das Na-Salz übergeführt sein und dieses wird dann mit Chloressigester behandelt; prismatische Krystalle (aus Ä. oder h. W.); F. 155°. Gemischt mit Kochsalz fand sich ein aus sd. W. in glänzenden Platten krystallisierender, in Ä. und verd. HCl unl. Körper vor, der vielleicht *Trans*- β -thioharnstoffacrylsäure, C₄H₆O₂N₂S (II.), ist. — 6-Oxypyrimidin-2-(α -thio- β -oxyacrylsäureäthylester), C₈H₁₀O₄N₂S (III.); Prismen (aus absol. Ä.); F. 138 bis 140° unter leichtem Aufschäumen; wl. in k. W. — 6-Oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäureäthylester, C₁₂H₁₄O₅N₂S (IV.); derbe Krystallblöcke (aus absol. Ä.); F. 171°; gibt mit KOH bei 100° Uracil, mit konz. HCl 6-Oxypyrimidin-2-thiobrenztraubensäure, C₇H₆O₄N₂S (V.); farblose Krystalle (aus Ä.); färbt sich bei 190—195° dunkel und zers. sich bei 200—201° unter Aufschäumen. — 2-(2-Thio-6-oxypyrimidin-5-mercapto)-6-oxypyrimidin, C₈H₆O₂N₄S₂ (VI.); Nadeln (aus W.); zers. sich unter Aufschäumen zwischen 285 und 295°; sl. in Ä.; gibt ein gelbes, unl. Hg-Salz. — Verb. C₈H₆O₂N₄S₂, aus 6-Oxypyrimidin-2-oxalthioglykolsäureäthylester, Thioharnstoff und Na-Äthylat; nadelähnliche Prismen (aus 95%ig. Ä.); zers. sich bei etwa 295—298° unter Aufschäumen. — 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäureäthylester, C₉H₁₂O₃N₂S (VII.); aus 2-Thio-4-methyl-6-oxypyrimidinnatrium in Ä. und Chloressigester; Nadeln (aus 95%ig. Ä.); F. 145—146°; l. in Bzl. und W.; gibt, mit alkoh. KOH verseift, die freie Säure, C₇H₈O₃N₂S; Prismen (aus h. W.); schm. bei 192—197° unter Aufschäumen. — K₂·C₇H₆O₃N₂S; Krystalle. — 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-(α -thio- β -oxyacrylsäureäthylester), C₁₀H₁₂O₄N₂S (VIII.); Prismen (aus 95%ig. Ä.); F. 106—108°; spaltet mit Na₂Hg die Formylgruppe ab zu 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-thioglykolsäure. — 2-(2-Thio-6-oxypyrimidin-5-mercapto)-4-methyl-

6-oxypyrimidin, $C_6H_8O_2N_4S_2$ (IX.); Prismen (aus h. W.); schm. nicht unter 300° ; gibt ein orangegelbes Hg-Salz. — 4-Methyl-6-oxypyrimidin-2-oxalithioglykolsäure-äthylester, $C_{13}H_{16}O_6N_2S$ (X.); Krystallblöcke (aus h. A.); F. $139-140^\circ$; gibt mit Thioharnstoff und Na-Äthylat Verb. $C_{10}H_8O_3N_4S_2$; hexagonale Tafeln (aus 95%ig. A.); sintert bei 140° ; F. $164-165^\circ$. (Amer. Chem. Journ. 46. 345—61. Oktober. [20/7.] SHEFFIELD Lab. Yale Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

Harriette Chick und C. J. Martin, Über die „Hitzeoagulation der Proteine. II. Teil. Die Wirkung von heißem Wasser auf Eiereiweiß und der Einfluß von Säure und Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (I. Teil vgl. Journ. of Physiol. 40. 404; C. 1910. II. 1545.) Die Hitzeoagulation des Eiereiweißes setzt sich aus zwei Prozessen zusammen, 1. der Denaturierung, bestehend in einer Vereinigung von Eiweiß u. heißem W. u. 2. der Agglutination, der Ausscheidung des veränderten Proteins. Wie in der 1. Mitteilung wurde auch hier der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Geschwindigkeit der „Hitzeoagulation“ des Eiweißes durch Best. des Resteiweißes in successiven Zeitintervallen verfolgt. Die Versuchsbedingungen waren in beiden Mitteilungen so gewählt, daß die Agglutinationsgeschwindigkeit bedeutend größer war als die Denaturierungsgeschwindigkeit. Da demgemäß diese den Grenzfaktor für den vollständigen Ablauf des Prozesses bildet, so betreffen die erhaltenen Resultate bloß die Denaturierung des Eiweißes. Diese ist, bei Vermeidung von Aciditätsveränderungen im Verlaufe der Rk., eine Rk. 1. Ordnung. Bei der Behandlung mit h. W. werden die in der sauren Eiweißlsg. vorhandenen Säuresalze des Proteins als solche gefällt, wobei der %-Gehalt gebundener S. von der bei der Koagulation vorhandenen Acidität abhängig ist. Die hierbei resultierende progressive Verminderung der Acidität der Lsg. schafft die von der zugrunde liegenden Rk. 1. Ordnung abweichenden Verhältnisse. Diese Feststellungen geben eine Erklärung für die Verminderung der Acidität von Eiweißlsgg. bei der Koagulation. Danach hängt die Aciditätsverminderung von der reversiblen Dissoziationsgleichung Proteinhydrochlorid \rightleftharpoons Protein + H⁺ + Cl⁻ ab. Vorhandenes Proteinhydrochlorid wird als solches ausgefällt u. die Gleichung verläuft von rechts nach links.

Der Einfluß von Salzen auf die Koagulationsgeschwindigkeit (NaCl- u. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsgg. bis zu einer Konzentration von 3-fach n.) zeigt sich in einer bedeutenden Herabsetzung der Geschwindigkeit. Bis zur Konzentration von 2-n. verändert sich die Geschwindigkeit bei arithmetischer Variation der Salzkonzentration. Die Hemmung infolge des Salzzusatzes beruht zum Teil auf einer Verminderung der freien S., zum Teil auf einer direkten Wrkg. auf das System. (Journ. of Physiol. 43. 1—27. 11/9. London. Lister-Inst. of Preventive Medicine.) GUGGENHEIM.

Adolf Oswald, Bemerkungen zu Henzes Mitteilung: Zur Geschichte der Jodgorgosäure. (Vgl. S. 694.) Vf. berichtigt eine Angabe der zitierten Mitteilung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 299—300. 27/9. [17/8.]) KEMPE.

Hans Buchtala, Über das Schildpatt von *Chelone imbricata*. Das zur Unters. verwendete Schildpatt wurde mit 1%ig. HCl, dann mit h. W. gewaschen und mit A. ausgekocht. Es enthielt 9,44% W.; 0,7828 g hinterließen beim Glühen, 0,0021 g Asche, die aus Ca, Spuren von Eisen, sowie Phosphorsäure und Schwefelsäure bestand. Es ist zll. in 10%ig. NaOH mit gelber Farbe, beim Neutralisieren mit S. fällt ein flockiger Nd. aus, der sich rasch zusammenballt. Die Lsg. gibt die MILLONSche u. die Biuret-rtk. Beim Erhitzen von 3 g Schildpattspänen mit 80 ccm destilliertem W. 3 Stdn. im Autoklaven auf 120° schrumpft die M. zu einem sehr porösen, schwammähnlichen Klumpen zusammen; die wss. Lsg. zeigt die Rk. von

MOLISCH; die wss. Lsgg. hinterließen beim Verdampfen nur 0,07 g trockenen Rückstand. — Das untersuchte Schildpatt zeigte lufttrocken einen Gehalt von 14,14% N. Von den Gesamtstickstoffgehalt waren 0,02% Melanin-N, 3,04% NH₃-Stickstoff, 94,84% Monoamino- und 3,09% Diaminostickstoff. Da die Diaminosäuren hiernach ganz in den Hintergrund treten, beschränkte sich Vf. bei der weiteren Unters. auf die Darst. der Monoaminosäuren. — Die Hydrolyse mit HCl wurde zweimal mit je 350 g des lufttrockenen Präparates durchgeführt und gab fast ganz übereinstimmende Resultate, und zwar: 19,36% Glykokoll, 2,95% Alanin, 5,23% Valin, 3,26% Leucin, 1,08% Phenylalanin, 13,59% Tyrosin, 5,19% Cystin, zus. 50,66%. Von anderen Keratinen unterscheidet sich danach das Schildpattkeratin durch seinen hohen Glykokollgehalt und das Fehlen von Glutaminsäure, ferner durch die erheblich größere Tyrosinmenge und den geringeren Gehalt an Leucin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 212—20. 19/9. [28/7.] Graz. Inst. f. med. Chem. d. Univ.) BUSCH.

A. Oswald, Gewinnung von 3,5-Dijodtyrosin aus Jodeiweiß. III. Mitteilung. Gewinnung desselben aus Jodcasein. (Vgl. S. 767.) Beim Zusatz von Jodjodkaliumlösung von bekanntem Titer zu 100 g lufttrockenem Casein in 3 l W. und der notwendigen Menge Alkali bei 0° wurden 13 g J verbraucht, wobei die Lsg. ein hellbraunes Kolorit annahm, aber vollkommen klar blieb. Da die Analyse des Präparates einen Jodgehalt von ca. 12—13% ergab, hätte ein einfacher Substitutionsvorgang, wie die Jodierung des Tyrosins einen darstellt, die doppelte Menge J, also 24—26 g erfordert. Infolgedessen darf man annehmen, daß ein nicht geringer Teil des J einfach addiert wird, d. h. an ungesättigte Valenzen herantritt; freilich ist der Jodierungsprozeß kein einfacher, da nebenher auch Oxydationen statthaben und Bruchstücke vom Eiweißmolekül losgesprengt werden.

Bei der Spaltung des Jodcaseins mit Ätzbaryt bei Siedetemp. war das Verhältnis des als HJ abgespaltenen zu dem in organischer Bindung verbliebenen J in einem Präparat rund wie 62 zu 38, in einem anderen wie 67 zu 33 u. änderte sich nicht mehr nach 6-stünd. Siedezeit. Aus ca. 80 g trockenem Jodcasein wurden ca. 0,8 g 3,5-Dijodtyrosin, also ca. 1% gewonnen. Da Dijodtyrosin 58,6% enthält, waren, vorausgesetzt, daß keine sekundäre Jodabspaltung statthat, nur 0,58 g J in der Form von Dijodtyrosin zugegen, und da Jodcasein 12—14% J in organischer Bindung enthält, folgt daraus, daß nur 4—5% des J an Tyrosin gebunden sind. Da andererseits aus Casein 4,5% Tyrosin gewonnen wurden, entspräche die Ausbeute an Dijodtyrosin bloß dem zehnten Teil des Tyrosingehaltes. Durch diese Ziffern bestätigt sich von neuem die schon mehrmals ausgesprochene Behauptung, daß noch andere Gruppen sich an der Jodbindung beteiligen müssen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 290—96. 27/9. [17/8.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Eidgen. Polytechnikums.) BUSCH.

Fritz Pregl und Hans Buchtala, Erfahrungen über die Isolierung der spezifischen Gallensäuren. Es ist den Vf. gelungen, 87,4% der SS. der Grazer Sommer-Rindergalle in kristallisierte, gut definierte, einheitliche Körper zu zerlegen. Die aus 674 g der trockenen, nicht kristallisierten Rohsäuren erhaltenen Mengen sind in folgender Übersichtstabelle zusammengestellt:

	Ätherextrakt (g)	Benzolextrakt (g)	Summe in % d. Rohsäuren
Fettsäuren (Palmitin- u. Stearinsäure)	73	—	10,8
Cholalsäure	140	205	51,2
Desoxycholsäure	81	10	13,5
Choleinsäure	80	—	11,9
nicht kristallisiert	—	85	12,6

Auch hier zeigte es sich, in welcher zäher Weise die freien Fettsäuren den schon kristallisiert gewonnenen spezifischen Gallensäuren anzuhafeln und deren Reinigung zu erschweren vermögen. — Vf. beschreiben ausführlich das von ihnen angewandte Verf., das aus dem Original zu ersehen ist; es dürfte bei der methodischen Unters. der Gallen verschiedener Tiere gute Dienste leisten; bei Grazer Rindergalle war es jedesmal und zu jeder Jahreszeit von Erfolg begleitet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 198—211. 11/9. [28/7.] Graz. Med.-chem. Inst. d. Univ. Vorstand: K. B. HOFMANN.)

BUSCH.

Physiologische Chemie.

Niederstadt, *Ein Pflanzenwachs aus Mexiko*. Es heißt Candelilla- oder Canutillawachs und soll von *Pedilanthus Pavonis* (Euphorbiacee) stammen. Gewonnen durch Ausziehen der Pflanzenteile mit h. W., Reinigung durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ —1% H_2SO_4 . Hart und spröde. Konstanten sind:

	braune Sorte	hellere Sorte		braune Sorte	hellere Sorte
SZ.	21,135	19,162	D. ¹⁵	0,9930	0,9360
Ätherzahl . . .	33,816	36,070	F.	68,4°	—
VZ.	54,951	55,232	E.	63,8°	—
Verhältniszahl.	1,600	1,882			

(Chem.-Ztg. 35. 1190. 24/10.)

RÜHLE.

H. S. Reed und H. S. Stahl, *Die Erepsine von Glomerella rufomaculans und Sphaeropsis malorum*. Kulturen der beiden genannten Pilze wurden in DUNHAMscher (1% Pepton enthaltender) Lsg. gezüchtet und die Kulturflüssigkeiten nach 2 Monaten auf die Ggw. von Tryptophan geprüft. Die Prüfung gab stets ein positives Resultat, so daß man auf die Ggw. eines Erepsins in den Pilzen schließen muß. Extrakte aus den Mycelien der beiden Pilze zeigten ferner die Fähigkeit, Gelatine zu verflüssigen und aus Casein Tryptophan zu bilden. (Journ. of Biol. Chem. 10. 109—12. Sept.)

HENLE.

G. Quagliariello, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über tierische Flüssigkeiten*. IV. *Über die Technik der elektrometrischen Methode zum Studium der Reaktion der Flüssigkeiten im Organismus*. Das störende Diffusionspotential bei elektrometrischen Messungen kann auf dreierlei Weise eliminiert werden: 1. durch Berechnung nach der Formel von PLANCK, 2. durch Hinzufügung eines indifferenten Elektrolyten zu beiden Fll., 3. durch Zwischenschaltung einer KCl-Lsg. zwischen die Normal- und die Untersuchungsflüssigkeit. Die erste Methode ist wegen des komplizierteren Charakters der organischen Fll. nicht anwendbar. Die zweite Methode ist nur auf diejenigen Körperflüssigkeiten anwendbar, die überwiegend NaCl als Elektrolyten enthalten. Die dritte Methode ist allgemein brauchbar. Vf. vergleicht die Resultate der beiden letzten Methoden. Seine Ketten entsprachen den Typen:

	H Blutserum KCl 1,75- oder 3,5-n. HCl 0,01-n. H	(3)
und:	H Serum NaCl 0,125-n. HCl 0,01-n., in NaCl 0,125-n. H.	(2)
	(NaCl-haltig)	

Die Lsg. NaCl 0,125-n in der Kette (2) hat die gleiche NaCl-Konzentration wie ihre Nachbarflüssigkeiten und dient nur zur Verb. Methode (2) liefert im Mittel um 0,0025 Volt höhere Werte als (3). Vf. hält die kleineren Werte für unzuver-

lässiger, weil bei der Kette (3) die Diffusionspotentiale vollkommener eliminiert sind. Für praktische Anwendungen ist bemerkenswert, daß die Änderung, die einem Übergang von 1,75-n. KCl zu 3,5-n. KCl entspricht, kleiner ist als die sich aus Anwendung der Methoden (2) und (3) ergebende Differenz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 107—11. 6/8. Neapel. Inst. f. experimentelle Physiologie an d. Univ.)

BYK.

L. v. Liebermann und B. v. Fenyvessy, *Zur Frage der Fermentnatur der Komplemente*. Um bei Komplementen von katalytischen (enzymat.) Wrkgg. sprechen zu können, müssen gewisse Bedingungen erfüllt sein: entweder muß man eine Vorstellung von der chem. Rk. haben, deren Geschwindigkeit durch den Katalysator beeinflußt werden soll; oder man muß nachweisen, daß die Wrkg. dessen, was man für ein Enzym hält, tatsächlich der Definition entspricht. Nach den von KISS, LIEFMANN und COHN, BAIL u. SUZUKI, SCHELLER, RUSZNYAK mitgeteilten Verss. lassen sich die wichtigsten Gründe, die für die Fermentnatur der Komplemente, bezw. gegen die Annahme einer nach Art der gewöhnlichen chemischen Rkk. wirkenden Substanz sprechen sollen, nach 4 Gesichtspunkten zusammenfassen, die Vff. im einzelnen behandeln. Die kritische Beleuchtung dieser Punkte führt die Vff. zu dem Schlusse, daß die bei der Komplementwrkg. beobachteten quantitativen Verhältnisse eine in physikalisch-chemischer Beziehung unrichtige Deutung erfahren haben, daß sie also nicht geeignet sind, die Enzymhypothese zu stützen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 295—303. 14/10. [23/6.] Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Liefmann und Andreew, *Untersuchungen über die Wirkungsweise des Komplements*. (Ist die Tatsache der großen Abhängigkeit des Komplements von seiner Konzentration ein Beweis für seine Fermentnatur?) Das Komplement ist in hohem Grade bei seiner Wrkg. von seiner Konzentration abhängig. Diese Tatsache ist jedoch mit großer Vorsicht als Beweis für seine Enzymnatur zu verwerten, da andere Stoffe mit sicher nicht fermentativer Wrkg. (insbesondere Saponin) ein ähnliches Verhalten besitzen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 355—61. 14/10. [4/7.] Berlin u. Kiew. Bakteriolog. Abtlg. d. RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.)

PROSKAUER.

Hermann Loening und H. Thierfelder, *Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns*. Wie Verss. der Vff. zeigten, ist Cerebron sehr widerstandsfähig gegen eine Behandlung mit Barytwasser im sd. Wasserbad. Da anzunehmen war, daß die übrigen Cerebroside dieselbe Widerstandsfähigkeit besitzen, haben Vff. das sogen. Protagon (die Abscheidungen, welche sich in den bei 45° gewonnenen alkoh. Auszügen von getrocknetem und mit Ä. extrahiertem Gehirnpulver beim Abkühlen bilden) der gleichen Behandlung unterworfen, in der Hoffnung, daß hierbei die Phosphotide zersetzt werden, die Cerebroside sich aber in besserer Ausbeute und leichter gewinnen lassen. Der Weg führte zum Ziel, wenn der sich bei dieser Behandlung bildende Bodensatz mit Aceton ausgekocht wurde. Aus dem Aceton schieden sich die Cerebroside in einer Menge von 32% des Protagons aus. Durch fraktionierte Krystallisation aus absol. A. nach THUDICHUM (Die chemische Konstitution des Gehirns, Tübingen 1901, S. 181) ließen sich die Cerebroside in Cerebron und 2 Körpern vom F. 176—177° und 173—174°, die beide sich in Nadeln aus A. abschieden, zerlegen. Der Körper vom F. 176—177° hat etwa denselben C- u. H-Gehalt wie das Kerasin (Homocerebron von PARKUS). (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 282—89. 27/9. [12/8.] Tübingen. Physiol. chem. Inst.)

KEMPE.

Arthur Harden und Hugh Maclean, *Die Oxydation isolierter tierischer Gewebe*. In einer früheren Mitteilung (Journ. of Physiol. 42. 64; C. 1911. I. 826) war bewiesen worden, daß die angebliche *Postmortemvergärung von Zucker durch Gewebe* auf eine bakterielle Tätigkeit zurückzuführen ist, welche beim Arbeiten in CO₂- oder H-Atmosphäre ausgeschaltet werden kann. In der vorliegenden Unters. ergibt sich aus Verss. in einem im Original abgebildeten u. beschriebenen App. daß zerkleinerte Organe und tierische Gewebe auch in einer O-Atmosphäre nicht in Stande sind, aus Zucker CO₂ zu bilden. Die Verss., welche im wesentlichen in Messungen der O-Absorption und Wägung der gebildeten, bzw. freigesetzten CO₂ bestanden, ergaben ferner, daß die mit Kieselgur und W. oder Salzlg. hergestellten Gewebssäfte geringe oder gar keine respiratorische Tätigkeit besitzen. Die Oxydationsprozesse von zerkleinertem Gewebe werden durch Zerreiben mit Sand oder Kieselgur und durch Antiseptics erheblich herabgesetzt. Die für die verschiedenen Gewebe erhaltenen Respirationswerte sind bedeutend niedriger als die von BATELLI u. STERN (Biochem. Ztschr. 22. 486; C. 1910. II. 1621) publizierten Zahlen, bei welchen eine Beeinflussung durch Bakterien nicht ausgeschlossen ist. (Journ. of Physiol. 43. 34—45. 11/9. London. Lister-Inst. for Preventive Medicine.) GUGGENHEIM.

Ross Aiken Gortner, *Studien über Melanin*. Teil III. *Die hemmende Wirkung gewisser phenolartiger Substanzen auf Tyrosinase. Versuch einer Erklärung des Unterschiedes zwischen dominierendem und regressivem Weiß*. (Vgl. S. 1044.) Als dominierend wird die weiße Farbe eines Tieres oder einer Pflanze bezeichnet, wenn nach Kreuzung mit einem farbigen Individuum derselben Spezies unter der direkten Nachkommenschaft sich wiederum weiße Individuen befinden; als regressiv dagegen bezeichnet man die weiße Farbe dann, wenn in dem genannten Falle die gesamte direkte Nachkommenschaft farbig ausfällt. Nach SPIEGLER soll dominierendes Weiß durch die Ggw. eines weißen Pigments charakterisiert sein, wogegen regressives Weiß durch völligen Mangel an Pigment ausgezeichnet sein soll. Vf. hat nun weißes Kaninchenhaar, weiße und schwarze Wolle und weiße Federn in der gebräuchlichen Weise auf Melanin untersucht; das verwandte weiße Material stammte teils von dominierend, teils von regressiv weiß gefärbten Tieren. In allen Fällen wurde eine Substanz erhalten, welche die bekannten Eigenschaften von Melanin besaß; ein weißes Melanin existiert nicht. Der Unterschied zwischen dominierend und regressiv weißem Material beruht vielmehr möglicherweise darauf, daß in dominierendem Weiß ein Antienzym vorkommt, welches die Einw. der in dem Material enthaltenen Oxydase (Tyrosinase) auf das Chromogen (Tyrosin) verhindert.

Substanzen von ähnlichen Eigenschaften wie dies hypothetische Antienzym sind die Phenole Orcin, Resorcin, Phloroglucin. Versetzt man eine Lsg. von Tyrosin mit Tyrosinase, so treten bekanntlich eine Reihe von Farbänderungen auf, und schließlich resultiert ein schwarzer, unl. Nd. Fügt man aber zu dem Gemisch von Tyrosin und Tyrosinase etwas Orcin, Resorcin oder Phloroglucin hinzu, so tritt keine Färbung auf. Diese Erscheinung ist, wie besondere Verss. ergaben, nicht etwa darauf zurückzuführen, daß die m-Dioxyverb. sich mit Tyrosin zu einem durch Tyrosinase nicht oxydierbaren Prod. verbände, oder etwa darauf, daß die m-Dioxyverb. leichter oxydiert würde als Tyrosin, und farblose Oxydationsprodd. lieferte, sondern sie beruht darauf, daß die m-Dioxyverb. wie eine Antioxydase wirkt u. die Einw. der Tyrosinase verhindert. (Journ. of Biol. Chem. 10. 113—22. Sept. CARNEGIE Institution of Washington.) HENLE.

H. M. Vernon, *Die Indophenoloxydase der Gewebe von Säugetieren und Vögeln*. Mit der früher (S. 796) an Ratten- und Kaninchenorganen angewendeten Methode

der *Indophenol-Oxydasenbestimmung* werden weitere Bestst. an verschiedenen Mäusearten, Ratten, Meerschweinchen, Igel, Kaninchen, Katze, Hund, Schaf, Schwein, Ochs ausgeführt. Bei allen untersuchten Tieren enthält das Herz am meisten Indophenol-Oxydase, die Leber mit einer Ausnahme am wenigsten. Die Haselmaus, das kleinste untersuchte Tier, besitzt bedeutend mehr Oxydase als die anderen Mäuse, und diese mehr als die Ratte. Alle größeren Tiere jedoch, vom Meerschweinchen bis zum Ochsen haben in jedem Gewebe nahezu denselben O-Gehalt. — Beim Kaninchen, Katze und Hund zeigt sich eine rohe Übereinstimmung zwischen dem ermittelten Oxydasegehalt und der nach EHRICH'S Intra vitam-Färbmethode festgestellten O Sättigung. — Bei den Vögeln zeigt sich eine enge Parallele zwischen dem Oxydasevermögen und dem Respirationsstoffwechsel. Ferner ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen Oxydasegehalt und physiologischer Weise zugemuteter Leistungsgröße. So ist der Brustmuskel gut fliegender Vögel ebenso reich an Oxydase wie der Herzmuskel und 3-mal so reich als die Muskeln der Gliedmaßen, während bei der zahmen Ente der Brustmuskel kaum, der Muskel der Gliedmaßen eine beträchtliche Menge Oxydase enthält. Auch bei den Säugetieren enthalten rote Muskeln mehr als weiße und Zunge u. Zwerchfell nächst dem Herzen am meisten.

Die Gewebe der Kaltblüter besitzen sehr wenig Oxydase — doch ist die Reihenfolge ihrer Aktivität dieselbe wie beim Warmblüter. Bei kleinen Embryonen ist der Oxydasegehalt im Minimum. Er nimmt während der embryonalen Entw. u. 14 Tage nach der Geburt rapid zu. Die Leber macht hiervon eine Ausnahme, sie ist 1—2 Wochen nach der Geburt bedeutend oxydasereicher als die Leber eines ausgewachsenen jungen Tieres. (Journ. of Physiol. 43. 96—100. 11/9. Oxford. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

F. O'B. Ellison, *Die Beziehungen zwischen den physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der Nerven. V. Teil. Die Wirkung von Cinchonaminhydrochlorid auf den Froschnerven.* Beschreibung der Einw. einer $\frac{1}{100}$ -n. Cinchonaminchloridlag. auf die elektrische Reizbarkeit des N. sciaticus des Frosches. Details vgl. Original. (Journ. of Physiol. 43. 28—33. 11/9. London. Physiol. Lab. von St. Marys Hospital.)

GUGGENHEIM.

S. G. Hedin, *Über spezifische Hemmung der Labwirkung und über verschiedene Labenzyme.* (Vgl. S. 700.) Durch Erwärmen von neutralen Infusionen von Schleimhäuten der Mägen von Meerschweinchen und Hecht mit schwachem NH_3 und Neutralisieren konnte Vf., wie früher aus Kalbsmägen, *Hemmungskörper* erhalten. Diese Hemmungskörper hemmen in spezifischer Weise nur oder vorzugsweise die Wrkg. des arteigenen Labenzym. Dies zeigt, daß die Labenzyme verschiedener Tierarten voneinander verschieden sind. Dasselbe gilt aber auch für die untersuchten Hemmungskörper. Es kann also eine spezifische Hemmung der Enzymwirkung auch ohne Immunisierung zustande kommen. Ohne Erfolg untersuchte Vf. die Labzymogene der Mägen von Pferd, Schwein u. Schaf auf das Vorhandensein von Hemmungskörpern. — Die Wrkkg. der Labenzyme verschiedener Tierarten stimmen insofern überein, als ein Labenzym die Wrkg. eines anderen verstärkt. Auch ein Hemmungskörper kann bisweilen, wenn er einem artfremden Labenzym hinzugegeben wird, die Labwirkung verstärken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 242—52. 27/9. [3/8.])

KEMPE.

I. Markoff, *Untersuchungen über die Gärungsprozesse bei der Verdauung der Wiederkäuer.* Das bei der Ernährung der Wiederkäuer sich bildende Gärungsgas besteht der Hauptsache nach aus CO_2 und Methan, und zwar ist meist die Menge

von CO₂, die größere. H ist im Gärungsgas in fast allen Fällen nachweisbar, überstieg aber nie 10% des gleichzeitig gefundenen Methans. Im Pansen werden erheblichere Mengen CO₂ durch Resorption dem Gasgemisch entzogen. Über viele weitere Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 34. 211—32. 19/7. [18/5.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Kgl. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. Teil I. *Der Einfluß von Hydrazin auf den Organismus, mit besonderer Berücksichtigung des Gehaltes des Blutes an Zucker*. Wurde Hunden subcutan 0,05 g Hydrazinsulfat pro kg Körpergewicht injiziert, so sank der Zuckergehalt des Blutes ganz beträchtlich; bei Kaninchen trat in einigen Fällen die gleiche Wrkg. ein, in anderen Fällen nicht. Wurden einem Hunde, welcher subcutan Hydrazinsulfat in der genannten Dosis erhalten hatte, 2 Tage später 5 g Dextrose pro kg Körpergewicht subcutan injiziert, so erfolgte stets der Tod des Hundes. — Eine Beeinflussung des arteriellen Blutdruckes durch die Hydrazininjektion ließ sich nicht nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 10. 159—68. Sept. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

H. J. Hamburger, J. de Haan und F. Bubanović, *Über den Einfluß von Jodoform, Chloroform und anderen in Fett löslichen Stoffen auf die Phagocytose*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] Serie B. 1. 1—24. — C. 1911. I. 1867.) HENLE.

Emil Abderhalden und Franz Müller, *Weitere Beiträge über die Wirkung des Cholins (Cholinchlorhydrat) auf den Blutdruck*. Vff. wenden sich gegen die von POPIELSKI (Zentralblatt f. Physiol. 24. 925; C. 1911. I. 411) an ihren Versuchen (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 420; C. 1910. II. 35) geübte Kritik. Durch neue Vers. weisen sie nach, daß für die Blutdruckwirkung des Cholins die Versuchsanordnung, Höhe der Dosis, Art der Narkose und begleitende Nebenumstände, von erheblichem Einfluß sind. Dosen von ca. 1 mg pro Kilogramm wirken auch bei unreinem Cholinchlorid nur blutdrucksenkend. Das Vorhandensein von Verunreinigungen ist aus dem Verlauf der Blutdruckkurve allein nicht zu erschließen. Vff. bleiben daher bei ihrer früher geäußerten Ansicht, daß die typische Wirkung des Cholins, d. h. kleiner gut wirksamer Mengen, die Blutdrucksenkung ist, und daß viel charakteristischer als die Wrkg. des Cholins allein, die Umkehr der Wrkg. aus Senkung in Steigerung ist, wie sie die Atropininjektion hervorbringt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 253—72. 27/9. [7/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule u. tierphysiol. Inst. d. landw. Hochschule.) KEMPE.

Gino Delogu, *Über das antitoxische Vermögen des Kaliumpermanganats bei der Ouabainvergiftung*. Bei sofortiger lokaler Einw. von KMnO₄ auf das noch nicht resorbierte Ouabain bildet Kaliumpermanganat ein wirksames Antidot gegen Ouabainvergiftung. Es übt diese Wrkg. auch auf das per os gegebene Gift, besitzt jedoch gar keine präventiven Schutzwirkg. gegen Ouabainvergiftung. — Eine Verminderung der toxischen Wirksamkeit des Ouabains beruht meist auf physikalischer Einw. (Belichtung, Staub), weniger auf einer eigentlichen chemischen Veränderung. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 251—64. 15/9. Pavia. Inst. für exper. Pharmakol. u. Med. Chemie der Univ.) GUGGENHEIM.

William C. Rose, *Schleimsäure und intermediärer Kohlenhydratstoffwechsel*. Hunde und Kaninchen wurden mit Schleimsäure gefüttert, und es wurde der Harn der Tiere quantitativ auf Oxalsäure und qualitativ auf Schleimsäure untersucht. Selbst nach Verfütterung großer Dosen von Schleimsäure trat nur eine geringe Steigerung der Oxalsäureausscheidung auf; die Steigerung war nicht entfernt so

groß, wie man erwarten müßte, wenn Schleimsäure als ein Vorprod. der Oxalsäure aufzufassen wäre. Eine völlige Verbrennung der Schleimsäure erfolgte nicht, sondern es wurde stets ein Teil der verfütterten Menge unverändert im Harn wieder ausgeschieden. — Hunde und Kaninchen, welchen man Galaktose u. Lactose verabfolgte, schieden keine Schleimsäure im Harn aus. Schleimsäure kann demnach als ein Zwischenprod. beim Abbau der Zucker, welche Galaktose liefern, nicht betrachtet werden. (Journ. of Biol. Chem. 10. 123—38. Sept. New Haven, Connecticut. YALE Univ.)
HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. v. Lebedew, *Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 976.) Nachzutragen ist folgendes. Das l. c. angegebene Schema des Gärungsprozesses wird hier durch eine 5. Gleichung: $C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2 + 2RHPO_4$ erweitert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2932—42. 21/10. [29/7.]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 953—57. 20/10.—5/11. [28/8.] Biochem. Lab. d. PASTEURSchen Inst.)
DÜSTERBEHN.

W. M. Esten, *Das Bacterium lactis acidi und sein Vorkommen.* Dieses Bacterium ist kein pflanzlicher Parasit, aber er findet sich auf Pflanzen und stammt aus tierischen Ausscheidungen u. Sekreten. Es gelangt mit dem Futter u. durch den Verdauungstraktus nach außen u. ist reichlich in Kuhställen anzutreffen, wo Milch gewonnen wird. Wo unhygienische Verhältnisse vorhanden sind, kann der Mikroorganismus auch durch den Menschen in die Milch hineingelangen; er ist jedoch kein menschlicher Parasit. Die Krippen und andere Gegenstände, mit denen die Kuh in Berührung kommt, sind ebenfalls mit dem Bact. lactis acidi infiziert. Es findet in der Kuh- und Frauenmilch einen guten Nährboden; seine Ggw. schützt die Milch vor unliebsamer Gärung u. verhindert Fäulnis u. die B. giftiger Stoffe. Kulturen davon werden daher verabreicht, um die im Darmkanal vorkommenden Anaeroben und andere unliebsame Bakterien zu unterdrücken. Im allgemeinen sind die aus dem Boden und von den Pflanzen herstammenden Bakterienarten Alkalibildner, oder sie lassen den Nährboden neutral, wogegen der größte Teil der saprophytischen u. parasitischen Bakterien tierischer Abstammung im Nährsubstrat saure Rk. herbeiführen. (STORRS Agricult. Experim. Stat. STORRS, Conn. Nr. 59. 9. Aug. 1909. Sept. 1911. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

Erhard Glaser und Josef Hachla, *Beiträge zur Kenntnis der Proteusbakterien, insbesondere hinsichtlich der agglutinatorischen und hämolysischen Eigenschaften und die Beziehungen bei den verschiedenen Arten derselben.* Die stärkere Hämolysinbildung geht parallel mit dem Ansteigen der Toxizität; bei Bac. proteus piscicidus tritt sie nach dem 10. Tage auf und bleibt dann monatelang erhalten. Die allgemein als nicht infektiös geltenden Proteus mirabilis- u. Zenkerbacillen produzieren überhaupt keine Hämolyse. Die Hämolysine der Proteusbakterien werden durch eine Temp. von 37° nur wenig geschädigt, mehr durch eine solche von 60°, vollkommen zerstört bei 80°; tiefe Temperaturen bis —12° heben die Existenzfähigkeit derselben nicht auf. Die Hämolysine sind daher ziemlich widerstandsfähig. Cholestearinzusatz konnte stets bei sorgfältigem Schütteln eine vollständige Hemmung der Hämolysinwrkg. herbeiführen, wobei Lecithinzusatz ohne Einfluß blieb. Die Antihämolysinbildung ist ebenso wie die Agglutininbildung artspezifisch, indem Immunsere nur die Hämolysine desselben Stammes neutralisieren. — Die baktericide Wrkg. der Proteusase ist eine so geringe, daß sie von der Wrkg. nicht nur des

eingeeengten, sondern auch des uneingeeengten Proteusbakterienfiltrates übertroffen wird. — Die antagonistische Wrkg. des *Bact. coli u. lactis aerogenes* gegen Proteusarten kommt in der Verzögerung der Gelatineverflüssigung nach Zusatz von Bouillonkulturfiltrat der ersteren zum Ausdruck. Die stark hämolysierenden Proteusstämmen zeigten auf Blutagarplatten bei der spektroskopischen Unters. die Streifen des Oxyhämoglobins, was auf ein nicht zu lebhaftes O-Bedürfnis hinweist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. 310—55. 14/10. [29/6.] Wien. Hyg. Inst. d. Univ. u. chem. Lab. d. K. K. Militärsanitätskomitees.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. O. Herzog und R. Betzel, *Zur Theorie der Desinfektion*. Die vorliegende Arbeit gibt eine ausführlichere Darst. u. Ergänzung der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 309; C. 1910. II. 991) mitgeteilten Verss. Preßhefe wurde mit verschiedenen konz. Lsgg. der Desinfektionsmittel geschüttelt, abzentrifugiert und in der Lsg. die Menge der nicht aufgenommenen Desinfektionsmittel untersucht. Für Chloroform, Silbernitrat u. Sublimat ergab sich, daß die *Aufnahme des Desinfiziens durch Hefe* so erfolgt, wie es bei einem *Absorptionsprozeß* der Fall sein würde. Es handelt sich hierbei um ein reversibles Gleichgewicht. Auch beim Formaldehyd scheint ein reversibles Gleichgewicht vorzuliegen. Beim Phenol läßt sich die Absorptionsformel nur bei Lsgg., die schwächer als 1%_{ig.} sind, anwenden. Konzentriertere Lsgg. scheinen so weitgehende Veränderungen der Zelle zu bewirken, daß eine Zerstörung der Zellmembran eintritt, und Teile des Zellinhaltes in Lsg. austreten. — Die Verteilung des Desinfiziens zwischen Lsg. und Zellen ist nur die erste Phase des Desinfektionsprozesses. Das Verständnis des ganzen Vorganges läßt sich nun dadurch fördern, daß man diese erste Phase mit der zweiten, der chemischen Einw. des Desinfektionsmittels auf Mikroorganismen, in Verbindung bringt. Aus den hierfür angestellten Verss. ist hervorzuheben, daß die Abtötung der Hefezellen durch das Desinfizienz (Phenol) fast plötzlich vor sich geht; eine 0,7%_{ig.} Phenollösung tötet in 5 Stdn. fast sämtliche Hefezellen, eine 0,5%_{ig.} Lsg. ist fast ohne Einw. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 221 bis 241. 27/9. [29/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) KEMPE.

Paul Huber, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Birnen- und Äpfelsamen*. Die Arbeit wurde größtenteils in Anlehnung an die Unters. von E. SCHULZE und seinen Mitarbeitern ausgeführt. I. Qualitative Prüfungen: 1. Birnensamen. Die Keime der Samen enthalten beträchtliche Mengen eines fetten Öles von hellgelber Farbe und schwach aromatischem Geruch, D. 0,9247, Jodzahl 127. Aus dem nach Extraktion mit Ä. zurückbleibenden weißen Pulver lassen sich mit W. beträchtliche Mengen von Eiweißstoffen ausziehen, die durch Spuren von NaCl oder Säuren ausfallen, sich bei Zusatz größerer Mengen dieser Reagenzien wieder auflösen. Außerdem lassen sich mit mehrprozentiger NaCl-Lsg. größere Mengen eigentlicher Pflanzenglobuline gewinnen. Basische N-Verbb. lassen sich aus dem wss. Auszug nur in geringer Menge isolieren. Kohlenhydrate sind in den Keimen nur schwach vorhanden, zum Teil scheinen sie aus Rohrzucker zu bestehen. Stärke fehlt. Von Phosphorverbindungen ließen sich Phosphatide isolieren. Lecithinartige Substanz ließ sich in beträchtlicher Menge (bis 2,5%) aus dem fetten Öl gewinnen. Anorganische Phosphate konnten nach dem Verf. von E. SCHULZE u. CASTORO (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 477; C. 1904. I. 1656) nicht in Birnensamen nachgewiesen werden. Die aus den Samenschalen gewonnenen Substanzen stammen wohl zum Teil aus dem Endosperm. Im

Gegensatz zu den Keimen läßt sich in den Schalen reduzierender Zucker nachweisen. Die Schalen enthalten auch nicht zu vernachlässigende Mengen an alkohol-löslichen Phosphatiden. — 2. Äpfelsamen. Das fette Öl der Keime stimmt größtenteils mit Mandelöl überein, ist aber ebenso wie das Birnenkernöl ein trocknendes Öl, D. 0,9237, Jodzahl 121. Hinsichtlich der übrigen Substanzen ergaben sich Befunde, die denen bei den Birnensamen entsprechen.

II. Quantitative Untersuchung. Die Ergebnisse hat Vf. tabellarisch dargestellt. Im folgenden sind einige Prozentzahlen für die Trockensubstanz von Keimen (a) und Schalen (b) von 1. Theilersbirnen, 2. Reinholzbirnen und 3. Uster-äpfeln mitgeteilt:

	1 a.	1 b.	2 a.	2 b.	3 a.	3 b.
Fett (ohne Lecithin)	36,46	7,13	33,14	7,10	32,70	8,99
Zucker (als Invertzucker)	4,51	6,08	5,49	5,89	3,26	3,70
Pentosane	3,07	11,97	3,37	14,28	2,53	13,44
Rohfaser (asche- und N-frei)	2,01	24,47	2,14	18,48	1,47	21,98
Stickstoff	7,77	1,64	8,29	1,83	8,45	1,78
Asche	4,70	2,50	5,04	2,31	4,77	2,11
Phosphor	—	—	1,07	—	1,01	—
Eiweißstickstoff	7,21	1,53	7,79	1,70	7,67	1,38
Basenstickstoff	0,30	0	0,27	0,09	0,41	—
Amygdalin	—	—	—	—	1,01	0,07
Lecithin	1,51	0,82	1,04	0,66	1,25	0,51

Das Gewichtsverhältnis von Keimen und Schalen in der Trockensubstanz betrug bei 1. 60,4:39,6, bei 2. 69,3:30,7 und bei 3. 63,5:36,5. (Landw. Vers.-Stat. 75. 443—61. 18/9. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Chem. Abteil.)

KEMPE.

Paul Huber, *Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt einiger Kern- und Steinobstsamen an blausäureliefernden Substanzen*. Da die Best. des Amygdalins durch Isolierung in reinem Zustande, wie sie von LEHMANN (Pharm. Ztschr. f. Rußland 24. 353) ausgeführt ist, nur bei Anwendung größerer Materialmengen möglich und zudem mühsam ist, bestimmte Vf. den aus dem Amygdalin abgespaltenen HCN gravimetrisch mit AgNO_3 . Durch 3-stdg. Mazeration der zerkleinerten Samen mit W. und darauffolgende Dest. erhält man ziemlich konstante Werte für die in den Samen durch Einw. von Emulsin entstehenden Mengen HCN. Etwa $\frac{1}{10}$ der theoretisch abspaltbaren Menge der HCN entzieht sich dabei der Best. Im Gegensatz zu HENSCHEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2683) konnte Vf. ebensowenig wie LEHMANN (l. c.) Amygdalin aus Birnensamen unserer einheimischen kultivierten Birnensorten erhalten. Jedenfalls können nicht mehr als 0,0025% vorhanden sein. Aus Samen von Holzbirnen wurden Spuren von HCN erhalten. Doch war das Samenmaterial nicht absolut einwandfrei. Emulsinartige Fermente sind in Birnensamen zwar in geringen Spuren vorhanden, stehen aber in ihrer Wirksamkeit denen der süßen Mandeln mehrere 100 mal nach.

Der Gehalt der Äpfelsamen an Amygdalin schwankte zwischen 0,62 und 1,38%. Bei Süßäpfelsamen wurde im allgemeinen weniger HCN gefunden als bei sauren Sorten, und die Samen der Holzäpfel scheinen am meisten Amygdalin zu enthalten. Die Schwankungen innerhalb derselben Sorte scheinen nicht erheblich zu sein. Die Samen der Äpfel- und Birnenquitten unterscheiden sich nicht merklich im Amygdalingehalt, der also keine Andeutung einer Abstammung von *Pirus Malus* oder *Pirus communis* gibt. Die Steinobstsamen enthalten (in luft-trockenem Zustande) zum Teil bedeutend höhere Mengen an HCN bildenden Stoffen,

als bisher bekannt war. Einzelne (z. B. Pflaumen) gaben bis 0,3 g HCN auf 100 g Samentrockensubstanz. Auffallend wenig HCN bildeten die Aprikosensamen. Zwischen dem Gesamtstickstoffgehalt der Samen und dem Gehalt an HCN bildenden Stoffen ließ sich nirgends eine bemerkenswerte Beziehung feststellen. (Landw. Vers.-Stat. 75. 462—82. 18/9. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau. Chem. Abteil.)

KEMPE.

Agrikulturechemie.

D. Prianschnikow, *Über den Einfluß von kohlensaurem Kalk auf die Wirkung von verschiedenen Phosphaten*. I. Versuche mit *Calciumphosphaten*, welche nach der Sandkulturmethode des Vf. (Landw. Vers.-Stat. 65. 26; C. 1906. II. 1454) mit Gerste, Erbsen, Buchweizen, Weizen und Hafer ausgeführt wurden, ergaben, daß die untersuchten Phosphate verschieden empfindlich gegen einen Zusatz von CaCO_3 sind. Während eine Anzahl von Phosphaten (Mono- und Dicalciumphosphat, sowie Thomasmehl) einen Zusatz von CaCO_3 in bedeutenden Mengen ($\frac{1}{4}$ —1% des Bodengewichts) vertragen können, ohne daß sie etwas dabei an Assimilierbarkeit verlieren, besitzen die Phosphatdünger, welche Tricalciumphosphat und ihm nahestehende Formen enthalten, wie Knochenmehl und Rohphosphate, eine große Empfindlichkeit gegen Kalkzusatz. Nur in dem Falle, wenn als N-Quelle nicht, wie gewöhnlich, Nitrate, sondern Ammoniumsulfat bei den Sandkulturen benutzt wird, wirkt eine Kalkzugabe bei den letztgenannten Phosphaten nicht ungünstig, sondern kann im Gegenteil wegen der physiologischen Acidität des Ammoniumsulfats eine günstige Wrkg. entfalten.

II. Versuche mit *Tonerde- und Eisensuperphosphaten*. CZAPEK nimmt an, daß AlPO_4 durch W. auch in Ggw. von CO_2 nicht angegriffen wird, und benutzt diese Annahme, um aus der Beobachtung, daß Platten aus Gips und Tonerdephosphat von Wurzeln nicht angegriffen werden, den Schluß zu ziehen, daß die Wurzeln der Pflanze keine organischen SS., welche AlPO_4 angreifen würden, ausscheiden. Nun ergaben aber Sandkulturverss., daß AlPO_4 ebenso wie FePO_4 eine gute Assimilierbarkeit besitzt, besonders in frisch gefällttem Zustande. Infolgedessen hat Vf. das Verhalten von AlPO_4 und FePO_4 gegen W. untersucht. Die beiden Phosphate wurden so dargestellt, daß die entsprechenden Chloride durch Na_2HPO_4 gefällt und der entstandene Nd. nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet wurde. Es zeigte sich, daß beide Phosphate nicht ganz unbedeutende Mengen von Phosphorsäure an W. abgeben. Sie können daher bei Unterss. über Wurzel-ausscheidungen nicht die ihnen zugeschriebene wichtige Rolle spielen. Die Ggw. von CO_2 im W. erhöht die Menge der gel. Phosphorsäure beim FePO_4 nur wenig, während sie beim AlPO_4 sogar vermindern wirkt. — Die Assimilierbarkeit der Eisen- u. Tonerdephosphate erleidet unter dem Einfluß von CaCO_3 keine erhebliche Veränderung. (Landw. Vers.-Stat. 75. 357—76. 18/9. Moskau.)

KEMPE.

A. Morgen, C. Beger und F. Westhauser, *Über den Futterwert des frischen Grases und des daraus gewonnenen Trockenfutters*. Die im Jahre 1910 mit 3 Milchschafen und einer Ziege ausgeführten Fütterungsverss. sollten Aufschluß geben über die Verdaulichkeit des frischen und getrockneten Futters, den Umfang der Verluste, die durch den Atmungsprozeß der Pflanzen während des Trocknens entstehen, und über den Gesamtwert des frischen und trockenen Futters in seiner Wrkg. auf die Milchproduktion. Es wurde daher dasselbe Futter in einer Periode im frischen, in einer anderen im getrockneten Zustande verfüttert, und zwar so, daß die Tiere in beiden Perioden die gleiche Menge Trockensubstanz

erhielten. Im großen und ganzen zeigten die Verss., daß die Veränderungen durch das Trocknen nur geringe sind. Im Milchertrage ergaben sich nur geringe Unterschiede. Das Lebendgewicht erfuhr während des Verss. nur unbedeutende Veränderungen. Ausnutzungsverss. mit 3 Tieren zeigten, daß das getrocknete Futter etwas schlechter verdaut wird als das frische Gras. Doch sind die Unterschiede in der Verdaulichkeit so gering, daß sie im Stärkewert kaum zum Ausdruck kommen. Der Verlust an Nährstoffen durch das Trocknen ist am erheblichsten beim Fett und Reineiweiß. — Nach Beobachtungen von SOXHLET (Bericht über die Arbeiten der K. Moorkulturanstalt im Jahre 1906, S. 177) sollen gerade die zur Gruppe der Phosphatide gehörigen Stoffe event. beim Trocknen große Verluste erleiden. Diesbezügliche Verss. ergaben, daß nur bei dem an der Luft getrockneten Futter ein Verlust an organischen P-Verbb. stattgefunden hatte, nicht aber bei dem im Trockenschrank hergestellten Futter. (Landw. Vers.-Stat. 75. 321—48. 18/9. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)

KEMPE.

A. Morgen, C. Beger und F. Westhauser, *Über den Einfluß der aus Futterrüben und Trockenschnitzeln hergestellten Extrakte auf den Fettgehalt der Milch.* In den mit 4 Ziegen ausgeführten Fütterungsverss., welche kein ganz eindeutiges Resultat gaben, ließ sich keine Beeinflussung der Milchfettproduktion durch Extrakte aus Rüben u. Schnitzeln feststellen. (Landw. Vers.-Stat. 75. 349—56. 18/9. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.)

KEMPE.

Analytische Chemie.

J. König, J. Hasenbäumer und C. Hassler, *Bestimmung der Kolloide im Ackerboden.* Für die Beurteilung eines Bodens ist außer seinem Gehalt an Nährstoffen vor allem die Menge der in ihm enthaltenen Stoffe von kolloidalem Charakter maßgebend. Die Best. der Größe des Kolloidgehaltes der Ackererde ist daher sehr wichtig. Vff. haben eine Anzahl von Verff. angewendet, um diese Best. auszuführen. I. Bestimmung der Bodenkolloide durch Farbstofflösungen. Die Absorptionsfähigkeit des Bodens für gewisse Farbstoffe ist hauptsächlich von seinem Gehalte an kolloidalen Tonsubstanzen abhängig. Zur Best. verwendet man am besten Methylviolett in wss. Lsg. Die Konzentration und die Bodenmenge muß dabei so gewählt werden, daß einerseits nicht aller Farbstoff, andererseits aber doch soviel davon adsorbiert wird, daß ein genügender Unterschied der Farbtintensität vor und nach der Absorption deutlich sichtbar ist. Die Best. kann zweckmäßig auf colorimetrischem Wege durch Vergleichslsgg. ausgeführt werden. Für die Farblsgg. werden in den meisten Fällen 3 Konzentrationen, nämlich 1, 2 und 3 g im l ausreichend sein.

II. Bestimmung der durch Kolloide bewirkten Absorption von Salzen, bezw. von Basen und Säuren. Vff. setzten die von KÖNIG, HASENBÄUMER u. MEYERING (Landw. Vers.-Stat. 74. 1; C. 1911. I. 259) begonnenen Unterss. über die Absorption der Nährsalze durch den Boden fort. Für die Absorptionsbest. wird zweckmäßig eine $\frac{1}{50}$ -n. Lsg. von Dikaliumphosphat gewählt, dessen Bestandteile vom Boden annähernd in dem im Salze vorhandenen Verhältnisse adsorbiert werden. Das Kalium wird hauptsächlich von dem kolloidalen Tone aufgenommen, die Phosphorsäure von dem Kalke, dem Eisenoxyd, bezw. der Tonerde. Die Bindung des Kaliums ist lockerer und kann durch Dämpfen, Oxydation mit H_2O_2 oder Einw. des elektrischen Stromes größtenteils oder ganz aufgehoben werden. Die Absorption der Phosphorsäure beruht zum größten Teile auf B. von unl. Kalkphosphaten usw., also auf chemischer Bindung. Unter

dem Einfluß der Wärme wird sie daher noch fester gebunden und kann selbst durch die starke Wrkg. des elektrischen Stromes nicht wieder ganz in Lsg. gebracht werden.

III. Bestimmung der ab- oder adsorbierten Ionen im Boden. Die Best. wurden durch mehrstündiges Dämpfen des Bodens bei 5 Atm. Druck, durch trockenes Erhitzen bei 200° und nachfolgendes Dämpfen oder durch Oxydation mit H_2O_2 ausgeführt. Als neues Verf. wurde die *Behandlung des Bodens mit einem starken elektrischen Gleichstrom* untersucht. Man benutzt hierzu zweckmäßig einen Dialysator. In das oben offene, unten mit Pergament überspannte Einsatzgefäß werden 200 g des Bodens, der vorher mit destilliertem W. gut verrührt ist, gespült und noch so viel W. zugegeben, daß die Höhe desselben ca. 4 cm beträgt. Dann wird das Einsatzgefäß in den äußeren Behälter eingehangen und dieser gleichfalls mit W. so weit gefüllt, daß das Flüssigkeitsniveau innen und außen gleich ist. Die Zuführung des elektrischen Stromes geschieht durch 2 Platinelektroden, von denen die eine als Anode auf dem Boden des äußeren Gefäßes unter der Membran ruht, die andere in das als Kathodenraum dienende Einsatzgefäß taucht. Vf. benutzten einen Strom 220 Volt Spannung. Durch einen Zusatzwiderstand wurde dafür gesorgt, daß der Stromverbrauch tunlichst nicht mehr als 3 Amp. betrug. Die Fl. im Einsatz- und Außengefäß wurde erneuert, wenn die Temp. auf 50° gestiegen war. Die nach diesem Verf. gel. Mengen nähern sich, soweit wenigstens das Kalium in Betracht kommt, denjenigen, die man durch Dämpfen und durch Oxydation des Bodens erhält.

IV. Beziehungen zwischen der Ernte und den durch die chemische und physikalische Untersuchung des Bodens gefundenen Ergebnissen. Beziehungen zwischen der Absorptionsfähigkeit von Farbstoffen, bezw. Dikaliumphosphat und der Ernte treten wohl bei Ober- und Untergrund eines und desselben Bodens, nicht aber bei verschiedenartigen Böden hervor. Indessen kann zur raschen Orientierung über allgemeine Bodeneigenschaften wohl die Feststellung der Farbstoffadsorption empfohlen werden, da sie leicht u. sicher ausführbar ist, wenn man die Vergleichslsgg. vorrätig hält. — Durch Vergleich der von den Pflanzen aufgenommen und der durch Dämpfen, Oxydation oder den elektrischen Strom gelösten Nährstoffe ergibt sich, daß nur bei dem Kalium gute Beziehungen auftreten, und zwar ergaben, wenn der Boden bis zu einer Tiefe von 20 cm berücksichtigt wurde, Dämpfen und Oxydation fast die gleichen Mengen, wie die, welche die Pflanzen aufgenommen hatten. Die elektrische Behandlung ergab nur wenig höhere Werte bei einmaliger Stromeinw., die doppelten Mengen bei erschöpfender Behandlung. — Die Phosphorsäure zeigte nur in weiteren Grenzen Beziehungen. — Beim Kalke treten die Beziehungen noch mehr zurück, da die 3 Verff. verhältnismäßig mehr Kalk als Kalium und Phosphorsäure lösen und die Pflanzen zu ihrem Wachstum weit weniger CaO notwendig haben. (Landw. Vers.-Stat. 75. 377—441. 18/9. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.)

KEMPE.

Ernst Sommerfeldt, *Über die Fortschritte der mikroskopischen Untersuchungsmethoden für Mineralogie und analytische Chemie während der letzten Jahre*. Zusammenfassende Übersicht der Arbeiten über mikrochemische Analyse und mineralogische Methoden der Mikroskopie. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 183—206. 3/10. [26/7.] Aachen.)

KEMPE.

C. Francis Bödecker, *Vereinfachte Celloidin-Entkalkungsmethode*. Das früher (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 21; C. 1908. II. 441) beschriebene, etwas umständliche Verf. hat Vf. folgendermaßen vereinfacht. Zur Darst. der sauren Celloidinlsg.

mischt man 10 ccm HNO_3 (D. 1,15) mit 30 ccm dicker methylalkoh. Celloidinlsg. Die entstehende gallertartige M. wird ausgepreßt und das so entstandene saure Celloidin in der doppelten Menge Methylalkohol gel. Die Entkalkung muß so langsam vor sich gehen, daß es zu keiner Gasentw. kommt, die die organischen Bestandteile des Objekts verzerrt. Ein 0,5 mm dickes Zahnschmelzstückchen läßt sich in 6 Tagen entkalken. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 158—60. 3/10. [26/7.] Berlin.)
KEMPE.

Fr. Zieglwallner, *Über die Fixierung und Färbung des Glykogens und die mikroskopische Darstellung desselben gleichzeitig neben Fett.* Zur alkoh. Fixierung benutzt Vf. folgende Lsgg.: 1%ig. Chromsäurelsg. in 84%ig. A. 15,0, 2%ig. Osmiumsäurelsg. 4,0, Eg. 1,0 oder folgende Mischung: Konz. Sublimatlsg. 20,0, 2%ig. Osmiumsäurelsg. 20,0, Eg. 10,0, absol. A. 50,0. Da bei alkoh. Fixierung manche Objekte zu stark erhärten, hat Vf. folgende Mischung für wss. Fixierung hergestellt: Trichlormilchsäure in Substanz 9,0, 2%ig. Osmiumsäurelsg. 24,0, Eg. 9,0, W. 58,0. Zur Färbung des Glykogens benutzt Vf. das Verf. von BEST (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 23. 585; C. 1907. I. 179). Von Vorfärbungen bewährten sich besonders Hämalaun und DELAFIELDSches Hämatoxylin, als Nachfärbung Bleu de Lyon. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 152—57. 3/10. [10/7.] München. Histol. Inst. der Univ.)
KEMPE.

Atherton Seidell, *Weitere Versuche über die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse.* Nachdem vergleichende Prüfungen der verschiedenen Methoden zur Best. des Jods in der Schilddrüse die Überlegenheit der neuen HUNTERSchen Methode (Journ. of Biol. Chem. 7. 321; C. 1910. II. 760) dargetan hatten, wurde der Jodgehalt zahlreicher Schilddrüsen vom Hunde mittels dieser Methode bestimmt. Die Bestst. erfolgten in der Weise, daß man jedesmal mehrere (2—32) Schilddrüsen von Hunden, die zu derselben Zeit getötet waren, zu einem Muster vereinigte u. den Jodgehalt dieser Muster ermittelte; insgesamt wurden 34 Muster analysiert. Der Jodgehalt derselben betrug 0,036—0,275%; es zeigten sich also ganz erhebliche Differenzen zwischen den verschiedenen Mustern. Beziehungen zwischen dem Jodgehalt der Schilddrüsen und der Jahreszeit, zu welcher die Tiere getötet waren, Beziehungen, wie sie F. C. KOCH für den Jodgehalt der Schilddrüsen des Schafes beobachtet zu haben angibt, ließen sich nicht nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 10. 95—108. Sept. Washington, Columbia.)
HENLE.

Oefele, *Kjeldahlverfahren mit Vanadiumpentoxyd.* Vf. hat das starke Sauerstoffübertragungsvermögen des Vanadiumpentoxyds bei Kjeldahlbestst. erprobt u. kommt zu dem Schluß, daß 0,1 g auf jede Best. genügen, um eine schnelle u. glatte Zers. der organischen Substanz herbeizuführen. Wegen der Stärke der Rk. muß anfänglich sehr vorsichtig erhitzt werden, um Überschäumen zu vermeiden. (Pharm. Zentralhalle 52. 1121—22. 19/10. New York.)
GRIMME.

J. Tillmans und A. Splittgerber, *Vereinfachung des Verfahrens zur Bestimmung von Salpetersäure in der Milch mit Diphenylaminschwefelsäure.* (Vgl. TILLMANS, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 676; C. 1911. I. 347.) Die Vereinfachung betrifft die Darst. des Serums und der Vergleichslsgg. Ersteres wird nach TILLMANS u. SUTTHOFF (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 49; C. 1910. II. 1078) gewonnen durch Schütteln von 25 ccm Milch im Schüttelzylinder von 50 ccm Inhalt mit 25 ccm einer Mischung gleicher Teile einer 5%ig. HgCl_2 -Lsg. u. einer 2%ig. HCl . Es kann sofort filtriert u. das wasserklare Filtrat auf HNO_3 geprüft werden, indem 1 ccm des Serums mit 4 ccm des Reagenses (TILL-

MANS, l. c.) versetzt und umgeschüttelt wird; nach 1 Stde. wird die entstandene Färbung beobachtet. Es ist zu beachten, daß durch längeres Stehenlassen dieses Serums die HNO_3 zers. wird; die quantitative Best. der HNO_3 muß demnach sofort nach Darst. des Serums erfolgen, da man schon nach einigen Stunden niedrigere Werte dafür erhält. Das Serum enthält außerdem noch Stoffe, welche die Diphenylaminrk. im Vergleich zu wss. Nitratslsgg. schwächen; diese Abschwächung beträgt etwa 10–26%. Zur quantitativen Best. arbeitet man daher mit wss. Vergleichslsgg. mit ausprobiertem Nitratgehalt. Füllt man je 0,45, 0,85, 1,2, 1,5 u. 2,0 ccm einer Lsg. von 0,1871 g KNO_3 in 1 l unter Zusatz von 2 ccm gesättigter NaCl -Lsg. auf 100 ccm mit W. auf, so entsprechen diese Vergleichslsgg. 1, 2, 3, 4, 5 mg N_2O_5 in 1 l der untersuchten Milch. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 22. 401–5. 1/10. [2/7.] Frankfurt a. M. Chem.-hyg. Abt. [Abt.-Vorst.: J. TILLMANS] des Städt. Hyg. Inst. [Direktor: M. NEISZER].) RÜHLE.

Walter Schmitz, *Über die Bestimmung des Antimons in roten Kautschukwaren.* 3 g des fein geraspelten Kautschuks werden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben aus schwer schmelzbarem Glas mit 40–45 ccm konz. H_2SO_4 so übergossen, daß alle Teile des Kautschuks mit H_2SO_4 benetzt sind. Nun fügt man einen kleinen Tropfen Hg oder eine kleine Messerspitze HgSO_4 oder HgCl_2 hinzu, versetzt die so vorbereitete Lsg. mit einem erbsengroßen Stück Paraffin (um das Schäumen zu verhindern) und erhitzt mit einem einfachen Bunsenbrenner so lange, bis der Kautschuk sich mit der H_2SO_4 derart umgesetzt hat, daß die Mischung eine Fl. geworden ist, und der durch Kohle geschwärzte Kolbenbauch sich zu klären beginnt. Jetzt läßt man die Mischung erkalten, fügt 2–4 g K_2SO_4 hinzu und erhitzt auf dem Sandbade weiter, bis die Lsg. wasserklar geworden ist. Nun läßt man erkalten, verd. mit W., setzt 1–2 g KHSO_5 (Kaliummetasulfat) und überschüssige Weinsäure hinzu und kocht die mit W. ausreichend verd. Lsg. (damit keine Verkohlung der Weinsäure erfolgt), bis der Geruch nach SO_2 verschwunden ist. Nun fügt man einige ccm verd. HCl hinzu, füllt auf 200 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Filter in eine Bürette und titriert 195 ccm der Lsg. entweder mit Jod und Thiosulfat (ROHMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1566; C. 1901. II. 146) oder einfacher mit KBrO_3 (NISSENSON u. SIEDLER, Chem.-Ztg. 27. 749; C. 1903. II. 601), da letztere Titration gleich in saurer Lsg. vorgenommen werden kann.

Mit Hilfe der angegebenen titrimetrischen Methode kann der *Antimongehalt roter Kautschukwaren* genau und auf bedeutend einfachere Weise bestimmt werden, als bei den bisher üblichen langwierigen und diffizilen gewichtsanalytischen Methoden.

Der von ROTHE (Chem.-Ztg. 33. 679; C. 1909. II. 933) angegebene Aufschluß mittels rauchender HNO_3 bei Ggw. von H_2SO_4 gibt nach Verss. des Vf. sehr gute Resultate, während die von FRANK u. BIRKNER (Chem.-Ztg. 34. 49; C. 1910. I. 1453) empfohlene Methode des Aufschlusses mittels Ammoniumpersulfat und HNO_3 schwer durchführbar ist. Bei dem vom Vf. angewandten Kautschukmaterial trat regelmäßig Entzündung ein, die erst nach Zugabe schwächerer HNO_3 vermieden werden konnte. (Gummi-Ztg. 25. 1928–30. 15/9.) ALEXANDER.

Fritz Frank, *Über die Bestimmung des Antimons in roten Kautschukwaren.* Gegenüber der Kritik von SCHMITZ (vgl. das vorst. Ref.) erklärt Vf., daß das von ihm und BIRKNER (l. c.) angegebene Aufschlußverf. absol. zuverlässig sei. Eine Einwaage von 2–4 g Material, wie sie SCHMITZ empfiehlt, sieht Vf. für unzweckmäßig an, da schon 0,5 g Einwaage genügendes Material für die Best. ergebe. (Gummi-Ztg. 25. 2002. 29/9.) ALEXANDER.

Walter Schmitz, *Über die Bestimmung des Antimons in roten Kautschukwaren.* Da das ROTHEsche Aufschlußverf. sofort, das von FRANK u. BIRKNER angegebene aber erst nach manchen Mißerfolgen und nur unter genauer Einhaltung bestimmter Bedingungen zum Ziele führte, sieht Vf. seine Kritik (vgl. die vorst. Ref.) für berechtigt an. Daß die von ihm angegebene Aufschlußmethode eine Einwage von 2—4 g gestattet, stellt einen wesentlichen Vorzug dar. Durch Anwendung von Ammoniumpersulfat läßt sich der H_2SO_4 -Aufschluß noch beschleunigen. Wenn der Kautschuk vollkommen gel. ist, und der schwarze Kolbenbauch sich zu klären beginnt, versetzt man die h. konz. Lsg. so lange mit festem Ammoniumpersulfat, bis die Fl. wasserklar geworden ist. Schwimmen dann in der klaren Lsg. noch kleine schwarze Kohlentelchen, so muß das Erhitzen auf dem Sandbade noch einige Zeit fortgesetzt und die Oxydation mit Ammoniumpersulfat wiederholt werden. Ist die Lsg. vollkommen klar, so verd. man reichlich und kocht längere Zeit, um die letzten Reste des Persulfats zu zerstören, was für die Titration wesentlich ist. Bei Anwendung des Persulfataufschlusses ist die jodometrische Titrationsmethode empfehlenswerter, als die $KBrO_3$ -Methode, weil unter Umständen der Persulfataufschluß schwach gelb gefärbt ist.

Gegenüber der Aufschlußmethode ROTHEs hat der vom Vf. angegebene Aufschluß den Vorzug der größeren Schnelligkeit (Aufschluß und Best. können in höchstens 2 Stdn. durchgeführt werden), gegenüber der FRANK und BIRKNER'schen Methode den Vorzug der größeren Sicherheit, beiden Methoden gegenüber den Vorzug der gänzlichen Abwesenheit von Nitraten und Stickoxyden, die bei der Titration störend wirken würden, und die man auch bei der gewichtsanalytischen Best. mittels H_2S möglichst vermeidet. (Gummi-Ztg. 25. 2002—3. 29/9.) ALEXANDER.

E. Feder, *Ein Vorschlag zur Prüfung des Honigs auf künstlichen Invertzucker.* Die von HARTMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 374; C. 1911. I. 1446) empfohlene Art der Ausführung der FIEBESchen Rk. verliert bei Verwendung von 25%ig. HCl an Schärfe. Vf. benutzt daher zur vorläufigen Orientierung das Verf. von BROWN (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 45. 751 [1907]) mit einigen Abänderungen. Es werden 5 g Honig mit 2,5 cem frisch bereiteter Anilinchloridlsg. (100 cem Anilin + 30 cem 25%ig. HCl) verrieben; es entstand bei Ggw. künstlichen Invertzuckers stets schon beim Verreiben eine himbeer- bis kirschrote Färbung, die nach $\frac{1}{4}$ Stde. verblaßte und allmählich in Orangerot überging. Bei negativem Ausfall der Rk. zeigt die Mischung eine hellgelbe bis schmutziggelbbraune Färbung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 412—13. 1/10. [4/7.] Aachen. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

H. P. T. Oerum, *Über die quantitative Bestimmung des Milchfettes mittels der Fettkugeln.* Zur quantitativen Best. des Milchfettes zum klinischen Gebrauche benutzt Vf. eine von PANUM beschriebene optische Methode in Verb. mit der Kenntnis der Anzahl der Fettkugeln. Die Einzelheiten des Verf. können in einem Referat nicht wiedergegeben werden. (Biochem. Ztschr. 35. 18—29. 18/8. [3/7.]) RONA.

F. Buchwaldt, *Berechnung der Fettmenge in der Milch durch Bestimmung der Lichtabsorptionsfähigkeit der Milch und der Anzahl der Fettkugeln in der Volumeneinheit.* Der vom Vf. angewandte App. zur Best. der Lichtabsorptionsfähigkeit der Milch beruht auf dem Prinzip des BUNSENSchen Photometers. Über die Berechnung der Zahl der Fettkugeln vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 35. 30—39. 18/8. [3/7.]) RONA.

Edwin Ackermann, *Über die Beziehungen des Lichtbrechungsvermögens und des spezifischen Gewichts des Milchserums.* Bei den von FENDLER, BORKEL und

REIDEMEISTER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 156; C. 1910. II. 917) angeführten Milchproben schwanken für Proben mit gleicher Brechung die D.D. des Essigsäureserums um 0,0010—0,0033. Demgegenüber hat Vf. festgestellt, daß bei gleicher Brechung die D.D. des Chlorcalciumserums höchstens eine Schwankung von 0,0003 zeigen. Die großen für das Essigsäureserum festgestellten Unterschiede lassen auf eine sehr stark schwankende Zus. dieses Serums schließen. Vf. gibt eine Vorrichtung an zur Darst. einer genügenden Menge des Chlorcalciumserums (etwa 65 ccm), genügend zur Ausführung der pyknometrischen Best. der D. für den Fall, daß kein Eintauchrefraktometer zur Hand ist. Zur Umrechnung dieser auf die Refraktometerzahl (Eintauchrefraktometer nach ZEISZ bei 17,5°) u. umgekehrt, nach WIEGNER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 70; C. 1910. II. 841), wird eine Tabelle gegeben. Die Best. der D. des Serums vermag indes das refraktometrische Verf. nicht zu ersetzen, hat vielmehr nur als Notbehelf zu gelten. Das Chlorcalciumserum empfiehlt sich durch seine rasche u. einfache Darst. u. seine wissenschaftlich genaue Definierung durch WIEGNER (l. c.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 22. 405—8. 1/10. [1/7.] Genf.) RÜHLE.

A. A. von Maslow, *Eine Modifikation der Reaktion von Nakajama zum Nachweis der Gallenfarbstoffe im Urin*. Statt des von NAKAJAMA (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 398; C. 1902. II. 1154) bei der genannten Rk. angewendeten FeCl₃ benutzt Vf. Wasserstoffsperoxyd. Die Rk. läßt sich auch mit einem alkoh. Extrakt von Gallensteinen anstellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 297—98. 27/9. 1911. [20/10. 1910.] Charkow. Chem.-mikroskop. Abt. der Med. Gesellschaft.) KEMPE.

Kurt Gottlob, *Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse*. Vf. verwahrt sich in den folgenden zwei Punkten gegen Ausführungen in der jüngsten Veröffentlichung P. ALEXANDERS (Gummi-Ztg. 25. 1109. 1145; C. 1911. I. 1613). 1. Vf. habe nirgends in seiner Dissertation behauptet, daß nach der Methode HARRIES' das Kautschuknitrosit „c“ quantitativ entstehe; er habe im Gegenteil ausdrücklich festgestellt, daß „die nicht oder nicht vollkommen gereinigten Nitrosite (1 und 2) nicht einheitliche Körper seien, daß diese sich aber bei weiterer Reinigung einem einheitlichen Körper nähern“ — eben jenem Nitrosit „c“ nach HARRIES. Vf. habe ferner unzweideutig wiederholt, daß bei der Einw. von N₂O₄ in erheblicher Menge Nebenrkk. entstehen, die man zu leiten oder wenigstens zu kontrollieren nicht in der Hand habe. — 2. ALEXANDER behauptet, daß des Vfs. Annahme, warum ALEXANDER seinerzeit zu niedrige Zersetzungspunkte für seine Nitrosite gefunden habe, falsch sei, gebe aber vorläufig keine andere Erklärung für diese Erscheinung. Auch die Abspaltung von CO₂ sei keine Erklärung dafür, daß auch des Vfs. Rohnitrosite im Schmelzpunktröhrchen bei höherer Temp. CO₂ hätten abgeben müssen. Vf. beharrt bis auf weiteres dabei, daß auch Rohnitrosite, sofern sie nur von Lösungsmittel u. freier salpetriger S. befreit sind, nicht unter ca. 120° schm. oder sich zers., meistens liege der F. oder Zersetzungspunkt noch höher.

Die von ALEXANDER festgestellte Tatsache, daß ca. 9% des Kautschukkohlenstoffs bei der Nitrosierung zu CO₂ oxydiert werden, glaubt Vf. auf das Auftreten von Nebenrkk. zurückführen zu können. (Gummi-Ztg. 25. 1561—62. 14/7.) ALEX.

Technische Chemie.

Gärtner, *Der heutige Stand der Wasserversorgungsfrage*. Vf. spricht sich für die Beibehaltung der Grenzzahl von 100 Keimen im ccm sowohl für das durch

Sand filtrierte Oberflächenwasser aus, als auch für alle anderen Reinigungs- und Sterilisationsmethoden. Er geht dann auf die Unterschiede von *Grund- und Quellwasser* und den Wert beider Wasserarten für die Versorgung ein, ferner auf die Schutzzonen für diese Bezugsquellen und die künstliche Gewinnung von Grundwasser. Nach Vf. liegt ein Teil der Zukunft der Grundwasserversorgung unserer großen Städte in der künstlichen Erzeugung von Grundwasser, und ferner lassen sich durch dieselbe die sehr gefürchteten, wahrscheinlich jedoch in viel geringerem Grade vorhandenen Schädigungen durch künstliche Vermehrung des Grundwassers vermeiden. — Vom gesundheitlichen Standpunkte aus ist von den *Stauweihern* in erster Linie zu verlangen, daß sie möglichst groß angelegt werden, u. daß die Zuflüsse an ihr oberes Ende geleitet werden, so daß nur monatealtes W. zum Konsum kommt. Geschieht dies, so werden etwa hineingelangte Krankheitskeime bestimmt eher abgestorben sein, als das W. getrunken wird. Selbstverständlich wird man sich auch Mühe geben müssen, alle unreinen Zuflüsse fernzuhalten. Die Frage, ob Talsperrenwasser filtriert werden muß, richtet sich nach der Infektionsmöglichkeit und nach der Sauberkeit der WW.

Vf. spricht über die Wasserfiltration, die Vorteile von Vorfiltern (REISERT, PUECH, GÖTZE), die Sedimentation ohne und mit Benutzung von Fällungsmitteln (Tonerdesulfat, $KMnO_4$), die Verwendung von $CuSO_4$ zur Verhütung von Algenwachstungen beim Stehen des zu sedimentierenden W., von desinfizierenden Mitteln (Chlorkalk, Ferrochlor). Zu den Filtrationsmethoden gehört das von MIQUEL und MOUCHET empfohlene „*filtre non submergé*“, ein Verf., das sich nicht überall bewährt hat, das JEWELLSche Filter, das KRÖNNKESche Filter. Weiter hebt Vf. die Vorteile der Wasserozonisierung und die Behandlung des W. mit ultraviolettem Lichte hervor; letzteres Verf. wird vorläufig nur für den Kleinbetrieb in Betracht kommen, u. spricht schließlich über die Beseitigung des Eisens u. Mangans, sowie über das Verrosten der eisernen Leitungsrohre. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 877—85. 9/9. [27/6.*] Jena. Verhandl. der 52. Jahresvers. d. Dtsch. Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Dresden.)

PROSKAUER.

Gg. Erlwein, *Über Wassersterilisierung mittels ultravioletter Strahlen*. Die hier geschilderten Verss. erstrecken sich nicht nur auf das Quarzquecksilberlicht (COURMONT, S. 731), sondern auch auf andere Lichtquellen, die schon längere Zeit in einer betriebssicheren und handlichen Form für andere Zwecke der Praxis vorhanden waren, u. von denen bekannt war, daß sie eine große Menge kurzwelligen Lichtes ausstrahlen. Als solche Lichtquellen kamen zunächst Bogenlampen in Betracht, wie sie zurzeit für die Finsenlichttherapie vorgeschlagen waren, also Lampen mit Elektroden aus Fe, Al oder Zn, bezw. Kohlen, die mit Salzen dieser oder anderer Metalle getränkt waren und reich im violetten und ultravioletten Teil des Spektrums emittieren. Nachdem mit der sogen. Kopierlampe befriedigende bakteriologische und ökonomische Resultate nicht erzielt worden waren, wurde die sehr kurzwelliges Licht ausstrahlende *Eisenbogenlampe* verwendet. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 cbm Rohwasser pro Stde. einem Wattverbrauch von 1175 Wattstunden pro cbm wurde eine Verminderung der Keimzahl von 70% erzielt, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,2 cbm pro Stde., und einem mittleren Wattverbrauch von 440 Wattstunden pro cbm eine mittlere Keimverminderung um 50%. Der geringe bakteriologische und ökonomische Effekt liegt darin, daß die Strahlung der Eisenlampe im Gebiete derjenigen Wellenlängen, gegen welche die Bakterien besonders empfindlich sind, nicht intensiv genug ist.

Eine andere Versuchsreihe mit der Ultraviolettstrahlung basiert auf dem Gendankengang, die ozonbildende Wrkg. zur Verstärkung der intensiven Ultraviolettstrahlung, insbesondere der Quarzquecksilberlampen, heranzuziehen, indem man

durch das von der Lampe bestrahlte W. gleichzeitig Preßluft in feiner Verteilung gehen ließ und dadurch die Bildungsmöglichkeit des Ozons auch unter W. schuf. Da aber in der an der Lampe vorbeigehenden Luft kein O_3 entstand, wurde auch kein höherer Sterilisationseffekt erzielt. — Das mit *Uviollampen* von SCHOTT u. GEN. und anderen Quecksilberlampen in Jena erzielte Resultat war, bezogen auf Wattstundenverbrauch pro cbm bestrahlten W. und den erreichten baktericiden Effekt, ungünstiger als bei den Quarzquecksilberlampen, doch auch günstiger als bei den probierten Metallbogenlampen.

Die Verss. mit den Quarzquecksilberlampen fielen außerordentlich günstig aus; es wurden zu den Prüfungen solche mit hohem u. niedrigem Spannungsabfall verwendet. Vf. beschreibt bei dieser Gelegenheit den Sterilisator für Hausanschlüsse System SIEMENS & HALSKE. Zur Sterilisierung des W. mit diesem App. werden pro cbm 100—200 Wattstunden, je nach der Beschaffenheit des W., erforderlich sein. Ein gutes vorgefiltertes W. hat bei einem Vers. in größerem Maßstabe (Marseille) unter Benutzung des WESTINGHOUSEschen Sterilisators mit einem Kraftaufwand von nur 40 Wattstunden pro cbm eine ausreichende Sterilisierung erfahren. Dem *Ozonverf.* steht das Bestrahlungsverf. noch nach; ersteres ist bereits für die Anforderungen großer zentraler Wasserwerke betriebssicher und zweckmäßig ausgebildet. Die Ozonisierung kann dadurch, daß sie sich des Ozonluftkreislaufes bedient, ohne Mehraufwand an Kraft, stets mit einem großen Überschuß an O_3 , also auch bei wechselnder Beschaffenheit des Rohwassers sterilisationssicher arbeiten; sie gibt daher selbst dann noch gute Resultate, wenn Rohwasser von schwacher, gelblicher Färbung, die übrigens meist durch O_3 beseitigt wird, oder mit schwacher Opaleszenz vorliegt, also auch in solchen Fällen, bei welchen das Ultraviolettlicht unökonomisch und unzuverlässig zu werden anfängt. Ein weiterer Vorteil des Ozonisierungsverf. liegt in der leichten Kontrolle des ozonisierten W. auf die Ggw. überschüssigen O_3 , wodurch die Wrkg. in bakteriologischer Hinsicht kenntlich gemacht wird.

Der von SIEMENS & HALSKE konstruierte Bestrahlungsapp. für Hausanschlüsse ist dadurch charakterisiert, daß durch eine einzige Handhabe die Lampe durch Kippen gezündet u. dabei der Wasserhahn gleichzeitig geöffnet wird. Der Wasserzufluß ist regulierbar. Außerdem ist noch eine elektromagnetische Vorrichtung vorgesehen, die einen Wasserdurchfluß durch den App. nur dann gestattet, wenn die Lampe wirklich gezündet hat; auch wenn die Lampe ausgeht, schließt sich der Wasserzuflußhahn selbsttätig. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 955—59. 30/9. Berlin. Elektrochem. Abtlg. der SIEMENS & HALSKE-Akt.-Ges. Wernerwerk.)

PROSKAUER.

Fritz Emslander, Wodurch wird die Ausscheidung von Eiweiß im fertigen Flaschenbier verursacht, trotz normaler Behandlung im Sudhaus und Keller? Die Eiweißausscheidung im fertigen Flaschenbier wird als eine elektrochemische Rk. betrachtet derart, daß das Eiweißmolekül zuerst durch den Einfluß von Elektrolyten (Basen, Säuren usw.) chemisch verändert (denaturiert oder modifiziert) wird. Darauf erfolgt durch Änderungen der Oberflächenspannung und der Potentialdifferenz ein Zusammenkleben der denaturierten Teilchen zu größeren Flocken, was zur sichtbaren Trübung und zu Niederschlägen führt. (Kolloidchem. Beihefte 3. 47—84. 10/10.)

HENLE.

Engelhard Wychgram, Über Mikrophotographie in natürlichen Farben. Nach einer kurzen Beschreibung der Farbenphotographie bespricht Vf. ihre Anwendung zur Anfertigung von farbigen Mikrophotogrammen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 174—82. 3/10. [31/7.] Kiel.)

KEMPE.

A. Klages, Kautschuk und Kautschukersatzstoffe. Vf. weist zunächst auf die Bedeutung des *Kautschuks* hin, die sich besonders an der Tatsache erkennen läßt, daß fast ein Drittel der Einfuhr von Rohstoffen für die chemische Industrie im Jahre 1910 (183,6 von 600 Mill. Mark) auf Kautschuk entfällt, und bespricht dann kurz die Verss. zur synthetischen Darst. von Kautschuk, das Verhältnis des Wildkautschuks zum Plantagenkautschuk, die Koagulation des Latex, die Eigenschaften des Rohkautschuks und dessen Verarbeitung, die Vulkanisation, die Regeneration des Kautschuks, sowie die bei der Vulkanisation der fetten Öle entstehenden Kautschukersatzstoffe (Factis). (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1505—8. 11/8. [26/3.]*) Salbke-Westerhüsen.)

ALEXANDER.

Ferd. Schulz, Über den Einfluß von Selen bei der Raffination der Mineralöle. Schwierigkeiten bei der Raffination von Petroleum und Paraffin sollten von einem geringen Selengehalt der verwendeten Schwefelsäure herrühren. In der Tat zeigten alle Proben von Petroleum nach dem Durchschütteln mit selenhaltiger Schwefelsäure eine Trübung. Die Verfärbung erscheint bei Anwesenheit von seleniger Säure viel intensiver, als wenn reines Selen in demselben Gewichtsverhältnis zur Wrkg. kommt. Ein bereits raffiniertes Petroleum vergilbt durch Vermischen mit selenigsäurehaltiger Schwefelsäure beträchtlich. Die Verfärbung wird um so intensiver, je mehr Schwefelsäure man zur Raffination verwendet und läßt sich durch wiederholte Raffination mit reiner Schwefelsäure nicht beseitigen. Schon während der Raffination färbt sich selenigsäurehaltige Schwefelsäure stark dunkel; man kann auf diese Weise (d. h. durch Schütteln mit reinem, gut raffiniertem Petroleum) noch 0,005% SeO_2 in der konz. Schwefelsäure durch Schwarzfärbung nachweisen (reine H_2SO_4 färbt sich dabei höchstens braun). Dieselbe Rk. wird jedoch auch durch N_2O_5 u. N_2O_3 hervorgerufen. Nach dem Verdünnen wird reine Raffinationsabfallsäure milchigweiß, während SeO_2 -haltige S. einen braunen Nd. abscheidet. Der Einfluß von seleniger S. bei der Raffination scheint nicht so intensiv zu sein, wie die Einw. von N_2O_5 u. N_2O_3 ; bei einem Gehalt von 0,1% SeO_2 ließ sich bei raffiniertem Petroleum keine Wrkg. mehr nachweisen. — Bei der Behandlung von reinem Bzl. u. Bzn. (0,730) mit seleniger S. ließ sich keine Verfärbung beobachten. — Die Ursache der Verfärbung von Petroleum beim Vermischen mit SeO_2 -haltiger Schwefelsäure scheint in einer direkten Oxydation zu bestehen; man bemerkt die Ausscheidung von rotem Selenpulver an den Glaswänden. — Eine Verfärbung des Petroleum zeigt sich auch beim Schütteln mit konz. H_2SO_4 u. MnO_2 . (Chem.-Ztg. 35. 1129—30. 10/10. Prag.)

BLOCH.

L. Meunier und A. Seyewetz, Neue Studien über die Gerbung der Gelatine und der Haut. — Anwendung bei der Konservierung der Häute und bei der gemischten Gerbung. Vf. haben ihre früheren Verss. (S. 1000) erweitert und auch auf die Prüfung des Chlors und Jods und der Hypochlorite und Hypojodite ausgedehnt. Chlor als Gas zerstört Gelatine; Chlorwasser macht Gelatine in Ggw. von NaCl um so vollständiger unl., um so niedriger die Temp. ist (0°); Na- und Ca-Hypochlorit ebenfalls, geeignet sind Tempp. von $10-12^\circ$. Der Gehalt der unlöslich gemachten Gelatine an Cl ist verhältnismäßig konstant, er beträgt 0,25—0,50%. Brom verhält sich dem Chlor ganz ähnlich; der Gehalt der unlöslich gewordenen Gelatine an Br beträgt im Mittel 0,9%. Jod bewirkte in keinem Falle ein Unlöslichwerden der Gelatine. Haut verhält sich hierbei ganz der Gelatine entsprechend; die Gerbung ist nicht so intensiv wie bei Verwendung von Chinonen. Die erhaltenen Ergebnisse können verwertet werden zur Konservierung von Blößen (am geeignetsten ist hierzu Chlorkalk) u. zur vorläufigen Gerbung. MEUNIER (TANNERS Year Book 1911. 78) faßt den Zweck der vor-

läufigen Gerbung dahin zusammen: Beschränkung des Aufblühens der Haut, Trennung der Hautfasern u. Vermehrung der absorbierenden Oberfläche, Gerbung der Narben-seite ohne Verminderung ihrer Feinheit und ohne Vermehrung ihrer Dichte, Ver-mehrung der Widerstandskraft der Hautfaser gegenüber gerbenden Stoffen bei der Schnellgerbung. (Collegium 1911. 373—79. 21/10. [10/10.]) RÜHLE.

Bibliographie.

- Evans, J. C.**, Physico-chemical Tables for the use of Analysts, Physicians, Chemical Manufacturers and Scientific Chemists. Volume II: Physical and analytical Chemistry. London 1911. roy. 8. 702 pg. half-morocco. Mark 37,50.
Vol. I. 1906. half-mor. Mark 25.
- Findlay, A.**, Practical Physical Chemistry. 2. edition. London 1910. 8. XII and 288 pg. with 93 figures. cloth. Mark 4,80.
- Holleman, A. F.**, Lehrbuch der Organischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 9. Auf-lage. Leipzig 1911. gr. 8 mit Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Kipping, F. S.**, and **Perkin, W. H.**, Inorganic Chemistry. 2 parts. London 1911. 8. 764 and 446 pg. cloth. Mark 12.
- Koch, L.**, Pharmakognostischer Atlas. Mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Teil II. Band I. Lieferung 5. Leipzig 1911. 4. SS. I—III und 115—138 mit 5 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 3,50.
Band I (Rinden, Hölzer u. Rhizome), jetzt vollständig, 141 SS. mit 24 Tafeln. Mark 20. — Mikroskop. Analyse der Drogenpulver. 4 Bände. 1900—1908 mit 71 Tafeln und Fig. Mark 70,50.
- Martin, G.**, Triumphs and Wonders of modern Chemistry. London 1911. 8. 378 pg. cloth. Mark 7,80.
- Noyes, W. A.**, Organic Chemistry for the Laboratory. 2. edition, enlarged. Easton, Pa., 1911. roy. 8. XI and 291 pg. with 41 figures. cloth. Mark 8,80.
- Rakusin, M. A.**, Die Polarimetrie der Erdöle. Ihre Geschichte und gegenwärtige Entwicklung, sowie ihre Bedeutung für die Erdölgeologie u. a. Zweige der Naturwissenschaft. Berlin 1911. gr. 8. VIII u. 404 SS. Mark 16.
- Rideal, S.**, Disinfection and the Preservation of Food, together with an account of the Chemical Substances used as Antiseptics and Preservatives. 3. edition. London 1911. 8. 494 pg. with figures. cloth. Mark 15,50.
- Roth, W. A.**, und **Eisenlohr, F.**, Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig 1911. 8. mit 27 Figuren, 17 Tabellen, sowie Logarithmen. Leinenband. 146 SS. Mark 6.
- Slawkowschy, W.**, Die Amide und ihre Rolle im Stoffwechsel unserer Haustiere. Wien 1911. gr. 8. 25 SS. Mark 1,60.
- Thompson, M. de K.**, Applied Electrochemistry. London 1911. 8. with figures. cloth. Mark 9,50.
- Zentralblatt für Biochemie und Biophysik**, mit Einschluß der theoretischen Immunitätsforschung. (Zentralblatt für die gesamte Biologie. Neue Folge.) Herausgegeben von **C. OPPENHEIMER**. Generalregisterband zu Abteilung I (Biochemisches Zentralblatt), Band 1—9 und Abteilung II (Biophysikalisches Zentralblatt), Band 1—4, bearbeitet von **W. Wolff**. 2. Hälfte. Berlin 1911. gr. 8. SS. 321—1039. Mark 46.
Das jetzt vollständige Generalregister, 1039 SS. Mark 66.