

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 26.

26. Juni.

Apparate.

H. Serger, *Behelfsapparaturen im Laboratorium*. Vf. zeigt, wie man aus einfachen Mitteln App. herstellen kann, welche eine Reihe der üblichen Instrumente und App., wie Pyknometer, Rückflußkühler, Scheidetrichter, KIPPSche App., Gasbahnbüretten, Gärungssaccharimeter etc. ersetzen können. Abbildungen erleichtern die Anfertigung derartiger Behelfsapparaturen. (Apoth.-Ztg. 27. 332—34. 4/5.)

DÜSTERBEHN.

Fritz Großmann, *Gummiwaren im Fabriklaboratorium*. Vf. erörtert die Anforderungen, die an Gummischläuche je nach ihrem Verwendungszweck zu stellen sind, und bespricht die Art, in der verschiedene Gummiwaren (Stopfen, Kappen, Gasblasen, Schwämme, Hartgummigeräte, Handschuhe etc.) im Laboratorium Verwendung finden können. Abgebildet sind ein Saugheber, ein pneumatischer Ballonabfüllapp., eine Bürste zum Reinigen von Schläuchen und ein Gasbeutel. (Chem.-Ztg. 36. 417—18. 16/4. 446—47. 20/4.)

ALEXANDER.

W. A. Ernst, *Ein Ersatz für den Gebläsebrenner*. Vf. beschreibt eine Einrichtung, die es ermöglicht, auf sehr einfache Weise einen gewöhnlichen Bunsenbrenner in einen Gebläsebrenner umzuwandeln. Ein kleiner Nagel wird ungefähr einen Zoll vom unteren Teil des Schornsteins eines Brenners angebracht, auf diesem Nagel ruhend hängt ein η -förmig gebogenes Stück Draht in die Röhre des Brenners hinunter. Die Entfernung des Drahtes vom Brenner, die für jeden Brenner verschieden ist, muß erst durch Heben und Senken des Schornsteins ausprobiert werden. Bei richtigem Sitzen des Drahtes im inneren Konus der Flamme erhält man bei voller Gaszufuhr einen Brenner, der den Gebläsebrenner völlig ersetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 221—22. März 1912. [8/11. 1911]. Ragland. Albana. Lab. of Atlantic and Gulf Portland Cement Co.)

STEINHORST.

C. S. Williams jun., *Filtrierapparat*. Vf. beschreibt eine praktische Einrichtung, um die abgesaugten Filtrate und Waschwässer getrennt auffangen zu können. Der App. besteht aus einem Dreiveghahn, dessen einer Arm U-förmig gebogen ist und den Trichter trägt, die beiden anderen Arme stehen mit zwei Saugflaschen in Verbindung, in die je nach Wunsch das Filtrat gesaugt werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 222. März 1912. [28/10. 1911] Auburn, Ala. Chem. Lab. of the Alamba Polytechn. Inst.)

STEINHORST.

Kleemann, *Filtriervorrichtung zum getrennten Auffangen von Flüssigkeiten*. Der App. ist ein Vakuumexsiccator, bestehend aus dem porzellanen Fassungsgesäß (A) und einem aufgeschliffenen Glasdeckel M. A hat drei Abteilungen von je etwa 1 l Inhalt. An jede Abteilung ist am Boden ein Tubus mit Hahn zum Entleeren der Fl. angesetzt. Unterhalb des oberen Randes von A befindet sich auch ein Tubus zur Verbindung des Exsiccators mit der Luftpumpe. Der einschiffelne Filtrieraufsatz zur Aufnahme des Goochtiegels endigt unten in das

seitlich umgebogene Ausflußrohr. Will man nun verschiedene Fl. während der Filtration isoliert auffangen, so geschieht dies durch Drehen des Filtrieraufsatzes. Zu beziehen von: WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin NW. 40, Heidestr. (Chem.-Ztg. 36. 506. 4/5. Landw. Kreisversuchsstation f. Mittelfranken, Triesdorf.) JUNG.

H. J. Prins, *Vakuumsublimierapparat*. In einer Retorte mit sehr weitem Hals ist mittels Gummistopfens eine einerseits geschlossene, mit k. W. gefüllte Röhre eingelassen. An ihr setzen sich die Krystalle ab, wenn die Retorte mit der Substanz in einen Asbestkasten zur Erwärmung gesetzt wird. Von der Retorte kann ein Seitenrohr zur Luftpumpe abzweigen. (Chemisch Weekblad 9. 343. 27/4. Delft. Lab. voor org. Chemie d. T. H.) LEIMBACH.

W. D. Richardson und E. F. Scherubel, *Ein abgeänderter Wileyscher Extraktionsapparat*. Vf. haben die Nachteile des WILEYschen *Extraktionsapparates*, die in dem geringen Inhalt des Tiegels und in der Schwierigkeit des Perkolierens durch Asbestwolle besteht, durch Änderung der Apparatur behoben. Der App. ist durch Einfügung eines Aluminiumtiegels mit perforiertem Boden, welcher die Extraktionsschale trägt, für Perkolierungen abgeändert. Eine zweite Form des Tiegels besteht in der Einfügung eines Siphons aus nickelplattiertem Messing. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 220—21. März 1912. [13/11. 1911.] Chicago. Lab. of SWIFT and Co.) STEINHORST.

W. Krzizanowski, *Laboratoriumsrektifikationsapparate nach dem E. Barbetschen Systeme*. Beschreibung und Gebrauchsweise der Apparate. Vortrag, gehalten auf dem II. MENDELEJEV-Kongreß 28/12. 1911. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 384—95. 20/3.) FRÖHLICH.

W. L. Hadlock, *Eine erprobte Verbesserung an dem Kjeldahlschen Destillationsapparat*. Die *Kjeldahlschen Kolben* ruhen auf einem Eisenblech, welches Löcher für die Flaschen enthält. Das Blech ist an einem Rahmen aus Eisendraht befestigt, der Rahmen läuft nach oben in einen Hebelarm aus, der mit Drähten in der Mitte des Kondensrohres befestigt ist. Das Sicherheits-, sowie das Destillationsrohr sind mittels eines Eisenbandes an dem Kondensrohre befestigt. Durch die bewegliche Unterlage wird ein Zerbrechen der Kolben verhindert, sowie auch eine Lockerung der Gummistopfen vermieden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 222—23. März 1912. [6/11. 1911.] PULLMANN. Wash. Chem. Lab. Washington State Exp. Stat.) STEINHORST.

Paul Nicolardot, *Apparat zum Messen der Gase*. Der App., welcher zum Messen des vom metallischen Al bei der Behandlung mit S. entwickelten H (Best. des im Al enthaltenen Al_2O_3) dienen soll, ist eine Modifikation des bekannten WIBORGHschen App. Die Änderungen sind folgende. Das Volumen der sich über der Meßröhre befindenden Kugel ist auf ca. 1,5 l erhöht worden, wodurch es möglich geworden ist, ca. 1 g Al zur Best. zu verwenden. Die Meßröhre und die mit der äußeren Luft in Verb. stehende Röhre stehen nebeneinander in einem großen, mit fließendem W. gefüllten Gefäß. Zwei parallele Wandungen dieses Gefäßes bestehen aus Spiegelglas, wodurch das Ablesen der Meßröhre wesentlich erleichtert wird. Auch der übrige Teil des App. wird dadurch auf dieselbe Temp. gebracht, daß das Leitungswasser in den Kühler eintritt, welcher sich über dem Versuchskolben (in welchem das Al mit der S. behandelt wird) befindet. Von hier aus fließt das W. in den eben erwähnten Spiegelglasrezipienten und von dort aus in ein kleines, zylindrisches Gefäß, welches nach beendigter Operation den Versuchs-

kolben aufnimmt. Die wesentliche Neuerung aber ist die Einfügung einer genau geeichten, automatischen Pipette, deren Fassungsvermögen kleiner als das der Meßröhre ist. Diese Pipette, welche sich gleichfalls in dem Spiegelglasrezipienten befindet, ermöglicht es, den App. auch dann zu benutzen, wenn die von der angewandten Al-Menge entwickelte Gasmenge nicht ausreicht, die Meßröhre teilweise zu füllen. Es wird in diesem Falle die Pipette so oft mit Luft gefüllt, bis das Gasvolumen groß genug ist. — Der App. ist im Original durch eine Fig. wiedergegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 406—10. 20/4.) DÜSTERBEHN.

F. Müller, *Aspirator mit gleichbleibender Ausflußgeschwindigkeit*. Mit Hilfe der Vorrichtung (Fig. 57) läßt sich jeder größere Ballon oder Blechzylinder in einen mit konstanter Geschwindigkeit saugenden Aspirator verwandeln. Das am Ausflußbahn oder an einem Heberrohr mittels genügend langem Gummischlauch befestigte Mundstück *A* sinkt durch Vermittlung einer Aufhängeschnur genau so schnell und um so viel, wie das *W.* im Behälter, das den am anderen Ende der Schnur angebrachten Schwimmer *S* trägt. Die schwach gefirniste, in Glasrohr geführte Schnur tritt durch den Quecksilberverschluß *V* ins Freie. Die Geschwindigkeit des Gasstroms ist jederzeit meßbar durch die Zeit in der ein bestimmtes Volumen ausfließt. Ein Regulierungsquetschhahn *R* ermöglicht die Einstellung jeder Geschwindigkeit. Die Vorrichtung dient zum Eichen von Geschwindigkeitsmessern für langsame Ströme, zur Feststellung der zulässigen Geschwindigkeiten für Absorptionsreaktionen, zur Prüfung der Wrkg. von Waschgefäßen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 819—20. 26/3. [9/3.] Chem. Inst. d. Forstakad. Tharandt.) JUNG.

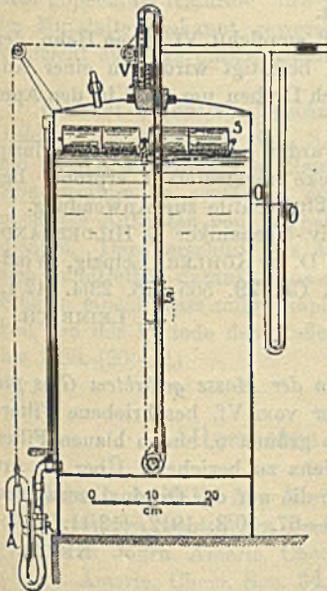


Fig. 57.

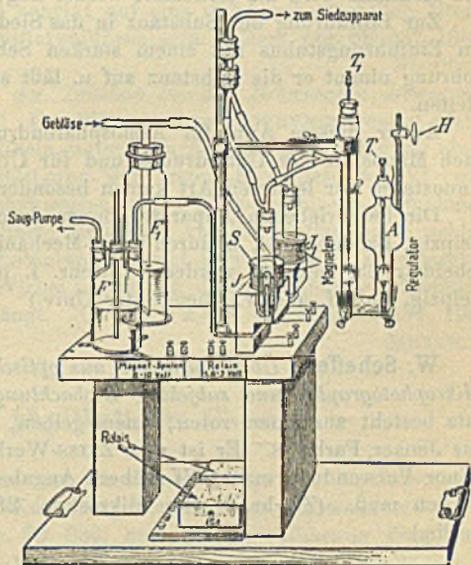


Fig. 58.

Ernst Beckmann, *Druckregulatoren für ebullioskopische Versuche*. Zum Ausschluß atmosphärischer Druckschwankungen bei ebullioskopischen Verss. dient ein Manostat (Fig. 58), bei welchem ein konstant zu haltendes Luftvolumen *A* von der Atmosphäre abgeschlossen werden kann. Das als Sperrflüssigkeit dienende 5%ige

Glycerin enthaltende W. steht bei Öffnung des Hahnes *H* unter Atmosphärendruck, also in beiden Schenkeln *A* und *R* gleich hoch. Die beiden Glasschwimmerchen besorgen den elektrischen Kontakt bei Niveauänderungen. Am Boden derselben befindet sich je ein Tropfen Hg, in das von unten eingeschmolzene Pt-Drähte hineinragen. Diese tauchen andererseits in Hg-Röhrchen, in deren unterem Teil Pt-Drähte eingeschmolzen und so befestigt sind, daß sie nicht abbrechen können. Für die Zuleitung sind Cu-Drähte angelötet. Wird nun *A* durch Verschuß des Hahnes *H* von der Außenluft abgesperrt, sind weiterhin die mit *T*, *T*₁ verbundenen Pt-Kontaktspitzen bis nahe an die Oberfläche des Hg der Schwimmer gebracht, und ist das Luftvolumen in *R* mit demjenigen des Siedeapp. verbunden, so wird jede Druckänderung im App. Niveauänderungen in *R* und *A* veranlassen. Steigt der Druck im App., so hebt sich das Schwimmerchen in *A*, und der Hg-Kontakt wird geschlossen. Der Strom eines Trockenelements oder Akkumulators von 1,0—2 Volt erregt ein Relais, u. dieses schließt einen Strom von 8—10 Volt, welcher zur Solenoidspule *I* führt. Diese aber hebt das mit Kork u. Eisenring umgebene Röhrchen *S* aus dem Hg, worin es bis dahin tauchte, u. stellt dadurch eine Kommunikation des Gasraumes *R* mit dem unter *S* befindlichen eng ausgezogenen Glasröhrchen und weiterhin mit dem Luftraum der Flasche *F* u. der Saugpumpe her. Sofort senkt sich das Schwimmerchen in *A*, der Kontakt wird gelöst, u. die Saugluft abgestellt. Stellt sich umgekehrt im App. Unterdruck ein, hat z. B. die Pumpe etwas zuviel abgesogen, so steigt das Schwimmerchen in *R*, u. der Kontaktschluß erregt durch Vermittlung eines zweiten Relais die Drahtspule *I*₁, welche den Luftraum *R* in analoger Weise mit *T*₁ u. dem Gebläse in Verbindung bringt. Nach erfolgtem Druckausgleich sinkt das Schwimmerchen in *R* wieder, u. mit Aufhebung des Kontakts wird die Druckluft wieder abgesperrt.

Zur Einführung der Substanz in das Siedegefäß empfiehlt Vf. einen Hahn, der am Einführungstubus mit einem starken Schlauch befestigt wird. In einer Anbohrung nimmt er die Substanz auf u. läßt sie nach Drehen um 180° in den App. gleiten.

Außer diesem App. für Atmosphärendruck wurden nach demselben Prinzip auch Manostate für Unterdrucke und für Überdrucke konstruiert u. erprobt. Bei Manostaten der letzteren Art kamen besondere Preßluftventile zur Anwendung.

Die beschriebenen Apparate können durch Univ.-Mechaniker G. HILDEBRAND, Leipzig, Brüderstr. 34, u. durch Univ.-Mechaniker a. D. F. KÖHLER, Leipzig, Windscheidstr. 33, bezogen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 565—76. 23/4. [12/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie der Univ.)

LEIMBACH.

W. Scheffer, *Über Lichtfilter aus optischem, in der Masse gefärbtem Glas für Mikrophotographie und subjektive Beobachtung.* Der vom Vf. beschriebene Filtersatz besteht aus einem roten, einem gelben, einem grünen u. einem blauen Filter aus Jenaer Farbglas. Er ist vom ZEISS-Werk in Jena zu beziehen. Über die Art seiner Verwendung macht Vf. nähere Angaben, für die auf das Original verwiesen werden muß. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 456—67. 30/3. 1912. [12/11. 1911.] Berlin.)

KEMPE.

W. R. Forbes, *Apparat zum Studium der Diffusion des Chlorgases.* In einem oben offenen, mit N gefüllten Standzylinder stehen verschieden lange Reagenzgläser, die mit einer Lsg. von Stärke und KJ gefüllt sind; auf diesen Zylinder wird ein mit Chlor gefüllter Zylinder mit der Öffnung nach unten aufgesetzt. Im längsten Reagenzglas tritt zuerst Blaufärbung auf. (Chem. News 105. 193. 26/4.)

FRANZ.

Hugo Krüß, *Spektrophotometer und Farbmischapparat*. Es handelt sich um ein Instrument, mittels welchem man verschiedene Farben zweier Lichtquellen oder auch einer einzigen Lichtquelle auf ihre Helligkeit untersuchen kann. Es werden zwei Konstruktionen mitgeteilt. Näheres im Original. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 369—73. 20/4. Hamburg.)
LEIMBACH.

W. C. Slade, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Wertes von Farben- und Schutzanstrichen für Eisen und Stahl*. Um Eisen oder Stahl gegen das Rosten zu schützen, muß ein für Feuchtigkeit und Sauerstoff undurchlässiger Schutzanstrich vorhanden sein. Um den Wert eines solchen Schutzanstrichs zu messen, hat Vf. einen App. konstruiert. Der App. ist auf Grund der elektrischen Korrosionstheorie aufgestellt und besteht aus einer Reihe von sog. „Farbzellen“, durch die man den elektrischen Strom messen kann, der durch W. und O-Einw. auf Eisen oder Stahl entsteht. In jeden Arm eines U-förmig gebogenen Glasröhrchens, welches mit n. KCl-Lsg. angefüllt ist, taucht eine aus weichem Eisendraht angefertigte Spirale. Beide Spiralen sind von verschiedener Länge, die längere ist mit dem zu untersuchenden Schutzanstrich versehen. Die Spiralen sind durch einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden und bilden die sog. „Farbzelle“, durch die der elektrische Strom gemessen wird, der durch Luft und Feuchtigkeit, die durch den Schutzanstrich dringen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 189—98. März 1912. [20/12. 1911.]
STEINHORST.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Verlötung von Bleiröhren*. Die unmittelbare Lötung des Bleies, allein mittels metallischen Bleies, ist nach dem „Speculum Naturale“ des VINCENTIUS BELLOVACENSIS (gestorben 1264) bereits im Mittelalter bekannt gewesen und scheint auf eine nicht unbedeutend ältere, vielleicht auf eine antike Tradition zurückzuführen sein. (Chem.-Ztg. 36. 437. 18/4.)
BLOCH.

Samuel Lifchitz, *Verschiebung der Teilchen bei der Brownschen Bewegung. Bildung von Wirbeln*. (Vgl. S. 1417.) Das Phänomen von BJERKNES genügt nicht, um die Verschiebung von Rauchpartikeln unter dem Einfluß der Entladung eines Kondensators zu erklären. Zur Bestätigung der ersten Hypothese des Vf. war noch das Auftreten von Wirbeln nachzuweisen, wozu photographische Aufnahmen dienten. Der Verschluß des App. öffnete sich kurz vor der Entladung u. schloß sich unmittelbar darauf. Aus den Photographien geht hervor, daß ein sehr rascher Stoß in einem Gase mikroskopische Wirbel hervorruft, deren Rotationsgeschwindigkeit von der Periode des Stoßes abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1084 bis 1086. [20/4.*.]
MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edwin A. Hill, *Der Kartenindex über die chemische Literatur des Patentamtes der Vereinigten Staaten von Amerika*. Kurze Angaben über das angewendete System (vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 936) und die Durchführung desselben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 416—18. April. [9/1.])
BLOCH.

R. D. Kleeman, *Über das Gesetz der Molekularattraktion*. TYRER kommt (vgl. S. 871) im Laufe einer theoretischen Unters. über das Gesetz der Molekularattraktion zu Schlüssen, denen die Annahme zugrunde liegt, daß die spezifische Wärme einer Fl. bei konstantem Vol. sich mit der D. ändern muß, wenn die Gesamtänderung der Energie einer sich bei konstanter Temp. ausdehnenden Fl. nicht gänzlich aus den

Änderungen der potentiellen Energie der Attraktion u. des äußeren Druckes gebildet wird. Der Vf. setzt auseinander, daß diese Annahme irrig ist. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Änderung der potentiellen Energie einer Substanz mit dem Vol. zum Teil in einer Änderung der inneren Energien der Moleküle besteht. (Philos. Magazine [6] 23. 656—60. April. [21/2.] Cambridge.) BUGGE.

N. Puschin und I. Grebenschtschikow, *Über die Anwendung der pyrometrischen Methode zur Untersuchung der Gleichgewichte bei hohen Drucken*. Wird bei konstantem Druck die Temp. des Systems langsam verändert, so wird beim Gleichgewicht dieselbe zeitweilig konstant wegen der Veränderung der inneren Energie des Systems beim Übergang des Stoffes in eine andere Phase. Der Haltepunkt der Temp. zeigt hier den Schmelzpunkt oder Krystallisationspunkt des Stoffes bei konstantem Druck an.

Diese Methode der Best. von Gleichgewichtsgrenzen ist von TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 40. 54; C. 1904. II. 411) für Drucke von 1 Atmosphäre ausgearbeitet worden, die Vf. modifizierten den TAMMANNschen App., so daß er für Drucke bis zu mehreren Tausend Atmosphären verwendet werden konnte. Der App. ist von der Firma SCHAEFFER & BUDENBERG ausgeführt worden. Als Thermoelement verwendeten Vf. das Paar Eisen-Nickelin, dessen EMK. im Intervall 20—120° eine geradlinige Funktion der Temp. ist. Die k. Lötstelle des Pyrometers tauchte in schmelzendes Eis und war mit den Drähten des selbstregistrierenden Pyrometers von N. KURNAKOW verbunden, welches gestattet, die Temperaturkurven automatisch zu notieren, außerdem wurden während der Arbeit die Angaben des Galvanometers notiert. Das Manometer gestattet, den Druck von 3—5 kg abzulesen. Um Überkaltungserscheinungen auszuschalten, wurde so verfahren, daß nach dem Abkühlen des App. auf 1—2° unter den zu erwartenden Erstarrungspunkt, der Druck plötzlich um 300—500 kg erhöht wurde, wodurch die Krystallisation eintrat, was am Galvanometer abgelesen werden konnte. Jetzt ließ man den Druck auf die frühere Größe fallen, und die weitere Krystallisation verlief unter einander entsprechenden Drucken und Temp.

Die Vf. haben die Abkühlungskurven bei verschiedenen Drucken folgender Stoffe untersucht: *Diphenylamin*, *Urethan*, *p-Nitroanisol*. Für das *Diphenylamin* wurde gefunden, daß die Abhängigkeit der Schmelztemp. vom Druck durch die Gleichung: $t = 53,2^\circ + 0,02789 p - 0,00000165 p^2$ ausgedrückt werden kann, woraus folgt, daß bei 8450 kg die Krystallisationstemp. ein Maximum bei 170° erreicht und hiernach fällt. Für das *Urethan* resultiert die Gleichung:

$$t = 48,3^\circ + 0,01016 p - 0,00000106 p^2;$$

das Maximum der Krystallisationstemp. liegt bei 73° u. 4800 kg Druck. Hier zeigte es sich auch, daß ungeachtet der großen Veränderung des Druckes (von 1—3050 kg) die Krystallisationswärme sich nicht merklich ändert, da die Ableitung $\frac{dt}{dp}$ hierbei

$2\frac{1}{2}$ mal kleiner wird, so folgt aus der Grundgleichung: $\frac{dT}{dp} = T \frac{\Delta v}{g}$, daß die

Veränderung des Volumens Δv und die Krystallisationswärme g für das Urethan nicht gleichzeitig gegen 0 konvergieren, was wiederum darauf schließen läßt, daß hier bei dem Übergang: Flüssigkeit-Krystall ein kritischer Punkt nicht angenommen zu werden braucht. Für das *p-Nitroanisol* wurde die Gleichung:

$$t = 52,5^\circ + 0,02365 p - 0,00000113 p^2$$

erhalten; bei einem Druck von 10460 kg erreicht die Krystallisationstemp. das Maximum 182°. Auch hier verändert sich die Schmelzwärme nicht mit der Temp.

Ein Vorzug dieses von den Vff. angewandten pyrometrischen Verf., gegenüber dem sonst üblichen manometrischen, besteht darin, daß für die Best. nur 1—2 g Substanz erforderlich sind. In Original sind die Abkühlungskurven der genannten Stoffe bei verschiedenen Drucken angegeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 112 bis 124. 15/2. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Elektrotechn. Inst.) FISCHER.

N. Puschin und I. Grebenschtschikow, *Über den Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht binärer Systeme*. Die pyrometrische Methode der Best. des F. bei verschiedenen Drucken (vgl. vorst. Ref.) gestattet, auch binäre Systeme zu untersuchen. Diese, besonders für die Geophysik wichtigen Messungen, konnten bisher nur in vereinzelt Fällen ausgeführt werden. In dieser ersten Abhandlung untersuchen die Vff. die Richtung der eutektischen Kurve, welche die Veränderung der Temp. und Konzentration bei veränderlichem Druck angibt. Aus der Analyse der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen und VAN'T HOFFschen Gleichungen

$$\frac{dT}{dp} = T \frac{\Delta v}{Q} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln x}{dp} = - \frac{Q}{RT^2}$$

läßt sich ableiten, daß 1. bei der Erhöhung des Druckes die Zus. des eutektischen Gemisches sich so verändert, daß dieselbe reicher an demjenigen Stoff wird, dessen Ableitung $\frac{dT}{dp}$ kleiner ist; 2. durch Erhöhung des Druckes gelangt man von der Löslichkeitskurve des Stoffes mit der kleineren Ableitung $\frac{dT}{dp}$ über das Eutektikum zur Löslichkeitskurve des Stoffes mit der größeren Ableitung $\frac{dT}{dp}$.

Diese theoretischen Folgerungen werden an den eutektischen Gemischen 1. Na + Hg (85 Atom-% Na + 15 Atom-% Hg), 2. Urethan + Diphenylamin (61 Mol.-% Urethan + 39 Mol.-% Diphenylamin), 3. Urethan + p-Nitroanisol (61 Mol.-% Urethan + 39 Mol.-% p-Nitroanisol), sowie 4. an der Verschiebung des F. einer Mischung von 85 Mol.-% Urethan und 15 Mol.-% Diphenylamin geprüft. Für das erste System konnte die Abhängigkeit der Temp. vom Druck ausgedrückt werden durch die Gleichung: $t = 20,8^\circ + 0,00763 p - 0,00000033 p^2$, welche derselben Ordnung wie für reine Stoffe ist; ein Maximum der Schmelztemp. kann bei 64° erwartet werden, wo der Druck = 11500 kg beträgt. Da hier die Differenz der Ableitungen beider Stoffe klein ist, kann die Verschiebung des Eutektikums durch erhöhten Druck nur klein sein. Das zweite System, wo die betreffende Differenz groß ist, zeigt dagegen eine beträchtliche Veränderung des Eutektikums, denn bei $p = 1050$ kg besteht das Gemisch nicht mehr aus 39% Diphenylamin wie bei $p = 1$, sondern nur 25 Mol.-%, bei $p = 2050$ kg nur 5%, es trat somit die Verschiebung längs der Konzentrationsachse um ca. 34 Mol.-% ein. Die t, p -Kurve des Eutektikums für Diphenylamin-Urethan wird durch die Gleichung:

$$t = 32,0^\circ + 0,01442 p - 0,00000164 p^2$$

wiedergegeben. Desgleichen das System Urethan + p-Nitroanisol; hier ist $\frac{dT}{dp}$ für das Urethan = 0,0092 u. für p-Nitroanisol = 0,0228; es wurden z. B. die Resultate in der unten folgenden Tabelle erhalten.

In dem System mit 85 Mol.-% Urethan und 15 Mol.-% Diphenylamin wird die Differenz zwischen der Temp. der Ausscheidung des ersten Krystalles und der eutektischen — bei erhöhtem Druck geringer: bei $p = 1$ Atmosphäre ist sie gleich

0,7° und bei $p = 1050$ kg nur 1°. Das angewandte Gemisch verwandelt sich in ein eutektisches bei $p = 1280$ kg; die Krystallisationstemp. ist dann gleich 48,8°.

Druck pro 1 cem in kg	Temp. der Ausscheidung der ersten Krystalle t_1	Eutektische Temp. t_2	$t_1 - t_2$	Krystallisat.-Temp. des reinen p-Nitro- anisols
1	—	34,2°	—	52,5°
450	?	39,4°	—	62,7°
1050	?	44,5°	—	76,1°
1550	51,6°	49,0°	2,6°	86,2°
2050	59,4°	52,7°	6,7°	96,1°
2550	78,1°	57,9°	20,2°	105,5°
3050	85,6°	61,6°	24,0°	114,1°

Aus der Unters. ergibt sich ferner die Folgerung, daß die Löslichkeitskurven eines u. desselben Stoffes mit steigendem Druck von ihrer parallelen Lage immer mehr abweichen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 244—63. 15/2. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Elektrotechn. Inst.) FISCHER.

N. Parravano und G. Sirovich, *Thermische Analyse in quaternären Systemen. III.* (Vgl. S. 1682.) Vff. behandeln Schnitte parallel zu einer Tetraederfläche, die nun nicht mehr durch eine Ecke zu gehen brauchen. Sie unterscheiden zwei verschiedene Typen derartiger Schnitte, je nach der Art der singulären Kurven des Diagrammes, die von ihnen getroffen werden. Zur Kenntnis der Phänomene der sekundären, tertiären und quaternären Krystallisation braucht man 4 Schnitte des einen Typus; doch gilt dies nicht für die primäre Krystallisation. (Gazz. chim. ital. 42. I. 333—40. 30/4. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) БУК.

N. Costăchescu und Th. Apostoi, *Über die Bildung von komplexen Verbindungen in Lösung.* Während die Arbeiten VAN'T HOFF'S über oceanische Salzablagerungen hauptsächlich die Verhältnisse in gesättigten Salzlgg. zum Gegenstand haben, studieren die Vff. die Eigenschaften der ungesättigten Lsgg. von Salzen, die zur B. von Komplexverb. befähigt sind. Eine Lsg. des einen Salzes von bestimmtem Gehalt wurde mit wachsenden Mengen des anderen Salzes versetzt und in der resultierenden, immer auf dasselbe Vol. gebrachten Lsg. Leitfähigkeit und Refraktion bestimmt. — Die Leitfähigkeitskurven der angewandten Salze verlaufen bei den unters., ziemlich hohen Konzentrationen annähernd geradlinig; erfolgt bei Zusatz eines anderen Salzes keine Komplexbildung, so erfolgt kein Richtungswechsel der Geraden, während im anderen Fall die Kurve bei einem bestimmten Molekularverhältnis einen scharfen Knick zeigt (vgl. MIOLATI, Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 417; C. 1908. II. 27). Demgemäß verlaufen die Kurven der Leitfähigkeit u. Refraktion für Lösungsgemische von *Kaliumchlorid* u. *Ammoniumchlorid* geradlinig u. ohne Knick; dagegen zeigen die Kurven für Gemische von *Magnesiumchlorid* und *Kalium-*, bzw. *Ammoniumchlorid* bei einem Molekularverhältnis $1\text{MgCl} : 4\text{KCl}$, bzw. $1\text{MgCl} : 4\text{NH}_4\text{Cl}$ einen Knick, entsprechend der B. von Doppelsalzen des Typus R_4MgX_6 , der sich der Koordinationsregel einfügt. Eine analoge Unters. der Gemische von *Magnesiumchlorid*lsgg. mit HCl ergab, daß in dieser Lsg. die *komplexe Säure* H_4MgCl_6 vorhanden ist. In letzterem Fall zeigt sich die B. der Komplexverb. nur durch die Änderung der Leitfähigkeit an; die Refraktionskurven verlaufen bei allen derartigen Systemen mit freien SS. geradlinig. — Die B. des Komplexsalzes K_4MgCl_6 wurde in Lsgg. verschiedener Konzentration nachgewiesen. — Ein analog zusammengesetztes Komplexsalz entsteht aus *Magnesiumchlorat* u. *Natriumchlorat* in wss. Lsg. — Das Verh. frisch bereiteter

oder 15 Tage alter Lsgg. ist das gleiche. — Ein Zusatz wachsender Mengen NH_3 zu Systemen aus MgCl_2 u. NH_4Cl ergab keine Änderung der Leitfähigkeit, so daß sich also unter diesen Bedingungen keine komplexe Ammoniakverb. bildet.

Die weiteren Unterss. ergaben noch die Existenz der folgenden *Komplexverb.*: $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{KBr}$; $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$; $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{HBr}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$; $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4$; $\text{MgSO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$. Ein Komplex aus Magnesiumsulfat u. Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden. — Die Stabilität der Komplexsalze dieses Typus ist nicht groß genug, um eine Isolierung aus den Lsgg. zu ermöglichen. (Ann. scient. Univ. Jassy 7. 101—31. März. Jassy, Univ., Lab. de chimie minérale.) HÖHN.

Ada Prins, *Über den gegenwärtigen Stand des Problems der fließenden Krystalle.* Zusammenfassende Darlegung. (Chemisch Weekblad 9. 326—34. 20/4.) LEIME.

Paul Gaubert, *Über die Zirkularpolarisation der flüssigen Krystalle.* Drückt man mit einer Nadel auf ein eine doppeltbrechende Fl. bedeckendes Deckglas, so entsteht, falls die Flüssigkeitsmoleküle rechtwinklig zum Objektträger orientiert sind, ein Sphärolith mit schwarzem Kreuz, dessen Mitte unter der Nadelspitze liegt, die Fasern des Sphärolithen (zum mindesten die sich nicht mit dem Glas berührenden) ordnen sich parallel zu Deckglas und Objektträger. Nun sind zwei Fälle möglich: 1. Die untersuchte Fl. gibt keine epipolischen Farben, dann unterscheidet sich der Sphärolith optisch nicht von einem gewöhnlichen. Ist die Substanz gefärbt (Mischungen von *Äthyl-p-anisalaminocinnamat* und *Anisal-p-amidoazotoluol*), so ist der Polychroismus normal, d. h. das Absorptionsmaximum des Lichts liegt in der Richtung des größten Index. — 2. Die fl. Krystalle zeigen epipolische Farben. *Cholesterinpropionat* (oder besser Mischungen von ihm oder vom Acetat mit *Cholesterinecaprinat*) gibt Sphärolithen, die, mit einem Nicol betrachtet, durch zwei Durchmesser, von denen einer mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfällt, in Quadranten geteilt sind. Die sich gegenüberliegenden Quadranten sind dann rot oder grün, die beiden anderen farblos, wenn das reflektierte Licht rot oder grün ist. Die Farbe ist 45° vom Nicolhauptschnitt entfernt am intensivsten. Bei gekreuzten Nicols tritt Aufhellung ein, doch zeigen die Quadranten noch deutliche Farbunterschiede. Zur Erklärung wird daran erinnert, daß der Sphärolith wesentlich aus parallel zu den Glasplatten angeordneten Partikeln besteht, daß aber die mit den Platten in Berührung befindlichen Partikel senkrecht dazu stehen und nach WALLERANT epipolisches, zirkularpolarisiertes Licht durchlassen. Zum Eintritt des merkwürdigen Pseudopolychroismus muß die Substanz eine bestimmte von der Doppelbrechung abhängige Dicke haben. Wird durch Färbung (Mischungen gewisser Cholesterinverb. mit *Anisal-p-amidotoluol*) Drehvermögen u. Doppelbrechung erhöht, so sieht man gleichzeitig den normalen und den hier beschriebenen besonderen Polychroismus der Fasern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 995—97. [15/4.*].) ETZOLD.

P. Walden, *Die Hauptdaten aus der Geschichte des osmotischen Druckes und der osmotischen Lösungstheorie.* Veranlaßt durch die Veröffentlichung von ROSENSTIEHL (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 805; C. 1911. II. 1298), welche bezüglich des historischen Inhaltes als unvollständig und ungenau bezeichnet wird, gibt Vf. eine ausführliche und chronologisch zuverlässige Zusammenstellung der Hauptdaten aus der Lehre vom osmotischen Druck, wobei auch diejenigen Forschungen mitberücksichtigt werden, welche in einem direkten Zusammenhang mit ihr stehen. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß die moderne osmotische Theorie VAN'T HOFFS unabhängig von den früheren Analogien entsteht, und der Schöpfer der

Lehre vom osmotischen Druck (1885—1887) diese gelegentlichen Äußerungen seiner Vorgänger gar nicht kennt. (Bull. Acad. St. Pétersburg 1912. 453—64. 1/4. [13/3.] Riga. Phys. Chem. Lab. des Polytechnikums.) FISCHER.

N. Pappadà, *Über die Bildung der kolloiden Lösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 311. 312. 984.) Die Stoffe, welche die Suspension kolloider Teilchen bestimmen, sind für das Kolloid nicht chemisch indifferent. Es müssen zwischen beiden Rkk. stattfinden, welche die B. leicht zersetzlicher, d. h. labiler Verbb. zur Folge haben. Solche Verbb. sind bei Ggw. eines Überschusses des Krystalloids beständig, werden bei Ggw. von viel W. unbeständig. Lsgg. von Eisenchlorid lösen nicht nur Eisenhydroxyd, sondern auch andere Hydrate, z. B. von Cr, Al, Bi, Mg, Zn, Cd, Hg, Mn, Ni, Co, Cu. Diese Lsgg. sind alle rotbraun gefärbt. Man stellt sie auch her durch Auflösen von frisch gefälltem *Eisenhydroxyd* in den betreffenden *Metallchloridlösungen*. Bei der Dialyse dieser Lsgg. bleibt nur das Eisenhydroxyd als Kolloid zurück. Die anderen Metalle wandern als Kationen hindurch. — *Berlinerblau* gibt in wässrigen Lösungen organischer Stoffe, welche Hydroxyl- oder Carboxylgruppen enthalten, *kolloide Lösungen*, dagegen nicht in Lsgg. von Estern. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 181—82. April. [9/2.] Cremona, Lab. f. allem. Chemie des techn. Inst.) GROSCHUFF.

Petru Bogdan, *Die Flüssigkeiten unter dem Gesichtspunkte ihrer Bildung aus komplexen Molekülen betrachtet.* Die Fl. stellen molekulare Assoziationen dar. Der Durchmesser eines Assoziationsproduktes sei r_c , der des Moleküls r_m . Die Differenz $r_c - r_m = c$ wird in die Formeln zur Berechnung der Verdampfungswärme eingeführt, u. es ergibt sich unter anderem die Gleichung $c = \frac{2\gamma \cdot v}{l}$, wo

γ die Kapillaritätskonstante, v das spezifische Volumen und l die Verdampfungswärme ist. Es wird ferner für die *Oberflächenenergie* die Gleichung $\gamma \cdot v^{1/2} = t(t_k - t)$ abgeleitet, wo A eine Konstante in der Nähe von 2 und t_k die kritische Temperatur ist. Diese Formeln werden an Rechnungen bestätigt, die an Ä., Methylformiat, Äthylacetat, CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, CO_2 , N_2O , CS_2 , Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigsäure und W. durchgeführt werden. Die Werte für $\frac{2\gamma \cdot v}{l}$ nehmen

mit wachsenden Temp. ab. Sie stellen also nicht den Durchmesser von Molekülen dar, sondern den Unterschied der Durchmesser der Komplexe u. der Moleküle. Diese Differenzen müssen mit steigenden Temp. kleiner werden, da auch die Komplexe kleiner werden. Aus der Art der Abnahme von c kann man die kritischen Temp. berechnen und zugleich die Größe des molekularen Durchmessers. Mit Hilfe dieser berechneten Durchmesser wurde dann die *innere Reibung*

der Fl. nach der Formel $\eta = \frac{2\gamma \cdot \sigma}{r_c - r_m} \left[\frac{M}{3RT} \right]^{1/2}$ berechnet, wo σ der molekulare Durchmesser ist, und an einigen Beispielen mit wenig Übereinstimmung geprüft. (Annales Scientifique de l'Université de Jassy 7. 139—64. März.) MEYER.

Giovanni Malfitano, *Krystalloide und Kolloide oder Molekular- und Micellarzustand. Untersuchungen über die Hydrooxychloroferridsysteme.* Die umfangreichen Mitteilungen, welche die Fortsetzung früherer Arbeiten (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 232; C. 1910. I. 985; vgl. dort die frühere Literatur; Kolloidchem. Beihefte 2. 142; C. 1911. I. 453) bilden, entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe, so daß nur die allgemeinen Ergebnisse angeführt werden können. Vf. stellt die Kolloide

den komplexen Verbb. nahe und gibt sie durch das Schema: $[M^n A]^\pm B^\mp$ wieder, das anzeigen soll, daß eine variable Anzahl der Moleküle M mit Ionen A^\pm vereint ist, wodurch dieser Komplex als ein Ion erscheint, das durch Ionen B^\mp mit entgegengesetzter Ladung kompensiert ist. Vf. erörtert an Hand von Beispielen und auf Grund seines experimentellen und theoretischen Materiales die verschiedenen Möglichkeiten, die bezüglich der beiden Faktoren des Schemas auftreten können, und kommt zu folgendem Schluß:

Der kolloide Charakter erscheint in den Komplexen, wenn die im Kern gruppierten Moleküle ganz unl. sind; wenn die Zahl oder das Volumen dieser unl. Moleküle sehr groß ist, was nur durch eine Komplexität von steigender Ordnung möglich ist; dann dürfen die Komplexe nur im ionisierten Zustand individuell existenzfähig sein. Diese Bedingungen werden durch Wachsen der Valenz des Ions, welches die Ladung auf die Kerne überträgt, begünstigt. Außerdem müssen die Ionen, welche die Kernladung kompensieren, einfach und monovalent sein. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 502—53. Dez. 1911; [8] 25. 159—263. Febr. 1912.)

LÖB.

H. W. Woudstra, *Die Wirkung von Elektrolyten auf Kolloidlösungen*. III. *Theoretische Betrachtungen*. Fortsetzung des Sammelreferats Chemisch Weekblad 8. 21; C. 1911. I. 1340. (Chemisch Weekblad 9. 288—311. 6/4. [26/2.] Helder.) LEIMBACH.

W. P. Jorissen und H. W. Woudstra, *Die Wirkung von Radiumstrahlen auf Kolloide*. II. (I. vgl. Chemisch Weekblad 7. 941; C. 1910. II. 1795.) *Eisenoxydsol*, welches der Bestrahlung durch Radium ausgesetzt gewesen war, schien nach $1\frac{1}{2}$ Jahren vollständig koaguliert zu sein. Auch bei *Chromoxydsol* wurde nach 6-monatiger Bestrahlung ein Verlust an Durchsichtigkeit konstatiert. (Chemisch Weekblad 9. 340—41. 27/4. [April.] Leiden-Helder.) LEIMBACH.

J. J. van Laar, *Über einige beim kritischen Punkt geltende Beziehungen*. Die rein mathematische Arbeit leitet erst einige Beziehungen zwischen einigen kritischen Größen ab und handelt dann über die Dampfdruckformel beim kritischen Punkt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 923 bis 933. 8/2. 1912. [15/12. 1911.] Clarens.) LEIMBACH.

Knud Estrup und E. Buch Andersen, *Einige Adsorptionsversuche mit variierendem Dispersitätsgrade des Adsorbens*. (II. Mitteilung.) (I. Mitteilung vgl. ESTRUP, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 299; C. 1911. I. 612.) Die *Adsorption von Kaliumpermanganat durch Bariumsulfat* wird über ein größeres Gebiet der Fällungskonzentration des $BaSO_4$ (aus K_2SO_4 und $BaCl_2$) verfolgt. Dabei ergab sich, daß bei einer größeren Fällungskonzentration, als dem früher beobachteten Adsorptionsminimum entspricht, ein Adsorptionsmaximum auftritt. Die Adsorptionsisotherme zeigt dann auch eine Abweichung von ihrer gewöhnlichen Form. Weiter werden analoge Vers. über die *Adsorption von Kaliumpermanganat durch Strontiumsulfat* (gefällt aus $SrCl_2$ und K_2SO_4), *von Essigsäure durch Blutkohle*, *von Jod* (in JK) und *Ferrichlorid durch Baryumsulfat* mitgeteilt. Wegen der Ergebnisse muß auf die Tabellen und Diagramme des Originals verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 161—69. April. [23/2.] Kopenhagen. Chem. Lab. der polytechn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Biron, *Untersuchung der Kompressibilität einiger Flüssigkeiten*. Als Belege für seine Theorie der Kontraktion beim Vermischen zweier mischbarer Fl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 193; C. 1910. I. 1915) ermangelten dem Vf. Angaben über

die *Kompressibilitätskoeffizienten* derselben. Die vorliegende Unters. bringt eine Reihe Messungen dieses Koeffizienten wobei der Druck innerhalb weiter Grenzen variiert wurde. Die Druckmessung geschah durch Best. der Veränderung des Widerstandes von Quecksilber bei Veränderung des Druckes, die hierfür nötigen Angaben sind vom Vf. früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 42. 221; C. 1910. II. 1429) erbracht worden. Als Piezometer diente ein oben zylindrisch erweitertes, genau kalibriertes, dickwandiges Glasrohr von 1—2 mm Lumen, durch das Rohr führte ein im oberen Teil angeschmolzener Platin-Iridiumdraht. Die Messung der Länge des das Rohr bis zur Erweiterung füllenden Quecksilberfadens geschah gleichfalls durch Best. des Widerstandes. Jedes Piezometer mußte genau kalibriert werden.

Da die bisherigen Messungen des Kompressibilitätskoeffizienten sich keiner der vorgeschlagenen Interpellationsformeln fügen, versucht Vf., eine solche abzuleiten, und zwar ausgehend von der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung. Wird das Volumen der Fl. bei 0° und einer Atmosphäre gleich 1 angenommen, so geht die Gleichung in $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$ über, hieraus:

$$v = b + \frac{(1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)}{\frac{a}{v^2} + p};$$

a und b können durch die empirischen Koeffizienten A , B und C ersetzt werden, wobei die Gleichung der Isotherme $v = A + \frac{B}{C + p}$ wird. Die Koeffizienten sind nicht konstant auf dem ganzen Verlauf der Isotherme, variieren jedoch wenig, und zwar so, daß für Drucke von 1—3000 Atmosphären die Isothermen durch nur zwei Gleichungen 1—1000 u. 1000—3000 Atmosphären ausgedrückt zu werden brauchen.

Vf. bestimmte die Kompressibilität und die wirklichen Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = 1/r \frac{dv}{dp}$ folgender Fl.: *Tetrachlorkohlenstoff* $\beta = 0,0000867$; *Chlorbenzol* $\beta = 0,0000643$; *Brombenzol* $\beta = 0,0000607$; *Toluol* $\beta = 0,0000796$; *Äthylbenzol* $\beta = 0,0000812$; *Pseudocumol* $\beta = 0,0000694$ (die Angaben beziehen sich auf $p = 0$). Sowohl die vom Vf. ermittelten Werte für die Kompressibilität, als auch diejenigen von AMAGAT (Ann. Chim. et Phys. [6] 29. 505) fügen sich der oben angegebenen Interpolationsformel ein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 65—111. 15/2. St. Petersburg. Forst-Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

J. A. Harker und G. W. C. Kaye, *Die Emission von Elektrizität aus Kohle bei hohen Temperaturen*. Die Vff. unternahmen eine Unters. der elektrischen Eigenschaften der Atmosphäre in Kohlerohr widerstandsöfen bei Temp. von 1500 bis 3000° u. gewöhnlichem Druck. Mit Hilfe zweier Elektroden aus Kohle oder Graphit konnten Potentialstromkurven ermittelt werden. Bei hohen Temp. ließen sich bei Anwendung ganz geringer Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden (bis zu 8 Volt) Ströme bis zu 10 Amp. erhalten. Die Ionisation nimmt exponential mit der Temp. zu. Ohne Anwendung eines Potentials konnte ein reversibler elektrischer Strom dadurch erzielt werden, daß eine der Elektroden fest im Ofen blieb, während die andere, durch Hineinbringen in die heiße Gegend des Ofens oder durch Entfernung aus ihr erhitzt oder abgekühlt wurde. Der stärkste so erhaltene Strom betrug 2 Amp. Befinden sich beide Elektroden fest im Ofen u. wird eine heiß u. die andere durch Wasserkühlung dauernd kalt gehalten, so kann ohne Anwendung eines Potentials ein konstanter Strom von 0,8 Amp. erzielt werden, der von der

kalten zur heißen Elektrode fließt. In Wasserstoff ist dieser Strom etwas größer als in Stickstoff. Das Auftreten dieser „negativen“ Ströme hängt wahrscheinlich mit der Bewegung von Verunreinigungen der Kohle oder von Kohleteilchen selbst zwischen den Elektroden zusammen. Geringe „positive“ Ströme von wenigen Mikroampère konnten bei Verwendung von neuen Kohleelektroden in niederen Stadien des Erhitzens beobachtet werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 379—96. 25/4. [8/2.*])

BUGGE.

Rud. Wegscheider, *Über die Beziehungen zwischen elektrolytischer Dissoziationskonstante und chemischer Konstitution*. Vf. zeigt, daß die DERICKSche Darst. der Beziehungen zwischen Konstitution u. Dissoziationskonstanten (S. 1454 u. frühere Arbeiten) verwickelter u. theoretisch weniger begründet ist als die OSTWALDSche. Sie gibt bis jetzt auch keine einfacheren Beziehungen zwischen den den Substituenten zukommenden Faktoren u. stellt die Beobachtungen nicht besser dar, bei aromatischen SS. sogar entschieden weniger befriedigend als die Faktorenregel. Es liegt also kein Grund vor, von der OSTWALDSchen Darst. der Beziehungen zwischen Konstitution u. elektrolytischer Dissoziationskonstante abzugehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 277—81. 15/4. [Febr.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.)

LEIMBACH.

L. S. Bagster und B. D. Steele, *Elektrolyse in flüssigem Schwefeldioxyd*. Es wird gezeigt, daß während der *Elektrolyse* von Lsgg. von *Kalium- und Natriumjodid* und von *Tetramethylammonium- und Trimethylsulfoniumjodid* in fl. SO_2 Schwefel an der Kathode abgelagert u. überall ein Sulfit gebildet wird. An der Anode treten Veränderungen auf, welche analog den in wss. Lsg. eintretenden sind; z. B. werden Brom und Jod aus Lsgg. von Bromiden und Jodiden freigemacht. Anoden aus Zink u. Eisen werden angegriffen und gehen als komplexe Jodide in Lsg., wenn Jodide elektrolysiert werden. Es werden Beweise für die Ansicht beigebracht, daß *Bromwasserstoff* für sich allein nicht als Elektrolyt fungiert, sondern mit W. sich zu einer *Oxoniumverbindung* vereinigt, welche elektrolytischen Charakter hat, und diese Ansicht wird erhärtet durch Vergleich mit dem Verhalten mehrerer gut bekannter Oxoniumverbb.

Die B. von Schwefel beweist die Existenz von S-Kationen in SO_2 , in Analogie zu den H-Ionen in W. Die B. von Kaliumsulfid ist als Vereinigung von Kaliumionen mit der geringen Zahl von Sulfitionen anzusehen, wie in wss. Lsg. die B. von KOH aus den die Kathode erreichenden K-Ionen und den aus W. durch Entladung von H-Ionen gebildeten Hydroxylionen. Das Kaliumsulfid in SO_2 ist aber eher den unl. Hydroxyden $[Mg(OH)_2]$ als dem KOH in wss. Lsgg. zu vergleichen. — Bei der Elektrolyse von Tetramethylammonium- und Trimethylsulfoniumjodid wird an der Kathode eine blutrote Fl. gebildet; aus dieser läßt sich nach dem Wegdampfen von SO_2 ein hellgelber fester Körper erhalten, der beim Behandeln mit W. einen Rückstand von Schwefel hinterläßt, während die wss. Lsg. Sulfit und eine stark reduzierende Substanz hinterläßt, welche sich rasch unter Abscheidung von Schwefel zers. Wird Zink als Anode verwendet, und werden die Anoden- und Kathodenfl. gemischt, so entsteht ein gelber Nd. des *Komplexsalzes* $Zn_3[N(CH_3)_4]_2(SO_3)_4$. — *Tetramethylammoniumsulfid* u. *-sulfat* sind ll. in fl. SO_2 ; bei ihrer Elektrolyse bildet sich ebenfalls die rote S-haltige Lsg. an der Kathode. — Bromwasserstoff bildet keine gut leitende Lsg. in SO_2 , ebensowenig Dimethylpyron, Benzaldehyd, Aceton, Äther, Benzophenon, W. u. m-Dinitrobenzol; auf Zusatz von wenig HBr werden aber die Lsgg. gut leitend (mit Ausnahme von m-Dinitrobenzol, Benzophenon u. Benzaldehyd). Als Ursache der Steigerung der Leitfähigkeit muß wohl (auch bei Wasser) die B. von Oxoniumverbb. angesehen werden. Das mit W. gebildete *Hydrat* läßt sich in SO_2 bei

tiefer Temp. in Krystallform nachweisen. — Schwefelwasserstoff und SO_2 reagieren in Gasform, selbst in nur mäßig trockenem Zustand, nicht aufeinander; auch kann das Gemisch bis zum Kp. erhitzt werden, ohne daß Rk. eintritt. — Molekulare Leitfähigkeiten: Bromwasserstoff in SO_2 0,0405; Aceton in SO_2 0,0053; HBr-Aceton in SO_2 16,7; HBr-Äther in SO_2 3,7; HBr-Dimethylpyron in SO_2 17,4; HBr-Benzaldehyd 6,95; HBr-Benzophenon 10,8; HBr-Wasser in $\text{SO}_2 > 3,3$; ferner werden die molekularen Leitfähigkeiten der gleichen Verbb. in Bromwasserstoff angegeben. — Elektrodenpotentiale der Kette $\text{Hg}|\text{HgCl}|\text{in SO}_2|\text{SO}_2|\text{PbCl}_2|\text{in SO}_2|\text{Pb}$, 0,43 Volt; Kette $\text{Pb}|\text{PbCl}_2|\text{HgCl}|\text{Hg}$ 0,435 Volt; $\text{Zn}|\text{ZnBr}_2|\text{HgCl}|\text{Hg}$ 0,37—0,40 Volt; $\text{Cd}|\text{CdJ}_2|\text{HgCl}|\text{Hg}$ 0,42—0,445 Volt. Bezüglich einiger App. zur Elektrolyse in verflüssigten Gasen sei auf das Original verwiesen. (Chem. News 105. 157—60. 4/4. 169—73. 12/4. [26/3.*.] Chem. Lab. Univ. Melbourne.) BLOCH.

S. R. Milner, *Die potentielle Energie eines Ionengemisches*. Der Vf. behandelt das Problem, die durchschnittliche potentielle Energie eines Gemisches gleicher Mengen positiver und negativer Ionen in einem bestimmten Volumen unter der Voraussetzung zu bestimmen, daß ein positives Ion jedes andere positive Ion mit der Kraft q^2/r^2 abstößt oder jedes negative Ion mit derselben Kraft anzieht (r = Abstand des betreffenden Ionenpaares, q = Ionenladung). Die theoretische Methode der Berechnung läßt sich im Auszug nicht wiedergeben; siehe Original! (Philos. Magazine [6] 23. 551—78. April. Sheffield. Univ.) BUGGE.

John S. Townsend, *Die Ladungen auf Ionen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 656; C. 1911. II. 1897.) Der Vf. erhebt verschiedene Einwände gegen die von POMEROY (vgl. S. 971) bei seinen Verss. benutzte Methode. Insbesondere ist es nötig, bei der Best. der Ladung auf Ionen nach der zuerst vom Vf. angewandten Methode bei niederen Drucken zu arbeiten, außer wenn sehr geringe Ionisationsdichten vorliegen. Da POMEROY seine Verss. bei hohen Drucken u. bei Ionisationsdichten, die offenbar nicht sehr klein waren, ausgeführt hat, entbehren die Folgerungen, die er an seine Resultate knüpft, der Zuverlässigkeit. (Philos. Magazine [6] 23. 677—79. April.) BUGGE.

J. J. Thomson, *Ionisation durch sich bewegend, elektrisch geladene Teilchen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 225; C. 1911. I. 948.) Der vom Vf. entwickelten Theorie der Ionisation liegen im wesentlichen folgende Anschauungen zugrunde: Wenn Kathodenstrahlen oder positive Strahlen durch ein Atom hindurchgehen, stoßen sie die in dem Atom vorhandenen Korpuskeln ab, oder sie ziehen sie an; hierbei erteilen sie ihnen kinetische Energie. Ist die einer Korpuskel verliehene Energie größer als ein gewisser Wert (der zur Ionisierung erforderliche Wert), so löst sich eine Korpuskel aus dem Atom heraus, u. es resultieren ein freies Elektron und ein positiv geladenes Atom. Auf Einzelheiten, insbesondere auf den mathematischen Teil der Arbeit, kann im Referat nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 449—57. April.) BUGGE.

W. H. Bragg, *Über die direkte oder indirekte Natur der Ionisation durch X-Strahlen*. (Vgl. BRAGG, PORTER, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 349; C. 1911. II. 1097.) Der Vf. hat früher gefunden, daß das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von X-Strahlen in Silber u. Sauerstoff 36,3 beträgt; hieraus wurde der Schluß gezogen, daß die Ionisation in Sauerstoff, die durch X-Strahlen erzeugt wird, einer indirekten Wrkg. der Strahlen zugeschrieben werden muß, welche durch die in dem Gas von den X-Strahlen erzeugten β -Strahlen zustande kommt. BARKLA hat die Richtigkeit des experimentellen Resultates sowohl wie des daran

geknüpften Schlusses angezweifelt (vgl. BARKLA, SIMONS, S. 1174). Der Vf. hält seine Ansicht aufrecht und führt neue Argumente zu ihren gunsten an. (Philos. Magazine [6] 23. 647—50. April. [11/3.] Leeds.) BUGGE.

Norman Campbell, *Ionisation durch α -Strahlen*. (Vgl. S. 874.) Der Vf. schließt aus seinen Verss., daß zwischen Emergenz- u. Inzidenzstrahlung aus demselben Metalle ein Unterschied nicht besteht. Die von einem bestimmten Strom von α -Strahlen in zwei verschiedenen Metallen erzeugten α -Strahlen sind in der Quantität u. Qualität identisch (bezüglich der Qualität steht diese Identität allerdings nicht ganz fest). Die Ergebnisse der Messungen machen es wahrscheinlich, daß in trockener Luft ein *Elektron* während des größten Teiles seines Weges ein Elektron bleibt, so daß die B. komplexer negativer Ionen nur selten eintritt. Eingehend diskutiert wird im Original die Frage der Geschwindigkeit der δ -Strahlen, die interessante Schlüsse in Hinsicht auf den Mechanismus der *Ionisation* zuläßt. (Philos. Magazine [6] 23. 462—83. April 1912. [18/11. 1911.] Leeds. Univ.) BUGGE.

Robert Tabor Lattey und **Henry Thomas Tizard**, *Über die Geschwindigkeiten von Ionen in getrockneten Gasen*. Die Geschwindigkeiten *positiver Ionen* sind in getrocknetem *Kohlendioxyd* im Bereich der angewandten Kräfte und Drucke X/p proportional (X = Potentialgradient, p = Druck des Gases). Die Geschwindigkeiten *positiver Ionen* in trockenem *Wasserstoff* scheinen langsam mit X/p zu wachsen. Die Geschwindigkeit *negativer Ionen* in trockenem *Kohlendioxyd* u. in trockenem *Wasserstoff* steigt rascher als X/p an. Aus diesen Ergebnissen lassen sich verschiedene Schlüsse über die Konstitution der *Gasmoleküle* ziehen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 349—57. 25/4. [22/2.*] Oxford.) BUGGE.

O. W. Richardson, *Einige Anwendungen der Elektronentheorie der Materie*. (Vgl. S. 1171.) Eine theoretische Unters. der Zusammenstöße von *Elektronen* im Innern von Metallen führt den Vf. zu dem Schlusse, daß die Kollisionen der freien Elektronen nicht mit harten elastischen Kugeln vor sich gehen, sondern mit Kraftzentren. Die auf die Elektronen ausgeübte Kraft ändert sich umgekehrt mit der dritten Potenz des gegenseitigen Abstandes. Aus dem Betrage der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich die Stärke der Kraftzentren annähernd berechnen. Die Elektronenemission aus heißen Körpern kann mit Hilfe von thermodynamischen Überlegungen in Beziehung zu *thermoelektrischen* Phänomenen gebracht werden. Für die Reflexion der Elektronen, welche unter den Bedingungen eines Wärmeleichgewichts die Oberfläche eines Leiters treffen, gelten gewisse Gesetze, die Ähnlichkeit mit den Gesetzen der vollständigen elektromagnetischen Temperaturstrahlung (STEWART, KIRCHHOFF) haben. Wahrscheinlich finden sich im Innern der Metalle eine Anzahl von Elektronen, die sich ähnlich wie die Elektronen in einem Dielektrikum verhalten. Über die Rolle, welche die „Polarisationselektronen“ bei der Elektrizitätsleitung spielen, siehe Original. Auf das Original muß auch bezüglich der Anwendung thermodynamischer Prinzipien auf *photoelektrische* und verwandte Erscheinungen verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 594—627. April. Princeton, N. J. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

Karl T. Compton, *Der Einfluß der Kontaktpotentialdifferenz zwischen den Platten, welche die durch ultraviolettes Licht in Freiheit gesetzten Elektronen emittieren und empfangen, auf die Messung der Geschwindigkeiten dieser Elektronen*. Werden zwei Metallplatten mit den Klemmschrauben eines zur Messung von Potentialdifferenzen dienenden Instrumentes verbunden, so wird bekanntlich das tatsächliche Feld zwischen den beiden Platten gemessen durch die abgelesene

Potentialdifferenz, vermehrt oder vermindert durch eine gewisse, von dem Material und der Oberfläche der Platten abhängige Kontaktpotentialdifferenz. Der Vf. zeigt, daß es für Geschwindigkeitsmessungen beim *photoelektrischen Effekt* nötig ist, diese Kontaktpotentialdifferenz in Rechnung zu stellen. Berücksichtigt man die diesbezügliche Korrektur, so ergibt sich, daß verschiedene *Metalle* unter der Einw. von *ultraviolettem Licht Elektronen* von praktisch gleicher Geschwindigkeit abgeben. Auch die Kurven für die Verteilung der Geschwindigkeit sind nahezu identisch. (Philos. Magazine [6] 23. 579—93. April 1912. [3/8. 1911.] Princeton, N. J. PALMER Phys. Lab.)

BUGGE.

N. L. Müller, *Bemerkung zu den Abhandlungen von Pierre Achalme: Von der Rolle der interatomischen Elektronen bei der Katalyse und bei der Elektrolyse*. Der Vf. hat ähnliche Ideen wie ACHALME (S. 1085 u. 1355) schon früher veröffentlicht (vgl. Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 5. 402). (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1160. [29/4.*].)

BUGGE.

Achalme, *Erwiderung auf vorstehende Arbeit*. Vf. erkennt die Priorität MÜLLERS nur bezüglich der Folgerungen an, die über die Größe der Ladung des *Elektrons* aus seinen Gleichungen gezogen werden können. Im Gegensatz zu MÜLLER, der das Elektron als kleinstes bekanntes Elektrizitätsquantum auffaßt, gibt Vf. dem Elektron die konkretere Bedeutung eines sowohl Masse als auch elektrische Ladung besitzenden Teilchens. Während bei RAMSAY u. STARK die Elektronen zwischen den Atomen einen integrierenden Bestandteil der Atome selbst bilden, weist Vf. ihnen die Rolle eines den Atomen benachbarten, sie verbindenden, aber außerhalb des eigentlichen Atomaggregats stehenden Teiles des Moleküls zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1161—62. [29/4.*].)

BUGGE.

A. Bestelmeyer, *Die neuesten Bestimmungen der spezifischen Ladung des Elektrons; zu Herrn Bucherers gleichnamigem Aufsatz* (S. 1355). Vf. wendet sich dagegen, daß BUCHERER seine eigenen Arbeiten nicht ganz richtig zitiert hat. Er hält den Wert $\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^7$ für etwas zu groß und setzt den wahrscheinlichsten Wert $= 1,75 \cdot 10^7$. (Ann. der Physik [4] 38. 247—48. 7/5. [1/4.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Morris Owen, *Magnetochemische Untersuchungen. Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente. II*. (I. KÖTARÖ HONDA, Ann. der Physik [4] 32. 1027; C. 1910. 99. 857. Kurzes Referat nach Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. siehe S. 1532.) Die Hauptresultate der Unters. sind in nachstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Die den Elementen in Klammern beigefügten Zahlen bedeuten den untersuchten Temperaturbereich. In der ersten senkrechten Spalte unter *U* sind die Elemente aufgeführt, welche unveränderte magnetische Suszeptibilität zeigen, in der zweiten Spalte unter *Z* solche, deren Suszeptibilität bei zunehmender Temp. numerisch zunimmt, in der dritten Spalte unter *A* solche, deren Suszeptibilität bei zunehmender Temp. numerisch abnimmt. Die Elemente mit veränderlicher Suszeptibilität sind durch ein Sternchen gekennzeichnet. Die geringste Anzahl diamagnetischer Elemente kommt in der zweiten Spalte vor. Auch ist die Zunahme der Suszeptibilität in jedem der hier angeführten 6 Fälle gering. Nur 8 diamagnetische Elemente bleiben im ganzen Temperaturbereich merklich unverändert, worunter die von CURIE bereits untersuchten Metalloide P, S, Se, Zuckerkohle, Si, As und die Metalle Cs und Au. Irgend eine Art Unstetigkeit beim Schmelzen zeigen nur diamagnetische Elemente, und zwar

U	Z	A
	Paramagnetisch.	
Li	Ti (-40 bis -1100°)	[O]
Na (-170 bis +97°)	V (+500 bis +1200°)	Al (-170 bis +657°)*
Al (+657 bis +1100°)*	Cr (+500 bis +1100°)	Mg*
K (-170 bis +150°)	Mo (-170 bis +1200°)*	Ti (-180 bis -40°)
Ca (-170 bis +18°)	Ru (+550 bis +1200°)*	Mn (+250 bis +1015°)
V (-170 bis +500°)	Rh	[Fe]
Cr (-170 bis +500°)	Ba (-170 bis +18°)	Co (+1150° bis ??)
Mn (-170 bis +250°)	Ir	[Ni] (+350 bis +800°)
Rb	Th (-170 bis +400)	Nb (-170 bis +400°)
W*		Pd
Os		Seltene Erdmetalle (La*, Ce, Pr, Nd, Er*)
		Ta
		Pt*
		U*

Diamagnetisch.

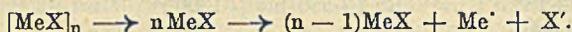
B, kryst. (+400 bis +1200°)	Be*	C, amorph
C, Diamant (-170 bis +200°)	B, kryst. (+170 bis +400°)	C, Ceylon-Graphit
C, Zuckerkohle	Diamant (+200 bis +1200°)	Cu
Si, kryst.	Ag*	Zn (+300 bis +700°)*
P	J (-170 bis +114°)	Ga (-170 bis +30°)*
S, kryst.	Hg (-170 bis -39°)*	Ge (-170 bis +900°)
S, gefällt		Zr (+500 bis +1200°)*
Zn (-170 bis +300°)		Cd (+300 bis +700°)*
As*		In (-170 bis +150°)*
Se		Sb (+50 bis +631°)
Br (-170 bis +18°)		Te
Zr, kryst. (-170 bis +500°)*		J (+114 bis +200°)
Cd (-170 bis +300°)*		Tl
Sb (-170 bis +50°)		Pb (-170 bis +327°)*
Cs		Bi (-170 bis +268°)
Au		
Hg (-39 bis +350°)*		
Pb (+327 bis +600°)		

P, Ga, Ge, sowie sämtliche der 7. und 11. Reihe angehörige Elemente. Ein gewisser Zusammenhang mit der periodischen Kurve liegt wohl auch beim thermomagnetischen Verhalten vor, indessen scheint dieser doch kaum allgemeiner und einfacher Art zu sein. (Ann. der Physik [4] 37. 657—99. 26/3. 1912. [20/12. 1911.] BOSSCHA-Lab.)

LEIMBACH.

P. Walden, *Über die Dielektrizitätskonstanten gelöster Salze. I. Teil.* Von denjenigen Faktoren, welche die Dissoziation eines gel. Salzes bedingen, ist die DE. des betreffenden Solvens an erster Stelle zu setzen; die elektrolytische Dissoziation nimmt zu, wenn die DE. des Solvens sich vergrößert. Es muß jedoch noch ein anderer Faktor in Betracht gezogen werden — nämlich die Natur des gel. Salzes. Während z. B. in W. binäre und ternäre Salze weitgehend dissoziiert sind, tritt in den nichtwss. Solvenzien meistens ein scharfer Unterschied zwischen beiden Salzklassen auf: die binären Salze (KJ) dissoziieren mehr oder weniger stark, dagegen die ternären (CoJ₂) häufig gar nicht. Um die Frage zu beantworten: mit welchen spezifischen Eigenschaften der Salze hängt die so verschiedene Tendenz zur Dissoziation zusammen, geht Vf. von der für gel. Elektrolyte gültigen THOMSON-NERNSTschen Regel aus, und hat die geschmolzenen binären Salze, welche nach

R. LORENZ, sowie ARNDT, GOODWIN u. a. gute Elektrolyte darstellen, in den Kreis seiner Unters. gezogen. In Analogie mit den gel. Elektrolyten ist hier das Medium mit hoher DE. das geschmolzene Salz selbst. In der Schmelze eines binären Salzes existieren Molekeln von verschiedenem Assoziationsgrade, da die geschmolzenen binären Salze polymer sind (WALDEN, Ztschr. f. Elektrochem 14. 713; C. 1908. II. 1801); ausgehend von den höchstassoziierten Molekeln $(MeX)_n$ haben wir einen stufenweisen Zerfall bis $nMeX$:



Die Schmelze stellt demnach eine Lsg. dar, in welcher z. B. die wenig depolymerisierten Molekeln als Solvens für die etwa ganz depolymerisierten betrachtet werden können. Man kann dann aber auf die Analogie mit den gewöhnlichen Lsgg. zurückgreifen u. erwarten, daß im Falle des geschmolzenen Salzes jene (als Solvens für die einfachen Molekeln gedachten) hochassoziierten Salzmolekeln eine hohe DE. besitzen werden. Das oben angezeigte Problem kommt darauf hinaus, für die fl. Salze (in der Schmelze oder in geeigneten Lösungsmitteln) die DE. zu ermitteln, um aus dieser rückwärts auf die dissoziierende Kraft in den Salzschnmelzen und Salzlsgg. zu schließen.

Vf. diskutiert die bisher ausgeführten Messungen der DE. von Salzlsgg., welche zum größten Teil zu dem Ergebnis geführt haben, daß das Salz die DE. des Lösungsmittels nicht verändert. Dieser Schluß braucht aber nicht auf alle Medien übertragbar zu sein, und ein etwaiges Anwachsen der DE. muß bei Solvenzien mit kleiner DE. deutlicher zum Vorschein kommen. Aus diesen Gründen werden untersucht die Lsgg. alkylsubstituierter Ammoniumsalze in erster Reihe in *Chloroform* (DE. 4,95), *Methylenchlorid* (DE. 8,3) u. *Ameisensäureäthylester* (DE. 8,2). Die Methode war diejenige von DRUDE, nur mußten wegen der Flüchtigkeit der Lösungsmittel und zwecks Vermeidung von Feuchtigkeit geschlossene Meßkondensatoren benutzt

Salze	Verdünn. V in Lit.	Konzentr. = pd	Dielektrizitätskonstanten				
			Abgelesene DE.	$\sqrt{K_1 - 1}$ d_1	K_1 nach PHILIP	K_1 nach BOUTY	K_1 nach SILBER- STEIN
Reines $CHCl_3$. . .	—	—	4,95	0,832	(4,95)	(4,95)	(4,95)
$N(C_2H_5)_4Cl$. . .	10	1,655	7,05	26,8	900	192	140
	15	1,103	6,40	27,9	970	199	146
$N(C_2H_5)_4Br$. . .	10	2,10	6,77	19,1	756	139	130
	20	1,05	5,95	21,2	924	146	137
$N(C_2H_5)_4NO_3$. . .	10	1,92	7,05	23,2	784	166	131
	15	1,28	6,40	24,8	889	172	136
$N(C_2H_7)_4J$. . .	10	3,13	7,20	15,46	4,54	111	99
	15	2,09	6,40	15,50	4,58	108	96
$N(C_2H_7)_4NO_3$. . .	10	2,48	6,80	16,30	330	115	82
	20	1,24	5,95	18,10	400	124	89
$C_6H_5N(CH_3)_2HBr$. . .	10	2,02	5,95	11,40	256	78	69
$C_6H_5N(CH_3)HHBr$. . .	2,5	7,52	5,55	2,57	17	17	14
	5—15	3,76—1,25	4,95	(0,832)	4,95	(4,95)	4,95
$N(C_2H_5)_3HCl$. . .	10	1,38	6,20	20,0	500	138	100
$HN(C_2H_5)_2HCl$. . .	2,5	4,38	5,60	4,07	27,7	27	19
	10	1,10	5,10	3,83	25,0	25	18
$HN(C_2H_5)_2HNO_3$. . .	2,5	5,44	6,0	4,97	46,0	33	26
	5	2,72	5,4	4,47	38,0	29	23
$HN(C_6H_{11})_2Cl$. . .	5	3,87	5,1	1,69	7,0	10,5	7
	10	1,94	4,95	(0,832)	4,95	(4,95)	(4,95)
$H_2N(C_6H_{11})HCl$. . .	5	2,47	5,0	1,28	5,2	8	5,4

werden, als welche sich kleine Glaskölbchen mit eingeschmolzenen Platindrähten oder Platinplättchen als geeignet erwiesen. Zum Eichen dienten die DRÜDESCHEN Daten für Mischungen von Aceton und Benzol. Die Fehler in den direkt abgelesenen DEE. können 1—5% betragen. Die Wellenlänge betrug: $\lambda = 70$ cm. Bei allen Lsgg. konnte durchweg eine deutliche, oft erhebliche Zunahme der DE. der Salzlsg. gegenüber dem reinen Solvens konstatiert werden. Die Berechnung der DE. des gel. Salzes geschah nach den Formeln von PHILIP (Ztschr. f. physik. Ch. 24. 28; C. 97. II. 825), BOUTY (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 1421) und SILBERSTEIN (Ann. der Physik 56. 661). Da in diesen Formeln auch die D.D. der festen Salze und auch diejenigen der Lsg. vorkommen, so mußten diese ermittelt werden, so weit sie nicht schon bekannt waren. Neu bestimmt wurden die D.²⁶, folgender Stoffe: $N(C_2H_5)_4Br$ 1,3880; $N(C_2H_5)_4NO_3$ 1,1622; $N(C_2H_5)_3HNO_3$ 1,0890; $N(C_2H_5)_2H \cdot HNO_3$ 1,1561; $N(C_2H_5)_4Cl$ 1,1115; $N(C_3H_7)_4NO_3$ 1,0568; $N(C_3H_7)_4J$ 1,3138. In der vorliegenden Abhandlung sind nur die DEE. der Lsg. in Chloroform angegeben (s. obige Tabelle).

Aus den oben ermittelten Werten läßt sich folgern: Daß der Zusatz kleiner Mengen von binären Salzen die DE. K des Chloroforms wesentlich erhöht, wobei der Typus des binären Elektrolyten einen hervorragenden Einfluß auf die Größe der Steigerung von K ausübt. 2. Die nach drei verschiedenen Formeln berechneten Werte sind verschieden und nehmen in folgender Reihe ab: K_1 (PHILIP) $>$ K_1 (BOUTY) $>$ K_1 (SILBERSTEIN). Da es bei den Verss. in erster Reihe galt, ein neues Problem anzuschneiden, so wurde von vornherein auf eine Klärung dieser Unstimmigkeit verzichtet. 3. Die verschiedenen Salze weisen nach allen drei Formeln charakteristische Unterschiede auf. 4. Der konstitutive Charakter der DE. von Salzen tritt am deutlichsten bei der PHILIPPSCHEN Berechnungsweise zutage. 5. Aus dem Verhalten der binären Salze kann man eine qualitative Unterscheidung derselben in schwache und starke ableiten; starke Salze sind solche, welche eine sehr große DE. aufweisen und auch in schwachen Ionisierungsmitteln weitgehend in Ionen gespalten sind, schwache Salze zeigen das umgekehrte Verhalten. 6. Die in wss. u. nichtwss. Lsgg. am meisten zum Ionenzerfall neigenden Tetraalkylammoniumsalze weisen zugleich die größten Werte für die DE. auf. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 305—32. 1/3. [18/1.] Riga. Polytechn. Inst. Phys.-Chem. Lab.)

FISCHER.

Stanley Smith, *Die Reaktion zwischen Gasmolekeln*. Wenn bei einem Gemisch von O_2 und H_2 oder anderen miteinander reagierenden Gasen ein Gas im Überschuß vorliegt, so müssen nach der kinetischen Gastheorie die Molekeln mit der größten Geschwindigkeit an der Rk. teilnehmen. (Chem. News 105. 193. 26/4. Birmingham, Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

J. Koenigsberger und K. Kilchling, *Zu P. Zeemans Betrachtungen über Lichtstrahlungen etc.* (S. 1533.) Vf. teilen einige Verss. über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Lichtemission mit, die zwar alle nicht den gesuchten Effekt hatten, aber Grenzwerte für einen etwa vorhandenen Effekt festlegen. Näheres im Original. (Ann. der Physik [4] 37. 845—46. 26/3. [29/1.] Freiburg i. Br.) LEIMBACH.

A. P. H. Trivelli, *Die Expositions-differenz bei physikalischer und chemischer Entwicklung*. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 87 bis 91. April. — C. 1912. I. 972.)

LEIMBACH.

G. S. Fulcher, *Nachtrag zu meiner Arbeit: „Der Stark-Dopplereffekt an Wasserstoffkanalstrahlen in Luft*. (Vgl. S. 1424.) Die Resultate des Vfs. stimmen mit

denen von H. WILSAR überein, was ihm entgangen war. (Physikal. Ztschr. 13. 407. 1/5. [27/3.])

BYK.

B. Whiddington, *Der Durchgang von Kathodenstrahlen durch Materie*. (Vgl. S. 546.) Der Vf. hat experimentell feststellen können, daß ein mit der Geschwindigkeit v_0 sich bewegendes Kathodenstrahl nach dem Durchgang durch eine materielle Schicht von der Dicke x eine Geschwindigkeit v_x besitzt, die durch die Gleichung $v_0^4 - v_x^4 = ax$ gegeben ist, worin a eine nur von der Natur der Materie abhängige Konstante ist. Diese Konstante a wurde für Aluminium, Gold u. Luft bei 760 mm u. 15° gemessen; folgende Werte wurden erhalten: Al $7,32 \times 10^{12}$, Au $2,54 \times 10^{12}$, Luft $2,0 \times 10^{10}$. Es scheint, daß eine einfache Beziehung zwischen a u. der D. oder dem At.-Gew. des absorbierenden Materials nicht besteht. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 360—70. 25/4. [7/3.*] Cambridge. St. JOHNS Coll.)

BUGGE.

B. Whiddington, *Die Geschwindigkeit der von den charakteristischen Röntgenstrahlen produzierten sekundären Kathodenteilchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. kommt, unter Benutzung der Versuchsergebnisse von BEATTY, SADLER und anderen Forschern, zu dem Schlusse, daß die Geschwindigkeit der von einer charakteristischen X-Strahlung produzierten sekundären Kathodenstrahlen proportional dem At.-Gew. des die X-Strahlen liefernden Strahlers ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 370—78. 25/4. [7/3.*] Cambridge. St. JOHNS Coll.)

BUGGE.

S. B. Mc Laren, *Die Emission und Absorption von Strahlen in materiellen Systemen und die vollkommene Strahlung*. Die „vollkommene“ Strahlung schwarzer Körper bedingt, wie der Vf. zeigt, das Aufeinanderwirken zweier dynamischer Systeme, eines materiellen Systems und eines wesentlich davon verschiedenen Strahlungsfeldes. Da eine auszugswise Wiedergabe der ausschließlich physikalische Interesse bietenden Arbeit nicht möglich ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 513—42. April. Birmingham. Univ.)

BUGGE.

A. S. Eve und F. H. Day, *Über die Absorption der Röntgenstrahlen in Luft*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 8; C. 1911. II. 1098.) Für die Koeffizienten der Absorption von X-Strahlen durch Luft ergaben sich folgende Werte: a) kurze Reichweiten (4—10 m): 0,0018—0,0010, 0,0004, 0,00033—0,00025 je nach der Härte der Röntgenröhre; b) lange Reichweiten (20—80 m): 0,00040, bzw. 0,00027 (20—40 m), 0,00029, bzw. 0,00014 (40—60 m), 0,00010 (60—80 m). Die gestreute Strahlung, die subtrahiert wurde, beträgt $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der Primärstrahlung. Die Gesamtzahl der pro Sekunde in Luft produzierten Ionen wurde zu 2,54, bzw. $2,36 \times 10^{15}$ gefunden. Die bei der Ionisation verausgabte Energie macht also nur ca. $\frac{1}{20000}$ der in der Röhre frei werdenden Energie aus. (Philos. Magazine [6] 23. 683—88. April. Montreal. Mc Gill Univ.)

BUGGE.

Georg von Hevesy, *Die Elektrochemie radioaktiver Körper*. Der Vf. diskutiert die allgemeinen elektrochemischen Eigenschaften der radioaktiven Elemente. Er zeigt, daß die Abscheidung dieser Körper auf Pt-Elektroden im Laufe der Elektrolyse oder beim Eintauchen eines Metalls in eine aktive Lsg. zum großen Teil von dem Potential der Elektrode abhängt. Radium B, Thorium B u. Aktinium B besitzen dieselben elektrochemischen Eigenschaften, ebenso Radium C, Thorium C und Aktinium C. Bei sehr kleinen Elektrodenpotentialen wird die C-Substanz fast rein abgeschieden; erhöht man das Elektrodenpotential, so steigt auch der Betrag des mit der C-Substanz abgetrennten B-Körpers. Ist $\varepsilon_{(\text{Hg})} = 0,6 \text{ V}$, so werden B

und C im Gleichgewichtsbetrage abgeschieden; bei höheren Potentialen wird hauptsächlich B erhalten. Zwischen der EMK. Metall/Lsg. und dem Verhältnis der auf dem in die Lsg. tauchenden Metall abgeschiedenen Mengen B : C besteht eine Beziehung, so daß, wenn das letztere bekannt ist, die erstere ebenfalls gegeben ist. Mit Hilfe dieser Beziehung konnte die bisher nicht bekannte Stellung des *Tantals* in der Spannungsreihe ermittelt werden. Die von anderen Forschern erhaltenen Resultate über die Verzweigung der *Thoriumreihe* stehen mit Ergebnissen von Verss. über das elektrochemische Verhalten von Thorium C im Einklang. (Philos. Magazine [6] 23. 628—46. April. [Februar.] Manchester. Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

T. H. Laby und P. W. Burbidge, *Die Beobachtung von Schwankungen in der von γ -Strahlen produzierten Ionisation mittels Fadenelektrometer.* (Vgl. S. 773.) Die Vf. konnten experimentell nachweisen, daß in der durch γ -Strahlen in Luft erzeugten Ionisation Schwankungen auftreten. Durch Benutzung eines *Fadenelektrometers*, das den Potentialänderungen der Elektrode rascher folgen kann als ein Quadrantelektrometer, ließ sich die zur Ausführung eines Vers. erforderliche Zeit erheblich reduzieren; ferner wurde die Verwendung eines BRONSONSchen Widerstandes vermieden. Die Schwankungen können auf zwei Faktoren beruhen: 1. relative Schwankungen in der Zahl der in die beiden benutzten Ionisationskammern eintretenden γ -Strahlen, 2. Schwankungen in der Zahl der pro γ -Strahl in dem Gefäß erzeugten Ionen. Welcher Faktor in Betracht kommt, kann erst durch weitere Unters. entschieden werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 333—48. 25/4. [22/2.*] Wellington. N. Z.)

BUGGE.

N. Zelinski, *Über die Erscheinungen der Absorption ultravioletter Schwingungen durch radioaktive Elemente und ihre Zerfallsprodukte.* Auf Grund der so zahlreich in den letzten Jahren ausgeführten Bestst. der *Absorption im ultravioletten Teil* des Spektrums, organischer Verbb. kann man annehmen, daß dieselbe bedingt ist durch den ungesättigten Charakter derselben, somit auch eng verbunden mit dem dynamischen Zustand seiner Moleküle. Diejenigen Stoffe, welche nicht nur unter endoenergetischen Verhältnissen gebildet, sondern sich auch im hohen energetischen Spannungszustand befinden — wie die radioaktiven — müssen infolgedessen gleichfalls Absorption im Ultraviolett aufweisen. Die Unters. des Vf. zeigte auch, daß wss. Lsgg. radioaktiver Stoffe Spektrogramme ergeben, deren Absorptionskurven sehr charakteristisch sind, und sich hiermit eine neue Methode ergibt, welche genügend empfindlich ist, um nicht nur überhaupt die Radioaktivität eines Stoffes nachzuweisen, sondern auch den Grad der Aktivität zu bestimmen. Die Untersuchungsmethode war die gleiche, wie sie für die Aufnahme ultravioletter Absorptionsspektre sonst dient. Der Gitterspektrograph war von HILGER, die Platten von WRATEN u. WAINWRIGHT (Croydon). Ein Vergleich der gleichkonz. Lsg. von BaBr₂ u. radiumhaltigem BaBr₂ zeigte, daß diese letztere — eine bedeutend stärkere Absorption besitzt. Die kontinuierliche Absorption ist um so stärker, je aktiver das Präparat ist. Wird aus der Lsg. die Emanation durch Dest. oder Durchblasen von Luft entfernt, so sinkt die Absorption derselben, nach zweiwöchentlichem Stehen erlangt dieselbe den früheren Wert. Das Destillat absorbiert gleichfalls sehr stark. Da, nach neueren Forschungen, auch den Kalium- u. Rubidiumsalsen eine schwache Radioaktivität zukommt, so müssen diese gleichfalls Absorption im Ultraviolett aufweisen, wie es die Unters. an $\frac{1}{6}$ -n. KCl u. RbCl auch gezeigt haben; wird ein Teil des W. abdestilliert, so zeigt dasselbe gleichfalls eine Absorption, die bedeutend intensiver ist, als diejenige des reinen W., was auf eine Emanationsproduktion seitens der Kalium- und Rubidiumsalsen deutet. Ganz ähnlich verhalten sich auch aktive Thorium- und Uransalze, sowie einige radioaktive

Erze. Bezüglich der Spektrogramme muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 465—87. 15/2. [1/4.] Moskau. Univ. Organisches u. Analyt. Lab.)
FISCHER.

Edgar Meyer, *Die Struktur der γ -Strahlen*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 309—31. 15/4. — C. 1912. I. 1424.)
SACKUR.

R. W. Wood, *Selektive Reflexion, Zerstreuung und Absorption durch resonierende Gasmoleküle*. (Vgl. S. 475 und Physikal. Ztschr. 10. 425. 466; C. 1909. II. 411. 580.) Die Zerstreuung des Lichtes durch die einzelnen mitschwingenden Moleküle ohne Änderung der Wellenlänge spielt zwar eine beträchtliche Rolle in der Theorie, z. B. in der der Strahlung von PLANCK, ist aber bisher experimentell noch nicht nachgewiesen worden. Vf. hat nun gefunden, daß, wenn Quecksilberdampf sich in einem hochgradigen Vakuum befindet, keine eigentliche Absorption statthat, sondern daß die dem primären Lichtstrahl entzogene Energie ganz und gar zerstreut wird. Erst durch eine kleine Menge von Luft oder eines anderen Gases wird eine wahre Absorption eingeführt, die Entstehung von Wärme bedingt. Vf. bestimmte das Verhältnis zwischen der zerstreuten und absorbierten Energie als Funktion des Druckes des beigemischten Gases. Dabei bemerkte er eine sekundäre Resonanzstrahlung derjenigen Teile des Gases, die nicht von dem primären Strahlenbündel belichtet, sondern durch das Licht erregt werden, das von den unmittelbar erregten Molekülen herrührt. Das Studium dieser sekundären Resonanzstrahlung macht es möglich, nachzuweisen, daß eigentliche Absorption nur bei durch Luft erhöhtem Druck vorliegt. Ferner konnte Vf. allmählich schrittweise von den Bedingungen, unter denen die Resonanzstrahlung diffus zerstreut wird, zu jenen übergehen, unter denen sie wegen der großen Nähe der Moleküle von der Oberfläche der Gasmasse regelmäßig reflektiert wird. Er konstruierte eine Resonanzlampe, deren Licht vermutlich homogener als das irgendeiner anderen bekannten Lichtquelle ist. Mit dem Lichte dieser Lampe läßt sich der Dampf, der von einem Tropfen w. Hg in die Luft des Zimmers aufsteigt, wie schwarzer Rauch photographieren. Das Licht dieser Lampe ist so empfindlich gegen Hg-Dampf, daß Vf. gezwungen war, den Raum vor jedem Vers. wegen der Anwesenheit von Hg in den Ritzen des Fußbodens zu lüften, weil das Licht der Lampe beim Durchgang durch eine nur 5 mm dicke Schicht Hg-Dampf bei Zimmertemp. auf die Hälfte seiner Intensität herabgemindert wurde.

Hg-Dampf hat vor Na-Dampf, an dem Vf. früher die Resonanzstrahlung studiert hatte, den Vorteil, daß die in Betracht kommende Linie 2536 Angströmeinheiten im Ultraviolett liegt, und sich deshalb alle Erscheinungen photographieren lassen. Vf. beobachtete die Erscheinung zuerst bei Zimmertemp. in einer evakuierten Glaskugel bei 0,001 mm Hg-Druck. Zur näheren Unters. befand sich der Hg-Dampf in einer durch ebene Quarzplatten verschlossenen Quarzröhre, in welche ein Kegel aus Hg-Licht der genannten Linie hineingeworfen wurde; die Kegel- u. die Röhrenachse waren parallel. Zur Isolierung der Linie aus der Strahlung der HERAEUSSchen, bezw. COOPER-HEWITTSchen Quarzlampe diente ein Quarzspektrograph mit Vertikalspalt am Orte des reellen Spektrums. Die Röhre wurde von der Seite her mit einer Camera photographiert, die ebenfalls mit Quarzlinse ausgerüstet war. Hier kam nur das seitlich zerstreute Resonanzlicht, nicht aber das durchgehende Licht zur Wrkg. Die Camera war darauf eingerichtet, roh geschnittene Platten aufzunehmen, was bei der großen Zahl der Aufnahmen u. dem vielen Herumprobieren sehr nützlich ist. Die Lampe muß kalt sein, weil sonst die aktive Linie umgekehrt wird und die Resonanzstrahlung ausbleibt. Indem die Camera auf Partien der Dampföhre oder vielmehr statt ihrer eines rechteckigen

Messingkastens mit Fenstern aus Quarzkrystallplatten in verschiedener Entfernung von der Eintrittsstelle des Lichtes eingestellt wurde, u. indem die erzielten Effekte durch photometrische Schwärzungsmessungen festgestellt wurden, gelang der Nachweis, daß sehr angenähert gleiche Schichtlängen die Intensität auf gleiche Bruchteile ihres Anfangswertes reduzieren. Unter Berücksichtigung des Druckes findet Vf., daß 16000 Moleküle passiert werden müssen, ehe die Hälfte der Energie aus einem Elementarquadrat von der Seitenlänge λ (der Wellenlänge) in der Wellenfront entzogen worden ist. Nach einer Theorie von LAUB sollte hierzu ein einziges Molekül genügen. Indes bemerkt Vf., daß für die Zerstreuung des Lichtes jedenfalls stets nur ein außerordentlich kleiner Bruchteil der Moleküle zu gleicher Zeit wirksam ist.

Bei Unters. der sekundären Resonanzstrahlung wurde das Quarzglas der Röhre, dessen violette Phosphorescenz zu Täuschungen Veranlassung geben könnte, durch nicht phosphoreszierenden krystallinen Quarz ersetzt. Die Intensität der Sekundärstrahlung hängt vom Querschnitt des Primärstrahlenbündels ab; dasselbe gilt für das Maß, in dem ihre Intensität mit zunehmender Entfernung von den Primärstrahlen abnimmt. Die Sekundärstrahlung verschwindet bei Luftdrucken über 3—4 mm und erreicht ihren Höchstwert erst beim Kathodenstrahlvakuum, das sich durch grüne Fluorescenz der Vakuumröhre anzeigt. Die Wrkg. der Luft sucht Vf. folgendermaßen zu erklären: Die Sekundärstrahlung soll durch leuchtende Teilchen erzeugt werden, die aus dem Primärkegel infolge der großen freien Weglängen in beträchtliche Entfernungen gelangen. Durch Spuren von Luft werden aber die Weglängen infolge der Molekülzusammenstöße sofort stark herabgesetzt, und es findet keine merkliche Konvektion der leuchtenden Teilchen aus dem Primärkegel heraus mehr statt. Um diese Hypothese zu prüfen, sperrt er einen Teil der Umgebung des Primärkegels durch eine Quarzplatte gegen denselben ab und sieht zu, ob in dem Raum, in den nun zwar noch Licht, aber keine Materie mehr aus dem Kegel eindringen kann, eine Herabsetzung der Sekundärstrahlung stattfindet. Es zeigt sich zwar eine solche, die beträchtlicher ist, als sich durch die Reflexion an der Quarzscheidewand erklärt. Aber 75% der Sekundärstrahlung bleiben erhalten und werden also durch das Licht, nicht aber die materiellen Träger der Primärstrahlen erzeugt.

Als wesentlichen Grund für die zerstörende Wrkg. der Luft auf die Sekundärstrahlung nimmt Vf. an, daß neben der Zerstreuung eine wahre Absorption auftritt. Er beweist dies, indem er die Intensitäten der primären und sekundären Resonanzstrahlung bei verschiedenen Drucken bestimmt, wobei die letztere stärker abnimmt als die erstere, weil sie nicht nur durch die Konkurrenz der Absorption bei der Vernutzung des auffallenden Lichtes geschwächt wird, sondern weil hier auch schon das erregende Licht (die primäre Resonanzstrahlung) durch Absorption geschwächt ist. Wächst der Luftdruck von 0,01 bis 32,00 mm, so geht die Intensität der primären Resonanzstrahlung von 300 auf 12 herunter. Die Kurve Intensität-Luftdruck ist identisch mit der beim Joddampf erhaltenen. Die Ggw. der Luft übt auf die Menge der dem primären Strahlenbündel durch die resonierenden Gasmoleküle entzogenen Energie keinen Einfluß aus. In einer Doppelzelle, deren Hälften durch eine Scheidewand von Quarz getrennt waren, zeigte nämlich Hg im hochgradigen Vakuum und in Luft von 3 cm Druck die gleiche Intensitätsschwächung für das in Richtung des Strahles durchgelassene Licht. Bei Luft von Atmosphärendruck hört indes diese Gleichheit auf. Bei diesen Verss. schien die Resonanzstrahlung nicht zur Schwärzung der Platte beizutragen; doch war bei einer besonderen Anordnung auch hier die zerstreute Strahlung in Form einer Corona um den von der gar nicht zerstreuten Primärwelle herrührenden schwarzen Fleck herum sichtbar. Unter der Annahme, daß keine wahre Absorption, sondern nur

Zerstreuung stattfindet, berechnet sich das Verhältnis der Intensität von Corona zu Primärwelle als 1:35; es wurde in sehr guter Übereinstimmung hiermit 1:40 gefunden. Wenn hiernach auch außerordentlich wahrscheinlich wird, daß die Verichtung der Resonanzstrahlung das Ergebnis der Einführung des Faktors der wahren Absorption ist, so diskutiert Vf. doch noch die Möglichkeit, daß etwa die Luft die Wellenlänge des emittierten Lichtes etwas ändert, so daß es nicht mehr imstande ist, den Dampf zu erregen; doch sprechen besondere Verss. gegen diese Hypothese.

Bei Erhöhung der Dampfdichte tritt eine regelmäßige Reflexion am Hg-Dampf auf, die an einem in den heißen Gasen eines Bunsenbrenners befindlichen evakuierten Quarzkolben mit einem Hg-Tröpfchen untersucht wurde, wobei ein divergentes Strahlenbündel der Wellenlänge 2536 Angströmeinheiten auf den Kolben geworfen, und dieser mit der Quarzcamera photographiert wurde. Bei Zimmertemp. war der Kolben von gleichmäßigem Glühen erfüllt. Bei höherer Temp. und demgemäß höherem Drucke zog sich das Glühen auf den hellen Punkt zusammen, der das von der inneren Kolbenwandung reflektierte Licht der Lichtquelle darstellte. Diese Erscheinung ist indes sekundär durch Entglasung der Quarzoberfläche bedingt, während die etwas davon verschiedene wahre Reflexionserscheinung mit einem in dieser Beziehung einwandfreien Kölbchen nachgewiesen wird. Die Resonanzstrahlung zeigt keine Polarisation. Das Licht der Resonanzlampe ist so homogen, daß der absorbierende Hg-Dampf selbst bei den in Vakuumröhren üblichen Drucken ihm gegenüber vollständig schwarz erscheint. Die Lampe ist ein außerordentlich feines Mittel zum Nachweis von Hg-Dampf. In einer Kugel, in der sich ein Tropfen Hg befunden hatte, war auch nach Reinigung mit W. und HNO_3 , Erhitzen auf Rotglut und Durchblasen eines Luftstromes die Anwesenheit von Hg noch deutlich an dem photographierten Schatten zu erkennen, den die Kugel warf, wenn sie sich vor der Lampe befand. (Physikal. Ztschr. 13. 353—68. 1/5. [1/4.]; Philos. Magazine [6] 23. 689—714. Mai. Baltimore.) BYK.

H. A. Wilson, *Die Theorie der Spektralserien*. Ausgehend von den THOMSONSchen Anschauungen über die Konstitution des Atoms entwickelt der Vf. eine — auszugsweise nicht wiedergebbare — Theorie der *Spektralserien*, die, wie im Original eingehend an Beispielen gezeigt wird, zu Formeln nach Art der BALMERSchen führen kann. (Philos. Magazine [6] 23. 660—63. April. Montreal. McGill Univ.) BUGE.

Ph. Kohnstamm und L. S. Ornstein, *Das Wärmethorem von Nernst und die chemischen Tatsachen*. Entgegen NERNST (Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. 20. 64; C. 1911. II. 344) bleiben die Vff. im wesentlichen auf ihren früheren Standpunkt u. sehen in den experimentellen Tatsachen keinen hinreichenden Grund zur Annahme des Wärmetheorems für chemische Rkk. (Koninkl. Acad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. 20. 822—39. 8/2. [27/1.*]) LEIMBACH.

G. Königs, *Über den Kreisprozeß von Joule*. Einige thermodynamische Betrachtungen über den Kreisprozeß von JOULE, bei dem das Arbeitsmaximum bei Änderung des Druckes berechnet wird, im Vergleich mit dem Kreisprozeß von CARNOT, bei dem das Arbeitsmaximum aus der Änderung der Temp. zu berechnen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1082—84. [20/4.*]) MEYER.

O. M. Corbino, *Über die spezifische Wärme der Metalle bei hohen Temperaturen*. (Physikal. Ztschr. 13. 375—83. — C. 1912. I. 1175 u. 1176.) BYK.

H. W. Moody, *Eine Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen, sowie der spezifischen Wärme bei konstantem Druck für Luft und Kohlensäure.* LUMMER und PRINGSHEIM gründen die Best. des Verhältnisses der spezifischen Wärmen (γ) durch adiabatische Abkühlung auf eine direkte Temperaturmessung mit Hilfe eines Bolometers. Vf. verwendet statt dessen ein Thermolement aus Cu und Konstantan. Dieses wurde mit Hilfe eines an ein Westounnormalelement angeschlossenen Akkumulators geeicht. Für den Wärmezufuß durch innere Strahlung wurde eine Korrektion nach LUMMER und PRINGSHEIM angebracht. Die Spannungsmessung durch das Thermolement erfolgte 2—3 Sek. nach der Expansion, um den Einfluß von Wirbeln im Gase zu vermeiden. Es wurde erhalten für Luft von 20° und 76 cm Druck $\gamma = 1,4011$, für CO₂ unter den gleichen Bedingungen $\gamma = 1,3003$, in beiden Fällen mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,0005$. Diese Werte stimmen mit den besten Beobachtungen der letzten Jahre überein, obschon der Wert für Luft kleiner ist als manche der älteren, die früher angenommen wurden. Hieraus berechnet sich thermodynamisch für Luft $c_p = 0,24118$. Dieser Wert ist so zuverlässig, daß kaum daran gezwweifelt werden kann, daß die bisher angenommenen Werte zu klein sind. Vf. findet eine überzeugende Bestätigung hierfür darin, daß sein Wert bis auf 0,03% mit dem Mittel aus den neueren Bestst. von SCHEEL und HEUSE übereinstimmt. Für CO₂ (20°, 76 cm) findet er $c_p = 0,2008$, ein Wert, der innerhalb der Versuchsgrenzen mit einem Werte von LUSSANA übereinstimmt und etwas niedriger ist als die Werte, die sich aus anderen zuverlässigen Bestat. ergeben haben. (Physikal. Ztschr. 13. 383—88. 1/5. [2/1.] RYERSON Physical Laboratory. Univ. Chicago.) BYK.

Fritz Flügel, *Über Gefrierpunktsbestimmungen stark verdünnter Lösungen.* Es werden Gefrierpunktsmessungen für Lsgg. von 0,001-n. an aufwärts der Salze *Chlorkalium, Natriumbromat und -chlorat und Natriumchlorid* angestellt und dabei Werte erhalten, welche sich den von JAHN (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 129. 59. 31; C. 1905. I. 203; 1907. I. 1660) vorgeschlagenen Interpolationsformeln gut anschließen. Ferner wurden einige Messungen mit *Mannit* u. *Harnstoff* ausgeführt und daraus eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 1,86 berechnet. Zur Messung der Temperaturunterschiede kleiner als 0,01° dienten an Stelle der hierzu unbrauchbar gefundenen Hg-Thermometer vollkommen isolierte u. absolut trockene Thermosäulen aus Cu-Konstantan, deren Genauigkeit $2,5 \cdot 10^{-5}$ erreichte bei einer Galvanometerempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ Volt auf 1 cm nicht kommentierten Ausschlag. Die Konzentration der mit Eis im Gleichgewicht befindlichen Lsg. wurde durch Analyse ermittelt. Für NaBrO₃ und NaClO₃ übersteigen die Differenzen der aus den Gefrierpunktserniedrigungen und den bei 18° bestimmten Leitvermögen berechneten Dissoziationsgraden die Versuchsfehler. Daraus folgt, daß unter der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze für die verd. Lsgg. unserer jetzigen Anschauungen über die elektrolytische Dissoziation nicht ganz zutreffend sind, sondern einer Änderung bedürfen. Das Massenwirkungsgesetz, in der üblichen Weise angewandt, erweist sich für verd. Lsgg. bis zu 0,001-n. herab als ungültig, sowohl für die aus den Gefrierpunktsmessungen, als auch für die aus den Leitvermögen berechneten Konzentrationen. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 577—91. 23/4. 1912. [18/12. 1911.] Berlin. Physikal.-Chem. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

W. A. Roth, *Kryoskopische Präzisionsmessungen I. Nitrate einwertiger Metalle.* Die Diskussion zwischen WASHBURN-McINNES u. W. BILTZ (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 503; 18. 49; C. 1911. II. 512; 1912. I. 708) veranlaßt den Vf. zur Veröffentlichung einer schon älteren, noch nicht ganz abgeschlossenen Unters. über die Gefrierpunktserniedrigung verd. Lsgg. von *Calcium-, Kalium-, Natrium- u. Silber-*

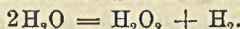
nitrat. Bei CsNO_3 steigt die „Dissoziationskonstante“ in dem Bereich $1/35$ — $1/10$ -n. an, um dann erst wie bei WASIBURN u. MCINNES konstant zu werden. Das Salz gehorcht also dem Massenwirkungsgesetz nicht, und die BILTZsche Konstante muß sekundären Ursprungs sein. KNO_3 verhält sich in dem Gebiet $1/50$ — $1/3$ -n. ganz ähnlich wie CsNO_3 , dessen „Ausnahmestellung“ also nicht aufrecht erhalten werden kann, und führt nur zu Pseudokonstanz. Bei NaNO_3 fehlt auch diese, und die Dissoziationskonstante steigt zwischen $1/45$ und $1/3$ -n. stetig. AgNO_3 scheint sich im Gebiet $1/100$ — $1/8$ -n. ähnlich wie CsNO_3 u. KNO_3 zu verhalten. Das Ansteigen der Dissoziationskonstante erklärt sich durch die Wrkg. einer mit wachsendem Atomgewicht des Kations abnehmenden Hydratation, das Auftreten der Pseudokonstanz, die in Wirklichkeit wohl ein flaches Maximum ist, wird durch die entgegenarbeitende Wrkg. der Polymerisation erklärt. NaNO_3 nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als es sich nicht wie CsNO_3 , AgNO_3 u. KNO_3 zu Doppelmolekülen polymerisiert. Auch unter den zur B. von Polymolekülen neigenden Jodaten tritt bei dem K- u. dem Na-Salz in derselben Versuchsreihe Konstanz und Pseudokonstanz ein, wie bei den Nitraten, u. bestätigt so die Richtigkeit der gegebenen Erklärung. Für die verdünntesten vom Vf. u. von LOOMIS (Ann. der Physik. [3] 57. 504; C. 96. I. 883) unters. Lsgg. berechnen sich Dissoziationskonstanten, die den von JAHN (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 144; 59. 31; C. 1905. I. 203; 1907. II. 1660) an noch verdünnteren Lsgg. gefundenen Werten 0,10—0,12 nahe kommen, so daß man es hier vielleicht mit den wirklichen Dissoziationskonstanten der Alkalisalze starker SS. (Cl' , NO_3' , JO_3' , ClO_3' , BrO_3' etc.) zu tun hat. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 599—620. 23/4. [9/2.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ., Physik.-Chem. Abt.) LEIMBACH.

G. Rudolf, *Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur.* Die von STEIN (S. 634) aufgestellte Beziehung ist seit 1879 bekannt und von mehreren Forschern benutzt worden (Literatur vgl. in dem Buch des Vf. über Das periodische System). (Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 160. 7/5. [18/3.] London.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

S. C. Lind, *Die Ozonisierung des Sauerstoffs durch α -Strahlen.* (Amer. Chem. Journ. 47. 397—415; Le Radium 9. 104—6. — C. 1912. I. 1653.) BUGGE.

Mirosław Kernbaum, *Über die Zersetzung des Wassers durch die Sonnenstrahlen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1668; C. 1911. II. 345.) Wie der Vf. gefunden hat, zersetzen *ultraviolette Strahlen* das Wasser nach der Gleichung:



Es gelang, diese Zers. auch unter dem Einfluß der *Sonnenstrahlen* nachzuweisen. 50 ccm destilliertes, vorher ausgekochtes W., die 5 Tage lang in der Nähe von Paris der Sonne in einem Quarzgefäß ausgesetzt waren, ergaben ca. 60 cmm eines Gases, das sich als reiner *Wasserstoff* erwies. Die Ggw. von *Wasserstoffsperoxyd* in bestrahltem W. konnte ebenfalls mittels des SCHÖNBEINschen Reagenses nachgewiesen werden. Die Ausbeute an H_2O_2 ist besser in Ggw. von Luft als bei Luftabschluß, da wahrscheinlich der gebildete Wasserstoff sich in statu nascendi mit dem Sauerstoff der Luft zu H_2O_2 vereinigt. Durch die Beobachtungen des Vf. findet die Tatsache eine Erklärung, daß sich in den oberen Schichten der Atmosphäre Wasserstoff vorfindet, und daß Regen und Schnee stets H_2O_2 enthalten. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. 583—86. Dezember [17/7.] 1911.) BUGGE.

Richard C. Tolman und Alfred L. Ferguson, *Die freie Verdünnungsenergie von Salzsäure*. Es wird die EMK. zwischen Kalomel- u. Wasserstoffelektroden von Zellen, welche HCl bekannter Konzentration C enthalten, bei 18° gemessen. Dadurch erhält man den Wechsel der freien Energie ΔF 18° mit wechselnder Konzentration der S. für die Rk.: $\frac{1}{2}H_2$ (1 Atm.) + HgCl (s) = Hg + HCl (Konz. C). Die freie Verdünnungsenergie der HCl von einer Konzentration zur anderen aber ist es möglich, durch Subtraktion zu erhalten. Die Werte in Joule für die freie Energie der Verdünnung ΔF_{all} von 0,1-n. zu verdünnteren Lsgg. werden erhalten durch Multiplikation der schließlichen, mittleren Unterschiede der EMK. mit dem Faradayäquivalent 96580 Coulomb. Die freien Energien sind alle negativ und betragen für 0,02-n. Lsg. — 0,07617, für 0,01-n. Lsg. — 0,10913, für 0,002-n. Lsg. — 0,18711. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 232—46. März 1912. [19/12. 1911.] Cincinnati. Ohio and Am. Arbor. Med. Chem. Lab. of the Univ. of Michigan.)

LEIMBACH.

Marcel Guichard, *Bildung und Zersetzung der wasserfreien Körper. Fall des Jodsäureanhydrids*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 428—31. 5/5. — C. 1912. I. 475.)

DÜSTERBEHN.

Marcel Guichard, *Über die Vereinigung von Jod und Sauerstoff*. Nach theoretischen Erwägungen wäre die Vereinigung von J und O zu J_2O_6 innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles möglich. Die vom Vf. in dieser Hinsicht unternommenen Verss. verliefen indessen negativ. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 431—33. 5/5. Sorbonne.)

DÜSTERBEHN.

Max Tausent, *Vergleichende Versuche über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme*. Mit einer möglichst einfachen Versuchsanordnung, die leicht im Laboratorium zu reproduzieren ist, wurde ein Vergleich zwischen vertikalen und horizontalen Hochspannungsbögen angestellt. Hierbei ergab sich, daß bei gleicher Leistung vertikale Bögen sowohl in bezug auf Stabilität, wie auf Ausbeute an Salpetersäure günstiger sind als Bögen zwischen horizontalen Elektroden. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 314—19. 1/5. [3/3.] Dresden. Lab. f. physikal. u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

K. A. Hofmann und E. Biesalski, *Beiträge zur Kenntnis der Amidosulfosäure*. Die Amidosulfosäure eignet sich sehr gut zur *Urtiterstellung in der Maßanalyse*. Sie krystallisiert aus nicht zu konz. Lsgg. von Hydroxylaminchlorhydrat nach dem Sättigen mit SO_2 rein u. wasserfrei aus, ist nicht hygroskopisch u. kann scharf abgewogen werden. Als $\frac{1}{10}$ -n. Säure läßt sie sich mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH sowohl gegen Phenolphthalein als auch gegen Methylorange glatt austitrieren u. gibt mit $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 gegen Rosolsäure, mit $\frac{1}{100}$ -n. Barytwasser gegen Phenolphthalein die richtigen Säurewerte. Die $\frac{1}{10}$ -n. Lsg geht zwar nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen zu 38,5%, nach 6-stdg. Kochen zu 72,5% u. nach 11-stdg. Kochen zu 88% in primäres Ammoniumsulfat über; bei 40° verläuft die Hydrolyse aber sehr langsam u. bei 15° ist innerhalb einer Woche keine Veränderung zu bemerken. Die Hydrolyse hat auch auf die meisten Titrationen keinen Einfluß; denn das nach $H_2N \cdot SO_3H + H_2O = H_2N \cdot O \cdot SO_3H$ entstehende primäre Ammoniumsulfat wirkt wie Amidosulfosäure selbst als einbasische S. Wegen des NH_3 darf eine solche Lsg. aber nicht gegen Phenolphthalein titriert werden.

Vielseitiger Verwertung fähig ist die Eigenschaft der Amidosulfosäure bei erhöhter Temp. unter Wasseraufnahme in primäres Ammoniumsulfat überzugeben. Auf diese Rk. läßt sich eine einfache u. saubere *Darstellungsmethode von Arylschwefelsäuren und Phenolsulfosäuren* gründen, mit welcher man in kürzester Zeit

ohne umständliche Trennungsrkk. die kristallisierenden Ammoniumsalsze erhält. Aus *Amidosulfosäure* u. *Phenol* bei 150–160° bildet sich *phenol-p-sulfosaures Ammonium*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$; langgestreckte, viereckige Prismen mit paralleler Auslöschung. Mit Phenol auf dem Wasserbad bildet sich dagegen das *NH₄-Salz der Phenylschwefelsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$; Krystalle; Eisenchlorid färbt in wss. Lsg. rotviolett; gibt beim Erhitzen mit BaCl_2 und HCl die theoretische Menge BaSO_4 . — Mit *Anisol* bei 140–150° entsteht *anisol-p-sulfosaures NH₄*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$, neben etwas Salz der o-Säure. Auch andere *Phenole*, wie o-, m-, u. p-Kresol, sowie die Xylenole-1,2,4- u. -1,3,4 werden bei 150° sulfoniert. *β-Naphthol* geht bei 160° in das *NH₄-Salz der Schöfferschen Säure (2-Naphthol-6-sulfosäure)* über, $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$; dünne Platten oder lange flache Prismen mit lebhaften Polarisationsfarben. — Bei diesen Rkk. ist die Amidosulfosäure der Schwefelsäure insofern überlegen, als kein W. austritt, weil dieses im Molekül zur Hydrolyse der Amidogruppe u. B. des NH_4 -Salzes verbraucht wird. Die *Sulfonierung* verläuft vollständig, ohne daß wasserentziehende Mittel erforderlich wären. — Die intramolekulare Wasserverschiebung an der Amidosulfosäure zeigt sich beim Auflegen eines Krystalles der S. auf die Carbinolbase aus Malachitgrün: sofort entsteht das grüne Farbsalz. Weiter am *Hydroxylaminamidosulfonat*, $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH}$; das Salz kann in größeren Mengen schon bei 95°, in kleinen bei 110° zur lebhaften Verpuffung gebracht werden; die Amidosulfosäure wirkt schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. zersetzend, wasserentziehend auf Hydroxylamin. In CO_2 -Atmosphäre erhitzt können als Zersetzungsprodd. nachgewiesen werden: N, NO u. N_2O , unter Pseudocumol bei 120° erhitzt, NO, N_2O u. NH_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1394–98. 11/5. [22/4.] Anorg.-chem. Lab. Tech. Hochschule Berlin.)

BLOCH.

P. Walden, *Phosphoroxchlorid als kryoskopisches Lösungsmittel*. Gegenüber ODDO und MANNESSIER (S. 550) betont Vf. (vgl. Ztschr. anorg. Ch. 68. 307; C. 1910. II. 1860) nochmals, daß bei seinen kryoskopischen Bestst. mit *Phosphoroxchlorid* für dieses direkt der $F + 1,25^\circ$ gemessen und als Ausgangspunkt gewählt wurde. Die von ODDO und MANNESSIER hervorgehobenen geringen zeitlichen Rückgänge des F . von POCl_3 , hat Vf. auch beobachtet, sie jedoch auf chemische oder katalytische Wrkg. der Glaswände zurückgeführt. — Wie wesentlich die Reinheit des benutzten POCl_3 ist, erhellt aus den Daten der zitierten Autoren; je reiner das benutzte Solvens war, um so höher ergab sich die kryoskopische Konstante. Da das von ODDO und MANNESSIER bei ihren Neubestst. der Größe K benutzte POCl_3 nur den $F. + 0,4$ bis $0,9^\circ$ aufwies, läßt sich folgern, daß die vom Vf. mit Präparaten vom $F. + 1,25^\circ$ abgeleitete *Konstante $K = 76,8$* eher der Wirklichkeit entspricht als die neue Konstante ODDOs $K = 72,1$. — Ferner zeigen die von ODDO und MANNESSIER in relativ großen Konzentrationen gemessenen sauerstoffhaltigen Fettkörper eine mit zunehmender Konzentration abnehmende Konstante K , Aceton z. B. für die Konzentrationen 1,274, 2,403 u. 4,042 die Konstanten 73,4, 71,6 u. 70,5; dies läßt darauf schließen, daß mit wachsender Konzentration eine zunehmende Assoziation des gelösten Stoffs oder ein Zusammenkristallisieren desselben mit dem Solvens stattfindet, sowie daß die für äußerst verd. Lsgg. direkt ableitbare, bezw. durch Extrapolation erhältliche Konstante K weit größer sein muß als der Wert 72,1. (Ztschr. anorg. Ch. 74. 310–14. 28/3. [26/1]. Riga. Analyt. u. physikochem. Lab. d. Polytechn.)

HÖHN.

K. Olszewski, *Verflüssigung des Wasserstoffs bei Vermeidung von Kälteverlusten*. Vf. beschreibt sehr ausführlich die von ihm konstruierten Apparate zur Verflüssigung von Wasserstoff, und zwar 1. einen solchen ohne Ausnutzung von kaltem Luftdampf, 2. bei teilweiser Ausnutzung des kalten Luftdampfes und 3. einen, wo

Kälteverluste völlig vermieden werden. Des weiteren wird die Verflüssigungsanlage des I. Chemischen Institutes in Krakau ausführlich beschrieben, sowie ein Thermostat für tiefe Temp. angegeben. Die Abhandlung ist mit Zeichnungen der Apparate versehen, auf welche jedoch nur hingewiesen werden kann. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe A. 1—27. Jan. 1912. [28/12. 1911.] Krakau. I. Chem. Inst. d. Univ.) FISCHER.

H. C. Greenwood, *Über die Siedepunkte der Metalle*. Die Verss. erstreckten sich auf die Best. des Kp. bei Atmosphärendruck, sowie bei höheren u. niederen Drucken. Metalle, welche mit Kohlenstoff nicht reagieren, wurden in einem Kohletiegelchen in ein als elektrisches Heizrohr dienendes Kohlerohr gehängt, und es wurde durch eine geeignete Ablesevorrichtung mit dem Wannerypyrometer diejenige Temp. beobachtet, bei der deutliches Sieden eintritt. Bei der Unters. von Metallen, die mit C unter Carbidbildung reagieren, wurde der Graphittiegel mit geschmolzener Magnesia gefüttert. Hierzu wurde ein feines Pulver von geschmolzener Magnesia mit gesättigter $MgCl_2$ -Lsg. vermischt und der Brei auf die Tiegelwandung aufgetragen und vorsichtig erhitzt. Auf diese Weise wurden folgende Siedepunkte bei Atmosphärendruck erhalten:

Cu	Sn	Ag	Pb	Bi	Sb	Mg	Al	Mn	Cr	Fe
2310	2275	1955	1525	1420	1440	1120	1800	1900	2200	2450° C.

Zu den Verss. unter verändertem Druck wurde der Ofen in eine gasdichte Einschließung eingebaut, bei hohen Drucken wurde der Ofen von HUTTON und PETAVEL benutzt (Phil. Trans. Roy. Soc. A. 207. 421). Die Versuchsergebnisse werden nur graphisch wiedergegeben und zur Berechnung der Verdampfungswärme der Metalle verwertet (vgl. auch Ztschr. f. physik. Ch. 76. 484; C. 1911. I. 1622). (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 319—26. 1/5. [13/3.]) SACKUR.

S. Tschumanow, *Über die Hydratation von Calciumoxyd*. Werden dieselben Gewichtsmengen CaO mit einer steigenden Wassermenge gelöscht, so resultieren nach dem Abfiltrieren u. Trocknen bis zum konstanten Gewicht bei 112—115°, Hydratationsprodd. — mit verschiedenem Wassergehalt. Wenn je 0,2779—0,3238 g CaO mit 5, 10, 50, 100 u. 200 cem W. gelöscht wurden, erhielt der Vf. Prodd. —, deren Glühverlust 25,76, 26,14, 27,10; 27,59, 29,31% betrug. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 201—4. 15/2. 1912. [4/11. 1911.] Ekaterinoslaw. Höhere Bergschule. Lab. für Allgem. Chem.) FISCHER.

Joel H. Hildebrand, *Die thermale Dissoziation von Bariumperoxyd*. Es konnte gezeigt werden, daß bei der thermalen Dissoziation von Bariumperoxyd nach der Gleichung: $BaO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons BaO + H_2O + \frac{1}{2}O_2$ feste Lagg. von Oxyd und Peroxyd ineinander gebildet werden. Damit erklärt sich auch die allmähliche Abnahme der Ausbeute von BaO_2 bei niedriger Temperatur. 100% ig. BaO_2 wurde nur bei 600° erhalten, doch zeigen die aufgefundenen Beziehungen zwischen Druck u. Dissoziation, daß man bei gewöhnlichem Druck in absehbarer Zeit 100% ig. BaO_2 nicht erhalten kann. Der Partialdruck des Wasserdampfs muß etwas geringer sein als der Dissoziationsdruck von $Ba(OH)_2$, damit das Oxyd nicht in Hydroxyd statt in BaO_2 umgewandelt wird. Die Konzentration des H_2O muß entsprechend der BaO -Konzentration variieren. Die Dissoziationsdrucke wurden auch in dem Intervall gemessen, wo das System univariant ist, d. h. wo gesättigte Lagg. der Oxyde zugegen sind, und ließen sich durch die Gleichung $\log p = -6850/T + 1,75 \log T + 3,807$ wiedergeben, die Reaktionswärmen ist bei konstantem Druck und ca. 775° bis zu 35370 Cal. berechnet worden. (Journ. Americ.

J. Michajlenko und V. Muschinski, *Über die Einwirkung des metallischen Magnesiums auf das Wasser der Krystallhydrate. Die Aktivierung des Magnesiums durch Salze.* Metallisches Mg reagiert mit dem W. krystallwasserhaltiger Salze unter H-Entw., hierbei zeigte es sich, daß gewisse Salze die Rk. beschleunigen, das Mg aktivieren. Die Verss. wurden so geführt, daß das metallische Mg zuerst mit dem Salz in einer Reibschale verrieben und dann in ein durch Gummistopfen verschlossenes Glaskölbchen gebracht wurde, das Kölbchen war durch einen Gummischlauch mit einer mit W. gefüllten WOLFFSchen Flasche verbunden, das ausgeflossene W. zeigte die entwickelte Gasmenge an. In denjenigen Fällen, wo die Rk. bereits beim Verreiben eintrat, wurden die Komponenten direkt im Kölbchen geschüttelt; bei äußerst langsam verlaufenden Rk. wurde der Kolben auf 100° und mehr erwärmt. Die Messungen tragen einen mehr qualitativen Charakter, da das entwickelte H-Volumen nicht auf normale Bedingungen reduziert wurde.

Mit dem Mg reagiert nicht alles W. des Salzes, auch nicht bei Ggw. eines Überschusses des ersteren, z. B. vom $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reagieren im Maximum nur 1,267 Mol., vom $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nur 1,788 Mol. usw. Von den Salzen verschiedener Anionen erweisen sich am aktivsten die Chloride, weniger aktiv die Sulfate. Von den Kationen steht an erster Stelle das Sn, dann Fe, Ni, Co, ferner sog. schwere Metalle (Pb, Mn, Zn, Cu); die Alkalien und alkal. Erden verhalten sich am indifferentesten. Im allgemeinen sind Doppelsulfate aktiver als die einfachen Salze. Das Konstitutionswasser der Basen und SS. reagiert nicht mit dem Mg, dagegen das Hydratwasser dieser Stoffe, und zwar in demselben Maße wie das W. der Salze. Bezüglich der beschleunigenden aktivierenden Wrkg. verschiedener Salze, insbesondere auf die Rk. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 7\text{Mg}$, läßt sich sagen, daß nur diejenigen Salze diese Fähigkeit besitzen, welche selbst nicht mit dem Mg reagieren; auch hier sind die Chloride bedeutend aktiver als die Sulfate. Wasserfreie Salze besitzen nicht die Fähigkeit, aktivierend zu wirken. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 181—201. 15/2. 1912. [18/9. 1911.] Tomsk. Technolog. Inst. Analyt. Lab.) FISCHER.

Günther Schulze, *Zum elektrochemischen Verhalten des Eisens.* Der Vf. hat beobachtet, daß Eisen in rauchender Schwefelsäure Ventilwirkung zeigt, und hat diese Erscheinung im Anschluß an frühere Arbeiten (S. 630) genauer untersucht. Die Unters. erstreckte sich 1. auf die Best. der Zellenspannung bei Formierung mit konstanter Stromstärke, 2. Belastung der Zelle mit Wechselstrom und Aufnahme der Stromspannungskurve mittels des Oszillographen, 3. Best. der elektrostatischen Kapazität der auf dem Eisen gebildeten wirksamen dielektrischen Schicht. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Ventilwrkg. des Fe tritt erst in Schwefelsäure oberhalb 60% ein, beständig wird sie jedoch erst bei einer Konzentration von über 75%. Die Maximalspannung liegt je nach der Konzentration der S. zwischen 40 und 70 Volt. In starker H_2SO_4 kann daher Fe ebenso wie Al zur Gleichrichtung von Wechselstrom verwendet werden. Die Natur und Dicke der wirksamen Schicht ist bei beiden Metallen anscheinend die gleiche. Ähnlich wie Fe verhält sich auch Ni und Co. Ferner zeigen in rauchender Schwefelsäure Ventilwrkg. und Gleichrichtung die Metalle: Al, Ta, Mg, Cd, Zn, Sb, Bi, Cu, Sn und Pb. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 326—33. 1/5. [13/3.]) SACKUR.

N. Costăchescu, *Komplexe Fluoride des Chroms. III.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 7. 5; C. 1911. II. 747.) Ausgehend vom Hexafluorid $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$ erhielt Vf. eine Reihe von Pyridinverb., die verschiedenen Klassen von Amminen ange-

hören; analoge Verss. mit Ammoniak verliefen resultatlos, in Übereinstimmung mit früheren Befunden, daß die Ggw. von Fluor die direkte B. von Amminen verhindert.

— Das Chromhexafluorid liefert direkt mit Pyridin das *Triammin* $\left[Cr \frac{Py_3}{F_3}\right]$, das kein ionisierbares Fluor enthält; unter bestimmten Bedingungen entsteht dieselbe Verb. mit 1 Mol. Krystallwasser, $\left[Cr \frac{Py_3}{F_3}\right] + H_2O$. Durch Elimination eines Pyridinmoleküls gelangt man zu dem *Diammin* $\left[Cr \frac{Py_2}{F_3} \frac{H_2O}{H_2O}\right] + H_2O$, in welchem die 3 Fluoratome ebenfalls direkt am Cr fixiert sind. — Durch Ersatz eines Fluoratoms im wasserfreien Triammin durch Pyridin gelang die Darst. eines *Diacidotetrammins* in Form des *Nitrats*, $\left[Cr \frac{Py_4}{F_2}\right] \cdot NO_3$, das den Nitraten der einwertigen Metalle entspricht. Die komplexe Gruppe $\left[Cr \frac{Py_4}{F_2}\right]$ verhält sich wie ein Alkalimetall u. liefert eine Reihe von Salzen; das entsprechende Fluorid, $\left[Cr \frac{Py_4}{F_2}\right] \cdot F$, konnte indes nicht erhalten werden. — Verss. zur Einführung von mehr als 4 Mol. Pyridin führten zu keinem positiven Resultate.

Das *Triammin*, $[CrF_3Py_3]$, entsteht durch 2-stdg. Erhitzen des violetten Hexafluorids mit überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad; violette Kryställchen (aus pyridinhaltigem Chlf.), trocken ziemlich luftbeständig, verändert sich an der Luft oder auch in Pyridinatmosphäre erst nach Monaten. Ll. in W. mit violetter Farbe und neutraler Rk., sl. in Chlf. mit bläulicher Farbe, l. in A., unl. in Ä., Bzl., Aceton, CS_2 . Die Chloroformlsg. scheidet beim Erhitzen auf dem Wasserbad eine graue, 2 Mol. Pyridin enthaltende Verb. aus; die wss. Lsg. wird bei längerem Kochen zunächst blau und scheidet zunächst die graue Verb. mit 2 Mol. Pyridin, schließlich das grüne Chromfluoridhydrat ab. Das F des Triammins ist durch $BaCl_2$ oder $CaCl_2$ nicht fällbar, ebenso ist das Cr maskiert, so daß mit Alkalien oder NH_3 erst nach langem Kochen Ndd. entstehen. Die Leitfähigkeit der wss. Lsg. = 0; mit Natriumplatinchlorid, Natriumphosphat, HCl, H_2SO_4 , $HgCl_2$ und Kaliumferricyanid entstehen keine Ndd. Mit Bromwasser scheiden sich allmählich glänzende, rötliche Krystalle aus. — Verb. $[CrF_2Py_3] + H_2O$, aus dem Fluorid $[Cr(H_2O)_3]F_3 + 3H_2O$ mit überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad; dunkelviolette Krystalle (aus pyridinhaltigem Chlf. bei Zimmertemp.), blauviolett l. in W., Chlf., A., Eg., unl. in Ä., Bzl., Aceton, CS_2 . Die wss. Lsg. ist ohne Leitfähigkeit und gibt mit HCl, H_2SO_4 , NH_3 , $BaCl_2$, $CaCl_2$ keine Ndd.

Dampft man die Chloroformlsg. des Triammins mit $1H_2O$ vorsichtig auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich die Verb. $\left[Cr \frac{Py_2}{H_2O} \frac{H_2O}{F_3}\right] + H_2O$ als grauviolettes Pulver ab; violett l. in W. mit neutraler Rk., ll. in k. Eg., unl. in Chlf. und k. A., swl. in h. A. Die wss. Lsg. wird bei längerem Kochen grünlich und scheidet schließlich einen amorphen, grünen Nd. aus; ihre Leitfähigkeit ist sehr gering, in der Kälte gibt sie weder die Rkk. des Chromi-, noch die des Fluorions. Beim Erhitzen mit NH_3 wird sie zunächst grün, dann violett, schließlich nochmals grün unter Abscheidung eines grünen Nd. Mit Bromwasser entsteht ein gelbbrauner Nd., $HgCl_2$ und Kaliumrhodanid fallen nicht. Swl. in k. Pyridin, bei 4–6-stdg. Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad entsteht wieder die Verb. $[Cr(Py_3)F_3]$.

Bei 6-stdg. Erhitzen des violetten Fluorids $[Cr(OH_2)_3]F_3 + 3H_2O$ mit Kaliumnitrat und überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad entsteht zunächst unter Blaufärbung der Fl. das Triammin (s. o), dann unter Violett färbung u. Ausscheidung

CrF_3 , das *Diacidotetramminnitrat* $[\text{Cr}(\text{Py})_4\text{F}_2] \cdot \text{NO}_3$; große, violette, permanganat-ähnliche Krystalle (aus Chlf.), sehr beständig; l. in W. , besonders in h. , ferner in CH_3OH und Chlf. ; unl. in Ä. , Bzl. , Aceton ; wl. in Pyridin . Das Cr wird durch NH_3 oder KOH nicht gefällt, auch konz. HCl , KCN , $\text{K}_4\text{F}_2\text{CN}_6$ u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wirken nicht ein. K. , konz. H_2SO_4 löst unter Zers. mit grüner Farbe. Bei längerem Kochen der wss. Lsg. fällt ein grüner Nd. ab, der nach einigen Tagen ziegelrot und krystallinisch wird. Die Leitfähigkeit entspricht der einer binären, dissoziierbaren Verb. — *Rhodanid*, $[\text{Cr}(\text{Py})_4\text{F}_2] \cdot \text{SCN}$, aus dem Diacidotetramminnitrat und KSCN in wss. Lsg.; große, violette, permanganatähnliche Krystalle (aus Chlf.), ll. in W. , Chlf. , Aceton , A. und Eg. , unl. in Bzl. und Ä. Die wss. Lsg. gibt mit konz. NH_3 einen Nd. , der bei längerem Kochen wieder in Lsg. geht; das Cr wird erst nach dem Eindampfen zur Trockne fällbar.

Jodid, $[\text{Cr}(\text{Py})_4\text{F}_2] \cdot \text{J}$, aus dem Nitrat mit KJ in gesättigter, wss. Lsg.; krystallinisches, violettrosa Pulver, l. in Chlf. und A. , wl. in W. , unl. in Ä. , wird beim Erhitzen gelb. NH_3 und H_2SO_4 wirken nicht ein, H_2O_2 zers. unter B. eines gelben Prod. , KSCN gibt das Rhodanid (s. o.). Durch F konnte das J nicht ersetzt werden. — *Ferricyanid*, $[\text{Cr}(\text{Py})_4\text{F}_2] \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$, aus dem Nitrat mit Ferricyanalkalium in W. ; große, granatrote, lichtbeständige Krystalle, gepulvert gelblich, wl. in W. mit gelber Farbe, fast unl. in A. und Chlf. , unl. in Ä. , l. in konz. H_2SO_4 , durch h. , konz. HCl nur schwer zers.; wird beim Erhitzen erst gelb, dann dunkelgrün. Die wss. Lsg. gibt die Rkk. der Alkaliferricyanide. — *Nitroprussidverbindung*, $[\text{Cr}(\text{Py})_4\text{F}_2] \cdot \text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + 4\text{H}_2\text{O}$, aus dem Nitrat mit Nitroprussidnatrium in W. , rosa Lamellen, wl. in k. , besser l. in h. W. , unl. in A. , Ä. , Chlf. u. Pyridin . Gibt die Rkk. des Nitroprussidnatriums. Nitriergemisch, H_2O_2 oder KCN wirken nicht ein. — Chloroplatinat, $[\text{Cr}(\text{Py})_4\text{F}_2] \cdot \text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus dem Nitrat mit Natriumplatinchlorid; ziegelrote Kryställchen oder Blättchen (aus W.), wl. in k. , besser l. in h. W. , durch h. HCl zers. (Ann. scient. Univ. Jassy 7. 87—100. März. Jassy. Univ. Lab. de Chimie minérale.) HÖHN.

N. Costăchescu und G. Spacu, Komplexsalze des Eisens. I. Hauptgegenstand der Arbeit ist die Darst. der *Komplexverb.* $[\text{FePy}_4]\text{Cl}_2$ und das Studium ihrer Umsetzungen. — Man löst im Kohlensäurestrom 3 g möglichst reines Eisen (Klavierdraht) in wss. HCl (1 : 3), filtriert im Kohlensäurestrom durch Asbest (App. s. Original), verdampft im Filtrat vorsichtig die HCl , kühlt das wasserfreie Ferrochlorid auf -15° ab und behandelt es 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temp. mit überschüssigem Pyridin , wobei sich die *Verb.* $[\text{FePy}_4]\text{Cl}_2$ in kanariengelben Krystallen ausscheidet. Man trocknet die Krystalle sofort nach Entfernen aus der Lsg. mit Filterpapier; sie lassen sich dann in einer Pyridin atmosphäre monatelang aufbewahren, während sie feucht sehr zersetzlich sind. Aus Pyridin sind sie schwierig und mit großen Verlusten umkrystallisierbar. Beim Auflösen in W. scheidet sich ein grünlicher, rötlich werdender Nd. ab, wahrscheinlich infolge Fällung des Fe durch die freigewordene Base. In absol. A. ist die *Verb.* ebenfalls unter baldiger Abscheidung eines Oxydationsprod. l. Die Lsg. in Pyridin färbt sich beim Durchleiten von Luft rot. — Mit konz. Ammoniumrhodanidlg. entsteht die gelbe *Verb.* $[\text{FePy}_4](\text{SCN})_2$, beim Lösen in konz. HCl , Sättigen mit HCl -Gas und Abkühlen auf -18° die gelbe *Verb.* $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$.

Läßt man die *Verb.* $[\text{FePy}_4]\text{Cl}$ über Schwefelsäure 2—3 Monate in Berührung mit Luft, so hat sie schließlich die *Zus.* FePyOCl_2 und ist dann rotbraun und ll. in W. mit roter Farbe und stark saurer Rk.; nimmt man dieses Prod. in konz. HCl auf, so erhält man wieder die *Verb.* $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$. — Eine Lsg. der *Verb.* $[\text{FePy}_4]\text{Cl}$,

in wenig konz. HCl scheidet beim Einstunsten über H_2SO_4 Krystalle der *Verb.* $[Fe_2 \cdot 3 Py \cdot HCl]Cl_6$ ab, deren Leitfähigkeit nebenstehender Konstitutionsformel entspricht; strohgelbe, glänzende, monokline Krystalle, sl. in W. mit stark saurer Rk. — *Verb.* $[Fe_2 \cdot 3 PyHBr]Cl_2 Br_4$, aus dem Dichlorid $[FePy_2]Cl_2$ durch Lösen in überschüssigem HBr (D. 1,38) und Eindunsten an der Luft; granatrote, violetschimmernde, monokline Krystalle oder orangefarbenes Pulver, entspricht in der Leitfähigkeit obiger *Verb.* — Durch Auflösen der Chlorbromverb. in überschüssigem HBr (D. 1,38) und sehr langsames Eindunsten an der Luft erhält man schließlich die *Verb.* $[Fe \cdot 3 PyHBr]Br_6$, die sich völlig analog verhält; große, granatrote Krystalle, l. in W. mit saurer Rk. — Analoge Jodide konnten nicht erhalten werden; bei dahinzielenden Verss. schied sich immer ein Jodpyridinjodhydrat vom F. 187—192° aus. (Ann. scient. Univ. Jassy 7. 132—38. März.) HÖHN.

Fr. Flade und Hans Koch, Zur Frage nach der Ursache der Passivität des Eisens. Nach der Sauerstoffhypothese der Passivität ist reines Fe aktiv und wird erst durch die Ggw. von Sauerstoff in irgend einer Form passiv; nach der Wasserstoffhypothese dagegen ist reines Fe passiv und wird erst durch Wasserstoff aktiviert. Zur Entscheidung haben die Vf. völlig H_2 -freies Eisen durch elektrisches Glühen im Vakuum hergestellt und sein Verhalten bei anodischer Polarisation in Na_2SO_4 -Lsg. untersucht. Es wurde Vorsorge getroffen, daß das ausgeglühte Fe vor dem Eintauchen in die Lsg. keinen H_2 mehr aufnehmen konnte, und daß der Strom beim Eintauchen sofort geschlossen wurde. Das Fe erwies sich unter diesen Bedingungen stets als aktiv, so daß geschlossen werden muß, daß das Vorhandensein von H_2 für das Zustandekommen der primären Aktivität nicht erforderlich ist.

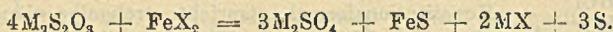
Die analoge Prüfung der Sauerstoffhypothese ließ sich nicht in dieser Weise ausführen; denn es konnte kein Gas gefunden werden, welches sauerstoffhaltiges Eisen beim Glühen reduzierte, ohne es mit H_2 zu beladen. CO konnte nicht verwendet werden, weil dieses Gas, wie besondere Verss. zeigten, von sich aus eine passivierende Wrkg. auf das Fe ausübt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 335—38. 1/5. [27/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Theo Grzeschik, Wärmeentwicklung einer abgeschickenen graphit-silicium-phosphorhaltigen Eisenmasse. Behandelt man Gußeisenstäbe mit verdünnter HCl etwa 50 Stdn. lang, so zeigt die am Eisen anhaftende Schicht nach dem Abwaschen, Abtrocknen und Abschaben mit einem Messer die Eigenschaft, sich beträchtlich zu erhitzen, manchmal bis zum Erglühen der Masse. C, Si und P sind in der Schicht stark angereichert. Der Vf. erklärt den Vorgang damit, daß Silicium-Phosphorwasserstoffverb. entstehen, die sich oxydieren. (Chem.-Ztg. 36. 505. 4/5.) JUNG.

A. Recoura, Über die Umwandlung von Ferrisalzen in Komplexe; Ferristruorid; Ferrisulfat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 370—80. 20/4. [18/3.] — C. 1912. I. 554 u. 1359.) BLOCH.

E. T. Allen, J. L. Crenshaw und John Johnston, Über Mineralsulfide des Eisens, mit kristallographischen Untersuchungen von Esper S. Larsen. (Vgl. ALLEN, JOHNSTON, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. Nr. 5; Ztschr. f. anorg. Ch. 69. 102; C. 1910. II. 911; 1911. I. 508.) Die Bildung von Eisendisulfid wurde beobachtet 1. bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Ferrisalze oder der Einw. von S und H_2S auf Ferrosalze; 2. bei der Zufügung von S in Ggw. von seinen Lösungsmitteln zu amorphem Ferrosulfid oder Pyrrhotin; 3. durch Einw. von löslichen Polysulfiden

auf Ferrosalze; 4. durch Einw. von löslichen Thiosulfaten auf Ferrosalze, entsprechend der Gleichung:



Die drei ersten Methoden können zusammengefaßt werden als *Wirkung von Schwefel auf Ferrosulfid*: a. in sauren Lsgg.; b. in nahezu neutralen Lsgg. und c. in alkal. Lsgg. — *Markasit* wurde mit Sicherheit nur nach der Methode 1 gewonnen; niedrige Temp. u. freie S. begünstigen seine B. Eine Lsg., welche etwa 1% freier Schwefelsäure bei 100° enthält, ergibt reinen Markasit; weniger saure Lsgg. ergeben bei höherer Temp. Gemische von Markasit und Pyrit. Die anderen Methoden ergeben *Pyrit*; welcher unter bestimmten Bedingungen mit amorphem Disulfid gemischt sein kann. Möglicherweise wird auch nach Methode 4 etwas Markasit gebildet. — In den erhaltenen Prodd. wurden Markasit und Pyrit identifiziert: A. durch mkr. Prüfung und kristallographische Messung. Pyritkristalle zeigten nur die Formen von Würfeln und Oktaedern. Markasitkristalle wurden zuerst gebildet; sie zeigten Zwillingsformen nach (110); die Achsenverhältnisse des synthetischen Minerals sind $a : b : c = 0,7646 : 1 : 1,2176$ und stimmen merkwürdig gut mit denen des natürlichen Minerals überein; B. durch STOKES' Oxydationsmethode, welche auch zur Analyse der Gemische der beiden Mineralien diente (vgl. Bull. U. S. Geol. Survey 186).

Markasit verwandelt sich in Pyrit unter Wärmeentw., sehr langsam bei 450° und nicht schneller selbst bei Anwendung von Drucken von 10000 Atmosphären. Markasit ist monotrop gegen Pyrit. Das ist in Übereinstimmung mit seiner größeren Neigung, sich zu oxydieren, seiner größeren Löslichkeit und der Tatsache, daß seine B. von der Zus. der Lsg. beeinflußt wird, aus welcher er kristallisiert. — Die Tatsache, daß Markasit (entgegen Pyrit) niemals als primärer Bestandteil von Magmen anzutreffen ist, wird damit erklärt, daß Markasit nicht über 450° existieren kann. Die B. von Pyrit in tiefen Gängen und h. Quellen wird damit erklärt, daß das W., aus denen sie entstehen, alkal. ist. Der Markasit von Oberflächengängen wird wahrscheinlich aus k. sauren Lsgg. gebildet, während für die B. von Gemischen von Markasit mit Pyrit wahrscheinlich höhere Temp. (bis zu 300°) oder die Anwesenheit von weniger S. oder beides Bedingung ist. Bei der B. beider Mineralien können Mikroorganismen zur Entstehung von H₂S Veranlassung gegeben haben.

Pyrrhotin wurde gebildet durch Zers. von Pyrit oder erhitztem Markasit oder durch Erhitzen von Eisen mit überschüssigem Schwefel. Die Dissoziation von Pyrit in Pyrrhotin und Schwefel ist leicht umkehrbar. Bei etwa 565° sind Pyrit und Pyrrhotin im Gleichgewicht mit dem Partialdruck von S in H₂S, welcher hier gegen 5 mm beträgt; bei 550° in H₂S geht Pyrrhotin in Pyrit über, bei 575° geht die umgekehrte Rk. vor sich. Bei 665° wird aus Pyrit heftig Schwefel freigemacht unter beträchtlicher Wärmeabsorption. Der Druck des Schwefeldampfes erreicht hier wahrscheinlich eine Atmosphäre. — Pyrrhotin ist von wechselnder Zus., die von dem Dampfdruck des Schwefels bei der betreffenden Temp. abhängt, in welchem er erhitzt wird. Eine Anzahl von Prodd. wurde dargestellt durch Zers. von Pyrit und Wiedererhitzen auf verschieden hohe Temp. im H₂S-Strom und Köhlen im H₂S- oder N-Strom. Auf die letztere Art wurden die S-ärmsten Prodd. erhalten. Alle diese Prodd. gleichen dem natürlichen Pyrrhotin in den physikalischen und chemischen Eigenschaften. Ihre spezifischen Volumina ändern sich beständig mit der Zus. Pyrrhotin ist deshalb als eine feste Lsg. von Schwefel in Ferrosulfid anzusehen. Der Maximalgehalt von gelöstem S in synthetischem Pyrrhotin betrug bei 600° 6,04%, die gesättigte Lsg. enthält bei 565° 6,5%. — Es wurden die Gleichgewichte zwischen Pyrrhotin und dem Partialdruck von Schwefel in disso-

ziiertem H_2S bei verschiedenen Temp. gemessen; der gelöste Schwefel variierte unter diesen Bedingungen zwischen 6,0% bei 600° und 2,0% bei 1300°.

Reines *Ferrosulfid* dissoziiert bei hohen Temp. in die Elemente; im Vakuum konnte der F. annähernd zu $1170 \pm 5^\circ$ bestimmt werden; in einer H_2S -Atmosphäre liegt er höher infolge von Schwefelabsorption; die maximale Wärmeabsorption erfolgt bei 1183°; in einer Atmosphäre von Schwefeldampf steigt diese Temp. auf 1187°. — Pyrrhotinkristalle wurden bei Temp. von 80—225° wiederholt gebildet bei der Einw. von H_2S auf schwach saure Lsgg. von Ferrosalzen, welche etwas Ferrisalz enthielten. — *Troilit* ist nur das Endglied der Pyrrhotinreihe und keine andere Mineralart; er hat bisher noch nicht frei von metallischem Eisen hergestellt werden können.

Die kristallographische Unters. bestätigt die Resultate von RINNE, BOEKE u. a., daß zwei Krystallformen von Pyrrhotin existieren. Die bei hoher Temp. entstehende Form, α -Pyrrhotin, scheint rhombisch zu sein mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,5793 : 1 : 0,9267$ bis $0,5793 : 1 : 0,9927$, je nach der Menge des gelösten Schwefels (?). β -Pyrrhotin ist hexagonal; c variiert von 0,8632 bis 0,8742. Wegen der Inkonstanz der Zus. des Minerals können die Krystallkonstanten des natürlichen Pyrrhotins nicht als unveränderlich angesehen werden. — Bezüglich weiterer experimenteller, apparativer u. kristallographischer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Hingewiesen sei auf einen *Apparat zum Auswaschen bei Luftabschluß* u. auf einen *elektrischen Vakuumofen*. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 169—236. März 1912. [1/12. 1911]; Journ. Washington Acad. Science 1. 170—77. Oktober 1911. Geophys. Lab. CARNEGIE Inst. Washington, D. C.)

BLOCH.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Über die Verteilung der β -Strahlen auf die einzelnen Produkte des aktiven Niederschlages des Thoriums*. Die durchdringenden β -Strahlen (über 72% Lichtgeschwindigkeit) des aktiven Nd. von Th rühren nicht nur von Th D her, sondern werden auch, und zwar zum größten Teil, von Th B + C (60 Minuten Halbwertszeit) emittiert. Die β -Strahlen von Th B + C beteiligen sich bei den Versuchsbedingungen fast doppelt so stark wie die des Th D, und ihr bei der gewählten Anordnung elektroskopisch bestimmtes Durchdringungsvermögen läßt sich aus nachstehenden Zahlen erkennen: Th (B + C + D) wird durch etwa 0,41 mm Al zur Hälfte absorbiert, Th D allein durch etwa 0,32 mm Al, Th B + C allein durch etwa 0,48 mm Al. (Physikal. Ztschr. 13. 390—93. 1/5. [19/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

F. A. H. Schreinemakers und J. J. B. Deuss, *Das System Wasser-Alkohol-Manganosulfat*. (Vgl. S. 1287, sowie SCHREINEMAKERS, Chemisch Weekblad 6. 136; C. 1909. I. 906.) Vff. teilen ihre Verss. eingehender mit. Die Kurve, längs welcher Schichtenbildung bei Ggw. von festem Salz eintritt, wird als „Schichtungskurve“ bezeichnet. Zus. der an festem Salz gesättigten konjugierten Fll., Bodenkörper [$MnSO_4 \cdot 5H_2O$], bei 10° alkoh. Schicht 37,06% A. und 5,44% $MnSO_4$, wss. Schicht 13,78% A. u. 25,25% $MnSO_4$; bei 25° alkoh. Schicht 53,09% A. u. 1,23% $MnSO_4$, wss. Schicht 6,81% A. u. 33,72% $MnSO_4$; Bodenkörper [$MnSO_4 \cdot H_2O$], bei 30° alkoh. Schicht 45,20% A. u. 2,49% $MnSO_4$, wss. Schicht 8,69% A. u. 30,15% $MnSO_4$, bei 43° alkoh. Schicht 31,42% A. u. 8,51% $MnSO_4$, wss. Schicht 14,33% A. und 22,01% $MnSO_4$. Unterer kritischer Entmischungspunkt bei 5,3°, oberer bei 43,5° (die im Referat auf S. 1288 angegebene Temp. 34,5° ist ein Druckfehler). (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 554—64. 23/4. [5/2.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

H. Mache und St. Meyer, Über Radiumnormale. Setzt man die Anfangsgeschwindigkeiten der α -Strahlen von Radium, Radiumemanation, Radium A und Radium C beziehungsweise gleich 1,61, 1,74, 1,81 und $2,06 \times 10^9$ cm/sec (GEIGER und NUTTAL), die Zahl der von jedem dieser α -Strahlen emittierten α -Teilchen gleich $n = 3,4 \times 10^{10}$ (RUTHERFORD und GEIGER), die D. des Heliums gleich 0,000179, die LOSCHMIDTSche Zahl gleich $2,69 \times 10^{10}$, also die M. der α -Partikel $m = 66,54 \times 10^{-25}$, dann ist die von 1 g Radium und dessen im Gleichgewicht befindlichen Zerfallprodd. (inkl. Ra C) pro Sekunde durch die α -Strahlung emittierte Energie $\frac{1}{2} n m \sum v^2 = 14,86 \times 10^6$ Erg/sec oder 127,7 cal. pro Stde. Diese Zahl erhöht sich bei Berücksichtigung der Wrkg. des Rückstoßes auf das emittierende Atom auf 130,0 cal. Nimmt man das Verhältnis, in dem die einzelnen Strahlenarten sich an der ganzen Energieumsetzung beteiligen, für die α -Strahlen mit 94,1, die β -Strahlen mit 1,8 und die γ -Strahlen mit 4,1% an, so berechnet sich die gesamte durch die Absorption der α - und β -Strahlen von 1 g emanationssttem, von Polonium freiem Radium entwickelte Wärmemenge zu 132,4 cal. pro Stde. Die neuen von HÖNIGSCHMIDT (vgl. S. 1655) hergestellten Standardpräparate liefern unter Bedingungen, die mit den eben besprochenen nahezu identisch sind, pro Gramm u. Stde. 132,3 cal. Die Übereinstimmung von gefundenem u. berechnetem Wert ist so gut, daß sie eine Stütze für die Annahme liefert, daß die Energie des radioaktiven Zerfalles nur in der Form von Strahlungsenergie frei wird.

Der Stromwert des „Curie“, d. h. derjenigen Emanationsmenge, welche mit 1 g Ra im Gleichgewicht steht, berechnet sich unter der Annahme, daß eine α -Partikel der Emanation $1,74 \times 10^5$ Ionen erzeugt (GEIGER), u. daß das Elementarquantum gleich $4,65 \times 10^{-10}$ ist, zu $2,75 \times 10^6$ st. E. Der nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. zu erhaltende Maximalstrom ergibt sich hieraus zu $6,10 \times 10^6$ st. E. Will man diese berechneten Werte mit direkt beobachteten vergleichen, so muß man berücksichtigen, daß der Strom in endlichen Meßgefäßen kleiner sein muß, da ein Teil der α -Teilchen noch vor der Erschöpfung der ionisierenden Wrkg. von den Wänden des Gefäßes abgefangen wird. Man muß daher die gemessenen Ströme auf empirischem oder rechnerischem Wege auf den unendlich großen Meßraum extrapolieren. Nach der ersten Methode erhält man die Werte $C = 2,49 \times 10^6$ st. E. und $C' = 6,31 \times 10^6$ st. E., nach dem zweiten Verf. die Werte $C = 2,67 \times 10^6$ st. E. und $C' = 6,02 \times 10^6$ st. E. (im ersten Falle wurde eine CURIESche Normallsg., im zweiten Falle eine von HÖNIGSCHMIDT hergestellte Lsg. von reinstem RaCl_2 verwendet). Der Unterschied zwischen den zurzeit vorhandenen Normalpräparaten ist also kein großer. (Physikal. Ztschr. 13. 320—22. 15/4. [22/3.]) BUGGE.

N. Eumorfopoulos, Die Ausdehnung von Quecksilber und von Quarz. (Vgl. SCHEEL, HEUSE, S. 1856, CALLENDAR, MOSS, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 559; C. 1911. II. 1576, sowie folg. Ref.) In Übereinstimmung mit SCHEEL u. HEUSE nimmt Vf. an, daß der von CALLENDAR und MOSS gegebene Wert für den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers zu niedrig ist, u. daß der mittlere Wert zwischen 0 und 100° annähernd 0,0001826 ist. Der Wert von CALLENDAR und MOSS führt zu nicht zulässigen Werten für den Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes. Bezüglich der Berechnung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten aus dem linearen kommt der Vf. zu dem Schluß, daß die vorliegenden experimentellen Erfahrungen durchaus gegen die Zulässigkeit einer derartigen Berechnung sprechen. (Philos. Magazine [6] 23. 653—55. April. London. Univ. Coll.) BUGGE.

H. L. Callendar, Über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Antwort auf Einwände von Scheel und Heuse. (Vgl. vorst. Referat.) Die Resultate des Vfs. bei hohen Temp. werden bestätigt durch die Ergebnisse der Messungen der Aus-

dehnung des Quarzes. Abweichungen in den bei niederen Temp. erhaltenen Werten sind vielleicht auf Anomalien in der Ausdehnung der betreffenden festen Körper zurückzuführen. (Philos. Magazine [6] 23. 679—83. April.) BUGGE.

J. G. Gray und A. D. Ross, *Über den Einfluß von Oxydbildung und thermischer Behandlung auf den Magnetismus des Kupfers*. (Vgl. FEODOR BEHNSEN, S. 402.) Die Erklärung BEHNSENS, wonach der Magnetismus des Cu auf den n. Magnetismus des darin enthaltenen metallischen Fe zurückgeführt werden soll, erkennen Vf. nicht an, da dieses quantitativ hierzu nicht genüge. Wohl aber folgt aus der Vorstellung, wonach in magnetisch neutralem Fe die Molekularmagnete in geschlossenen Ketten angeordnet sind, daß Fe in fein verteiltem Zustande einen höheren spezifischen Magnetismus besitzen kann als im kompakten. Dafür sprechen auch Beobachtungen an Cr-Co und HEUSLERSchen Legierungen. Die erhöhte Koerzitivkraft bei der Temp. der fl. Luft erklären Vf. aus einer Spur Nickel, das bei Zimmertemp. unmagnetisch ist, aber einen unterhalb derselben liegenden magnetischen Umwandlungspunkt besitzt. (Physikal. Ztschr. 13. 404—7. 1/5. [12/2.] Glasgow. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

N. Puschin und E. Dischler, *Die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Arsen-Legierungen*. Bereits FRIEDRICH (Metallurgie 5. 529), der das Schmelzdiagramm dieses Systems untersuchte, bestimmte auch die Leitfähigkeit dieser Legierungen, jedoch nur bis zu einem Gehalte von 11,3% As. Die Vf. konnten die Leitfähigkeit aller derjenigen Legierungen bestimmen, welche durch direktes Verschmelzen der Komponenten (0—44 Gew.-% As) zu erhalten sind. Die Messungen sind bei Legierungen mit 0—6% As an Drähten, mit 10, 15 und 20% As an zylindrischen Stäbchen ausgeführt worden; Legierungen mit 25—42% As wurden in schwer-schmelzbare Glasröhrchen eingegossen, es kamen sowohl geglühte, wie ungeglühte Stäbchen zur Messung. Die Messung geschah nach der THOMSONSchen Doppelbrückenmethode mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument. Die Temp. waren 25 und 100°, um den Temperaturkoeffizienten bestimmen zu können. Schon durch sehr geringe Mengen As wird der Widerstand des Kupfers bedeutend erhöht (0,01% As um ca. 3%); bei 6% As erreicht der spezifische Widerstand den Wert $\mu_{25} = 35 \times 10^{-6}$ Ohm, wo ein Knick in der Widerstand-Arsengehaltkurve eintritt, von hier an wächst der Widerstand weniger schnell (6—28,5% As). Eine Legierung mit 28,5% As besitzt ein Maximum des Widerstandes ($\mu_{25} = 63,0 \times 10^{-6}$ Ohm), bei größerem As-Gehalt wird auch die Leitfähigkeit größer. Diesen drei Kurvenzweigen des Widerstandes entsprechen auch drei Kurvenzweige der Temperaturkoeffizienten. Von 0—6% As fällt derselbe, von 6—28,5% As steigt dieser von 0,00026—0,00274, bleibt aber dann fast konstant (27×10^{-9}) auf dem ganzen dritten Kurvenzweige.

Gew.-% As	μ_{25} (vor dem		μ_{25} (vor dem	
	Glühen)	Glühen)	Glühen)	Glühen)
32,3	37,1	53,7	37,8	56,4
33,1	33,5	60,3	39,4	54,5
34,9	34,6	60,5	42,0	52,6

Die erhaltenen Resultate werden unter Zuhilfenahme des von FRIEDRICH aufgestellten Schmelzdiagramms der Cu-As-Legierungen dahin gedeutet, daß bis 6% As die Legierungen eine feste Lsg. bilden; das Maximum des Widerstandes entspricht der Verb. Cu_3As (28,2% As), der zwischenliegende Ast einem mechanischen Gemenge von Cu_3As mit den Krystallen der gesättigten festen Lsg.; die Deutung des dritten Kurvenzweiges ist noch nicht festgelegt. Bei Legierungen mit mehr

denn 32% As hängt der Widerstand in hohem Grade davon ab, ob das Stäbchen geglüht worden war oder nicht, wie obige Tabelle zeigt.

Diese Steigerung des Widerstandes ist sicher auf eine tiefgreifende Veränderung der chemischen Natur der Legierung zurückzuführen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 125—32. 15/2. St. Petersburg. Chem. Lab. des Elektrotechnischen Inst.)

FISCHER.

W. F. A. Ermen, *Einige basische Kupferverbindungen*. Durch Einw. von NaOH, Na_2CO_3 oder NaHCO_3 in Lsg. auf eine Lsg. von CuSO_4 konnte die grüne, basische Verb. $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ erhalten werden; durch Einw. von NH_3 in Lsg. entstand $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$, von gasförmigem NH_3 die bekannte Verb. $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Vgl. auch PICKERING, Proceedings Chem. Soc. 23. 261; Journ. Chem. Soc. London 91. 1981; C. 1908. I. 600). (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 312—14. 15/4. [1/3.*])

RÜHLE.

T. S. Taylor, *Eine Bestimmung der Zahl der von einem α -Teilchen aus Polonium erzeugten Ionen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 571; C. 1911. I. 1483.) Der Vf. ermittelte nach einer direkten Methode die Zahl der von einem α -Teilchen aus Polonium erzeugten Ionen zu 164000. Diese Zahl stimmt gut mit dem von GEIGER gefundenen Wert überein. Der relative Betrag der Energie eines α -Teilchens, der zur Erzeugung eines Ions erforderlich ist, ergab sich durch Rechnung zu $5,3 \times 10^{-11}$ Erg. (Philos. Magazine [6] 23. 670—76. April. Urbana, Illinois. Univ. Physics Building.)

BUGGE.

Nicola Pappadà, *Kolloidales Gold und Platin* (vgl. S. 984). Vf. setzt auseinander, daß bei der Bereitung der Kolloide durch Dialyse zunächst eine kristalloide Lsg. entsteht, die erst nach Entfernung des Elektrolyten kolloidal wird. Schilderung der BROWNSchen Bewegungen in kolloidalen Au-Lsgg. HgCl_2 koaguliert Au nicht, im Gegensatz zu den übrigen zweiwertigen Metallen, was Vf. durch ein Gleichgewicht zwischen der oxydierenden und koagulierenden Wrkg. des Hg^{++} -Ions erklärt. KCN und HCN entfärben die violette Au-Lsg., führen sie in den gewöhnlichen Lösungszustand über und machen sie stabil gegen Al, Fe und Zn. Kolloidales Au wird durch Cl_2 -W. zu AuCl_3 oxydiert; mit Jod reagiert es auch in der Wärme nur langsam, so daß die Lsg. auch nach Tagen durch Al, H, Ba fällbar bleibt. Kolloides Platin verhält sich ähnlich. Organische Verbb. koagulieren nicht. Die größere Stabilität der kolloidalen Au- und Pt-Lsgg. im Verhältnis etwa zu Berliner Blau zeigt sich darin, daß das letztere durch $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. einwertiger Elektrolyte koaguliert werden kann, die ersteren erst durch n. Vf. stellt noch einige Fragen über die Stabilitätsverhältnisse der Kolloide, die er aber zunächst nicht beantwortet. (Gazz. chim. ital. 42. I. 305—15. 30/4. 1912. [11/8. 1911.] Cremona. Chem. Lab. des R. Istit. Tecnico.)

BYK.

Organische Chemie.

Julius Wilhelm Brühl(†), *Spektrochemie des Stickstoffes*. IX. (Vgl. VI., Ztschr. f. physik. Ch. 25. 577; VII., Ztschr. f. physik. Ch. 26. 48; VIII., statt wie l. c. irrtümlich geschrieben VII., Ztschr. f. physik. Ch. 79. I; C. 98. II. 168. 257; C. 1912. I. 1434.) In der vorliegenden Arbeit werden die spektrochemischen Funktionen des Stickstoffes in ringförmigen Systemen behandelt. Unter Zugrundelegung der nebenst. Strukturformel für Pyridin werden die spektrochemischen Konstanten r_a , r_b u.



$r_s - r_a$ des N berechnet für *Pyridin*, C_5H_5N , im Mittel 2,885, 2,913, 0,235, für α -*Methylpyridin*, C_6H_7N , 3,177, 3,203, 0,304, β -*Methylpyridin*, C_6H_7N , 3,077, 3,103, 0,304, β -*Äthylpyridin*, C_7H_9N , 3,196, 3,220, 0,313. Als Mittelwerte für den Pyridin-N, $C-N=C$ ergeben sich aus

den Homologen unter Fortlassung des Pyridins selbst, demnach 3,150, 3,175, 0,307. Die Refraktionskonstanten des N in den Pyridin homologen sind beträchtlich kleiner als die Refraktionskonstanten, welche als Generalmittel aus Alkylalkylidenaminen, Dialkylcarbimiden und Oximen für das N-Atom $C-N=C$ und $O-N=C$ gefunden wurden. Die Dispersionskonstanten sind dagegen bei den Pyridin homologen um ca. 25% höher. Bei den aliphatischen Tertiäraminen sind sämtliche Konstanten tiefer als bei den Pyridin homologen. Diese Tatsachen erklären sich damit, daß 1. die optischen Funktionen durch die vorliegenden Konjugationen des Pyridinringes erhöht, 2. durch die heterocyclene Beschaffenheit des Ringes herabgedrückt, und 3. durch den Eintritt von Alkylen in das Ringsystem abermals erhöht werden. Für γ -*Conicein*, $C_8H_{15}N$, werden als optische N-Konstanten wie oben 1,729, 1,740 und $-0,022$ gefunden. Diese niedrigen Werte hängen zum Teil mit dem Berechnungsmodus zusammen, bei dem zu große Äquivalente für die Äthenoidbindung eingesetzt wurden. Daß der Dispersionswert negativ ist, kann zufällig sein; daß er ganz allgemein für Δ^1 -Tetrahydro- α -alkylpyridine minimal ist, war zu erwarten.

Als Konstanten des Stickstoffes in *Pyrazinen*, $C-N=C-C=N$, wurde gefunden 3,502, 3,481 und 0,397. Es sind die Mittel aus den Werten für *Methylpyrazin*, $C_6H_8N_2$, *2,5-Dimethylpyrazin*, $C_6H_8N_2$, *3,2,5-Äthylidimethylpyrazin*, $C_8H_{12}N_2$. Sämtliche Konstanten sind also größer als bei den Pyridinverbb. Für *Pyridazin*, $C_4H_4N_2$, werden als Konstanten des Stickstoffs $N-C=C$ abgeleitet 3,136, 3,118 und 0,23. Zugleich wird als einzig zulässiges Strukturbild für Pyridazin die Formel $C=N-C=C$



festgestellt. Als Mittelwert der Konstanten des Carbimstickstoffs $N-N=C$ u. $O-N=C$ ergibt sich aus einer Unters. des *Osotriazols*, $C_2H_3N_3$, *Dimethylfurazan*, $C_4H_6ON_2$, *Äthylmethylfurazan*, $C_6H_8ON_2$ und *Dimethylisocazol*, $C_6H_8ON_2$, bzw. 3,090, 3,014 u. 0,143. Etwas abweichende Werte liefert unter den untersuchten Heterocyclopentadienen nur das *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$, 3,19, 3,11, 0,06. Ob eine oder mehrere Gruppen $C=N$ in dem Ringsystem vorkommen, ist auf die spektrochemischen Funktionen des Carbimstickstoffs ohne Einfluß. Bemerkenswert ist das Vorhandensein spektrochemischer Depressionen in diesen Heterocyclopentadienen ebenso wie im Pyridazin gegenüber den aliphatischen Ketazinen, den Alkylalkylidenaminen, dem Dialkylcarbinid u. den aliphatischen Oximen. Das sekundäre Amin *Pyrrrol*, C_4H_5N , gibt für sein N-Atom $H-N(-C=)$ geringere Refraktionswerte 2,20 und 2,23, und besonders einen niedrigeren Dissoziationswert 0,06 als die aliphatischen und heterocyclenen Sekundäramine 2,60, 2,65, 0,14. Diese Depression rührt von der heterocyclenen Beschaffenheit des Pyrrols her. Die Konstanten des Carbimstickstoffs in μ -*Methylglyoxalidin*, $C_4H_5N_2$, und μ -*Propylglyoxalidin*, $C_6H_{12}N_2$, sind unter der Annahme berechnet worden, daß dem Stickstoff der Gruppe NH die normalen spektrochemischen Konstanten zukommen wie für aliphatische u. gesättigte cyclische Sekundäramine. Als mittlerer Wert der Konstanten des Carbimstickstoffs $C-N=C$ der Glyoxalidine ergibt sich dann bzw. 3,301, 3,261 u. 0,260. Aus dem Vergleich mit den Heterocyclopentadienen scheint hervorzugehen, daß die Konstanten des Carbim-N umso kleiner sind, je ungesättigter dieses System ist. Die *Benzolglyoxaline* sind in viel höherem Grade als die Glyoxalidine ungesättigt u. so sind dann auch die Konstanten ihres Carbim-N sehr viel kleiner, im Mittel aus Unters. des *n-Methylbenzglyoxalins*, $C_8H_9N_2$, *n-Äthyl- μ -methylbenzglyoxalin*, $C_{10}H_{12}N_2$, *n-Propyl- μ -äthylbenzglyoxalin*, $C_{13}H_{16}N_2$, bzw. 2,812, 2,611 und $-0,113$. Die Konstanten

des Carbinstickstoffs bei den Phenylloxazolinen sind bedeutend höher als bei den Alkylglyoxalidinen u. den Phenylloxazolinen, in einem Falle wegen der Konjugation des Phenylkernes mit der Gruppe $N=C$, im anderen wegen der stärkeren Sättigung des N-haltigen Kernes. Bestimmt wurden die Konstanten im μ -Phenylloxazolin, C_9H_9ON , und β -Methyl- μ -phenylloxazolin, $C_{10}H_{11}ON$, im Mittel bezw. 4,130, 4,092, 0,773. Für Chinolinverb. wurde als Mittel der Konstanten des Stickstoffes $Bz-N=C-C$ gefunden 5,296, 5,415, 1,341. Am kleinsten sind auch hier die Konstanten des Anfangsgliedes der Reihe, des Chinolins, C_9H_7N , selbst. α -Chlorchinolin, C_9H_8ClN , hat nur wenig höhere Konstanten. Am bedeutendsten sind die Abweichungen beim α -Methylchinolin, $C_{10}H_9N$. Bei den drei untersuchten im Benzolkern substituierten Bz-Methylchinolinen, $C_{10}H_9N$, wachsen sämtliche spektrochemischen Konstanten des N kontinuierlich umso mehr an, je weiter das eingeführte Methyl von dem N entfernt ist. Zwischen dem α -Methylchinolin und dem Bz-3-Methylchinolin besteht die größte Übereinstimmung. Aus Unterss. an 3 Isochinolinen, C_9H_7N , verschiedener Herkunft und an α -Methylisochinolin, $C_{10}H_9N$, ergeben sich als Mittel der Konstanten des Stickstoffes in Isochinolinverb. $C-C-N=C-Bz$ mit nur unbedeutenden Abweichungen 4,633, 4,725, 1,172, also erheblich kleiner als bei den isomeren Chinolinverb. Es hängt das wieder mit der direkten Konjugation des N mit einem Benzolkern in den Chinolinverb. zusammen. Die N-Konstanten in Chinoxalin, $C_8H_8N_2$, sind 4,472, 4,508, 0,906, in Toluchinoxalin, $C_8H_8N_2$, 4,582, 4,636, 1,056, im Mittel also für $Bz-N=C-C=N$ 4,527, 4,572, 0,981. Das überrascht insofern, als man, ebenso wie das Pyrazin höhere Konstanten aufweist als das Pyridin, auch bei den Chinoxalinen höhere Werte hätte erwarten können als beim Chinolin. Die eigenartige Zwillingsbildung, die Konjugation des Benzolkernes mit dem Pyridin, bezw. Pyrazinkern im Chinolin, bezw. Chinoxalin scheint aber doch die physikalischen Funktionen dieser Kerne in besonderer Weise zu beeinflussen. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 481 bis 510. 10/4. 1912. [17/11. 1911.])

LEIMBACH.

I. Ostromysslenski, Über die Struktur des polymerisierten Vinylbromids und des Kautschuks. Nach Unterss. des Vfs. existiert das in der Literatur beschriebene polymerisierte Vinylbromid in drei isomeren (α , β u. γ) Modifikationen, die sich durch ihr Äußeres, Löslichkeit, Fluoreszenzfähigkeit und Verhalten bei höherer Temp. unterscheiden, sich leicht ineinander überführen lassen, aber chemisch sich gleich verhalten. Die gewöhnliche Modifikation entsteht nach HOFMANN-BAUMANN durch Einw. von Licht auf Vinylbromid; die übrigen Isomeren entstehen durch Einw. von ultravioletten Strahlen auf die monomere Verb. Das „polymerisierte Vinylbromid“ (SCHUCHARDT) enthält alle drei Modifikationen. Sie sind identisch mit dem bekannten Bromid des einfachsten Butadienkautechks. Das Bromid des natürlichen Parakautschuks ist als Homologes des polymerisierten Vinylbromids aufzufassen. Über den experimentellen Teil der Untersuchungen ist folgendes zu berichten.

Äthylbromid, Kp. 130–131°, aus Äthylengas, das durch Zers. von gasförmigem Äthylalkohol bei 350–380° durch Aluminiumoxyd nach IPATJEW erhalten wurde, und Brom; Ausbeute 93–93%. — Vinylbromid, durch Dest. auf dem Wasserbade bei 50–60° eines Gemisches von 130 g KOH, 250 ccm W., 150 g Äthylbromid und 500 ccm A. (95%). Ausbeute 70–80%. — Für das polymerisierte Vinylbromid schlägt Vf. den Namen „Kauprenbromid“ vor. — α -Kauprenbromid; 100–300 g Vinylbromid werden in verschlossenen Glasröhren von 2 m Länge u. 2 cm Durchmesser dem Sonnenlicht ausgesetzt, dessen Stärke natürlich die Zeit der völligen Polymerisierung beeinflusst; schon im Laufe von 18 Stdn. konnten 120 g polymerisiertes Prod. aus 200 g Vinylbromid erhalten werden. Zusätze können katalytisch die Rk. beschleunigen oder verlangsamten (Jod) bis völlig verhindern (PAe.). Das

α -Kauprenbromid scheidet sich als undurchsichtige, weiße, elastische M. ab, die sich schwer in der Reibschale pulverisieren läßt und beim Reiben mit Seide elektrisch wird; ist ll. in CS_2 , Epichlorhydrin, Naphthalin, Chlorbenzol, Äthylbromid, Benzylchlorid, Nitrobenzol, o-Chlornitrobenzol, Äthylenchlorid und -bromid, Cyclohexanchlorid und Chloressigester; wl. in Benzol, Xylol, Acetonitril; unl. in A., Ä., Lg., Allyl-, Capryl- und Amylalkohol, Essigester, Acetessigester, Ameisensäure und Buttersäure, Limonen, Pinen, Essigsäureanhydrid, Glycerin, Dichloressigsäure, Chlorhydrin. Beim Abkühlen gesättigter Lsgg. fällt es stets amorph aus; Lsgg. in CS_2 fluorescieren stark violett; löst sich leicht in aromatischen Aminen (Anilin, Chinolin u. Pyridin) u. bildet mit ihnen schon bei schwachem Erwärmen Ammoniumverbb. — Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen schwärzt es sich schon bei $120\text{--}130^\circ$ und zersetzt sich in HBr u. in ein flüchtiges Prod. bei über 220° . Lsgg. des α -Kauprenbromids geben mit Tetranitromethan keine Färbung.

Starke Oxydationsmittel, konz. alkoh. Lsgg. von Alkalien, Mineralsäuren sind fast ohne Wrkg.; Amine u. Phenol dagegen wirken leicht ein. — β - u. γ -Kauprenbromid entstehen bei der Einw. von ultravioletten Strahlen einer Quarzquecksilberlampe (120 Volt, 2,5 Amp.) in einer Entfernung von 40—60 cm; schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des polymeren Produktes in Form von Flocken; nach 10—15 Stdn. wurde die Belichtung abgebrochen; das Rohprod. wurde an der Luft liegen gelassen zur Verdunstung des nicht polymerisierten Teiles; Ausbeute 10 g aus 15 g Vinylbromid. Bei der Behandlung des Rohprod. mit CS_2 geht das β -Kauprenbromid in Lsg., während das γ -Kauprenbromid auf dem Filter bleibt. — β -Kauprenbromid, $(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_n$, wird aus der CS_2 -Lsg. durch wiederholtes Fällen mit A. oder PAe. u. Lösen in CS_2 gereinigt; hinterbleibt beim Verdunsten des CS_2 als gelatinöse, durbhsichtige M.; ist in der Kälte spröde; wird beim Reiben mit Seide elektrisch und läßt sich in der Hand kneten; Lsgg. in CS_2 fluorescieren nicht; wird weich bei $90\text{--}94^\circ$ unter Dunkelfärbung, bei $115\text{--}120^\circ$ beginnt eine Zers.; bei 150° völlige Verkohlung. Gegenüber chemischen Rkk. verhält es sich analog der α -Modifikation. — γ -Kauprenbromid ist im Äußerer der α -Modifikation ähnlich, ist äußerst hart, läßt sich schwer pulverisieren und wird elektrisch beim Reiben; quillt mit CS_2 zu einer gelatinösen M. auf, die stark violett fluoresciert; bei Zimmertemp. in keinem Lösungsmittel löslich; bei höheren Temp. ist die Löslichkeit analog wie bei den anderen Modifikationen; bei Erhitzung im Kapillarröhrchen verhält es sich ähnlich dem α -Kauprenbromid; chemischen Rkk. gegenüber ist kein Unterschied zu beobachten. — Bei längerem Erhitzen des α -Kauprenbromids auf 50° oder beim Kochen der Lsg. in CS_2 geht es in β -Kauprenbromid über; durch Belichtung mit ultravioletten Strahlen geht die α - u. β -Modifikation in die γ -Modifikation über; kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt gleichfalls reines γ -Bromid; durch Fällen einer h. Lsg. des γ -Bromids in Chlorbenzol mit Lg. erhält man das β -Bromid.

Das Tetrabromid des Butadienkautschuks von HARRIES ist in drei ähnlichen Modifikationen beschrieben worden; ebenso verhält es sich mit dem Bromid des Parakautschuks u. dem Parakautschuk selbst. Die Ursache ihrer Verschiedenheit ist wohl hauptsächlich im Bau der Molekeln zu suchen.

Das β - u. γ -Bromid gibt mit CS_2 u. Äthylbromid echte kolloidale Lsgg.; für das α -Bromid ergibt sich auf Grund von Beobachtungen über Schmelzpunktniedrigung das Molekulargewicht: $[-\text{CH}_2\text{CHBr}-]_{16}$.

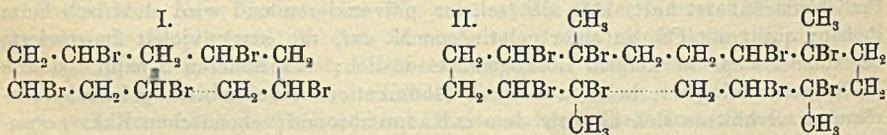
Beim Erhitzen von 5 g Kauprenbromid (es ist einerlei, welche Modifikation genommen wird) mit 50 g Phenol auf 150° 25 Min. lang löst sich das Bromid langsam auf unter B. einer dunkelblauen Schmelze; das abgekühlte, aber noch flüssige Prod. wird in $1\frac{1}{2}$ l Benzol gegossen, nach 5-stdg. Schütteln wird der Nd. abfiltriert, mit Bzl. u. Chlf. gewaschen und im Vakuum ohne Luftzutritt bei 50° getrocknet.

Das rötlichviolett gefärbte Prod. [*Verb.*, $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n$] wird beim Stehen an der Luft fast farblos, ist elastisch, quillt beim Erhitzen mit Pyridin auf und geht in Lsg.; wl. in A., Ä., Bzl., CS_2 , Nitrobenzol. Das Bromid des Butadienkautschuks und des Parakautschuks verhalten sich analog. — Das Bromid des synthetischen Butadienkautschuks wurde hergestellt und konnte gleichfalls in 3 Modifikationen gespalten werden, die sich ganz ähnlich den obigen verhielten. — Das dargestellte Tetrabromid des Parakautschuks verhält sich gleichfalls wie oben beschrieben.

Kauprenbromid löst sich in w. Anilin und fällt beim raschen Abkühlen der konz. Lsg. als poröse, schwammartige M. aus; beim Behandeln der entstandenen *Ammoniumverb.* (nicht rein erhalten) mit Lösungsmitteln wird das Anilin leicht abgespalten und es hinterbleibt ein isomeres Bromid, das *Metakauprenbromid*, $(\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr})_n$, für das Vf. eine andere Stellung der Bromatome annimmt; es verhält sich jedoch chemisch ganz analog dem gewöhnlichen Bromid; ll. in CS_2 , fluorenciert u. zers. sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen etwas früher als Kauprenbromid; ist in Phenol beim Erhitzen sehr ll.; aus der gelblichbraunen Schmelze ist die *Verb.* $(\text{CH}_2\text{CH})_n \cdot (\text{OC}_6\text{H}_5)_{n/2}$, wie oben beschrieben, zu isolieren. — Chinolin ruft keine Umwandlung hervor.

Durch Erhitzen einer Lsg. von 5 g Kauprenbromid in 50 g Anilin auf 120 bis 130° eine halbe Stde. lang ohne Luftzutritt und Füllen mit Ä. oder A. erhält man ein bromhaltiges Prod., das bei 30° in Phenol ll. ist, durch Bzl. aber nicht gefällt wird; die *Verb.* ist noch nicht näher untersucht worden. — Bei längerem Kochen von Lsgg. der Anilin- und Chinolinverb. des Kauprenbromids zerfallen letztere in HBr und einen KW-stoff; dasselbe gilt für das Bromid des Kautschuks. Es entstehen hierbei schwarze KW-stoffe $(\text{CH})_n$, wohl mit cyclischer, noch unbekannter Struktur.

Die erhaltenen Resultate sprechen gegen die HARRIESSche Kautschukformel als polymerisiertes Dimethylcyclooctadien. Da das Bromid des Kautschuks ebenso wie das des Kauprens mit Tetrannitromethan keine Färbung gibt, gegenüber H_2SO_4 und Oxydationsvers. beständig ist, sowie das Halogen leicht austauscht,



können keine drei- oder viergliedrige Ringe vorhanden sein; ebenfalls dürften keine Doppelbindungen vorkommen. Vf. schreibt darum dem Kautschukbromid (II.) eine ähnliche Formel zu, wie dem Kauprenbromid (I.) mit mindestens 12 Kohlenstoffen. An Stelle der Punkte kann sich die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CHBr}-$ in I. oder $-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CBr}-\text{CH}_2-$

CH_3 wiederholen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 204 bis 239. 15/2. 1912. [November 1911.] Moskau.)

FRÖHLICH.

I. Ostromyslenski, *Die Regeneration des Kautschuks aus seinem Bromid. Synthese des Butadienkautschuks.* 2. Mitteilung. (Vgl. vorst. Referat.) 15 g Kautschukbromid werden mit 250 cem kochendem Chlorbenzol bearbeitet, darauf wird die Lsg. vom Ungelösten abgossen, und man bestimmt in einer Probe durch Füllen mit A. die Menge des in Lsg. gegangenen Bromides; darauf wird die Lsg. mit der doppelten theoretischen Menge Zinkstaub behandelt, in kleinen Portionen gegen 20 cem abs. A. bis zur Trübung zugegeben und auf dem Ölbad bei 140° 2—3 Stdn. lang gekocht, wobei sich langsam die unlösliche Modifikation des Kautschuks abscheidet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Aus dem käuflichen Kauprenbromid wird erst die unlösliche γ -Modifikation abgetrennt, darauf werden 5 g Bromid in 75 ccm Chlorbenzol gelöst, mit 15 bis 20 ccm abs. A. u. 6 g Zinkstaub versetzt u. 2—3 Stdn. auf dem Ölbad gekocht; *Butadienkautschuk*, $(\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH}_2)_n$, scheidet sich hierbei quantitativ ab als unlösliche Modifikation. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 240—44. 15/2. [November 1911]. Moskau.)

FRÖHLICH.

I. Rabzewitsch-Subkowski, *Über die Einwirkung von Alkoholaten auf Ester anorganischer Säuren*. Vf. wandte statt der üblichen Natriumalkoholate Magnesiumalkoholate an. Aus Magnesiummethylat und Dimethylsulfat entsteht durch 6—7stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade: *Dimethyläther*, Kp. —21°. Im Kolben hinterblieb die *Verbindung* $\text{Mg}(\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OCH}_3)_2$, als farblose, voluminöse Masse. Aus Natriumisobutylat und Dimethylsulfat entsteht *Methylisobutyläther*, Kp. 58,5° — *Trimethylphosphat*, aus Ag_3PO_4 und Jodmethyl bei 100° unter Druck; Kp. 196—197°. — Aus Trimethylphosphat und Magnesiummethylat in der Wärme entsteht gleichfalls *Methyläther* und die *Verbindung* $\text{Mg}[\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2]$. — Bei allen Umsetzungen findet auch hier nur eine Ausscheidung der Methylgruppe aus dem anorganischen Ester statt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 151—54. 15/2. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.)

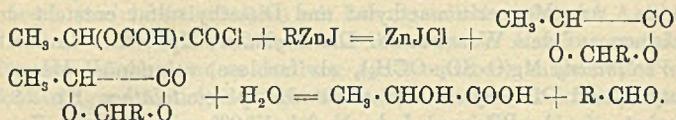
FRÖHLICH.

F. Malengreau und G. Prigent, *Hydrolyse und Konstitution des Lecithins*. Die Hydrolyse des Lecithins läßt sich in der Wärme mit den sehr verd. Lsgg. von 0,1 n. H_2SO_4 und 0,1 n. HCl quantitativ durchführen. Die Abspaltung der Fettsäuren gebraucht dabei allerdings etwas längere Zeit (5—6 Stdn.), als dies bei Anwendung stärkerer S. der Fall wäre. Die stark verd. SS. bieten jedoch den Vorteil, daß mit ihnen die Verseifung der Glycerinphosphorsäure in 3—4 Tagen beendet werden kann, was bei einer kürzeren Behandlung bei Siedehitze oder bei höherer Säurekonzentration unmöglich wäre. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit einer früheren Unters. der Vf. über die Verseifungsgeschwindigkeit der Glycerinphosphorsäure (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 68; C. 1911. II. 849). Die Verseifung des glycerinphosphorsäuren Radikals im Lecithin wird durch die Anwesenheit der Fettsäuren und des Cholins in keiner Weise beeinflußt. Die Abspaltung des Cholins hält gleichen Schritt mit der der Fettsäuren, verläuft aber bedeutend rascher als die Verseifung der Glycerinphosphorsäure. Die Vf. halten deshalb eine esterartige Bindung zwischen der Phosphorsäure und dem Lecithin für unwahrscheinlich, ohne jedoch eine andere Erklärung der wahren Natur der Verbindung geben zu können. Diese wird sich nach ihrer Meinung erst durch eine systematische Unters. der dem Lecithin analog zusammengesetzten synthetischen Phosphorsäureester finden lassen.

Experimenteller Teil. Die Unters. beziehen sich auf ein *Lecithincadmiumchlorid*, das durch Fällung eines Lecithins aus Eiweiß (KAHLBAUM) mittels CdCl_2 aus Lsg. in A. erhalten wurde. Phosphor machte in dieser Verb. 3,13%, Stickstoff 1,385% aus. Zur Verseifung wurde 0,1-n. H_2SO_4 , 0,1-n. HCl, 0,1-n. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ benutzt. Die Best. der Phosphorsäure wurde nach der Methode, wie sie die Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 68) angeben, als Magnesiumpyrophosphat vorgenommen. Der Gesamtphosphor, worunter die Vf. die Gesamtheit des durch Hydrolyse in Lsg. gegangenen Phosphors verstehen, wurde in gleicher Weise bestimmt, nachdem die organische Subst. durch eine Mischung von gleichen Teilen konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 zerstört war. Die Best. des Cholins wurde nach TONAKU KINOSHITA (Arch. Phys. 132. 607; C. 1910. II. 235) mit PtCl_4 vorgenommen. Bei 8 stündigem Kochen des Lecithins mit 0,1-n. HCl ist die Hydrolyse der Fettsäuren u. des Cholins fast ganz erreicht, die der Glycerinphosphorsäure beträgt nur 12,8% der Gesamt-

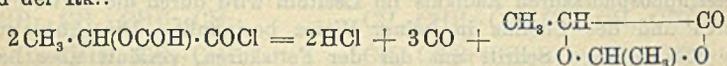
menge. Bei 72 stündigem Kochen mit 0,1-n. Essigsäure ist die Abspaltung der Fettsäuren u. des Cholins vollständig. Die Hydrolyse des Glycerinphosphorsäureesters beträgt nur 23,9% der Gesamtmenge statt 72,7%, wie sie durch Behandlung mit Schwefelsäure erreicht wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 107—20. 11/3. [22/1.]*) Loewen. Physiol.-chem. Lab. der Univ. FÖRSTER.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen.* (Forts. von S. 1207.) Die α -formoxylierten Säurechloride bilden in analoger Weise mit den Organozinkverbb. Cycloacetale, deren Hydrolyse zu Aldehyden führt:



Die Ausbeuten sind leidlich zufriedenstellend. Ausgeführt wurde die Rk. mit Milchsäure und α -Oxyisobuttersäure. Zur Darst. der Formiate dieser beiden SS. behandelt man letztere bei -20° mit einem großen Überschuß eines Gemisches aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid nach BÉHAL und fraktioniert das Prod. im Vakuum. Ausbeute 60%. α -Formoxypropionsäure, Nadeln aus Bzl., F. 78° , Kp.₁₅ 120—121°. α -Formoxyisobuttersäure, Nadeln oder Tafeln aus Bzl., F. 64—65°, Kp.₁₅ 125—126°. Beide Ester werden an der Luft äußerst rasch verseift; sie müssen daher sofort weiter verarbeitet werden. Ihre Überführung in die Chloride mit Hilfe von Thionylchlorid gelingt glatt. — Formoxypropionylechlorid, Kp.₁₀ 59°; Anilid, F. 82°. — Formoxisobutyrylchlorid, Kp.₁₄ 53,5—54°; Anilid, F. 100—101°.

Die Kondensation der beiden Säurechloride mit n-Propylzinkjodid ist bei -20° auszuführen. Mit dem Formoxypropionylechlorid entsteht neben dem Milchsäurecycloacetal des Butanals, Kp.₁₇ 82°, das Milchsäurecycloacetal des Äthanals, Kp.₁₉ 60°, mit dem Formoxyisobutyrylchlorid nur das Oxyisobuttersäurecycloacetal des Butanals, campherartig riechende Fl., Kp.₂₀ 84—85°. Die B. des Milchsäurecycloacetals des Äthanals ist auf eine Zers. des Säurechlorids unter Abspaltung von HCl und CO während der Rk.:



zurückzuführen. Die Hydrolyse der beiden Cycloacetale erfolgt leicht durch sd. 60%ig. Oxalsäurelsg. Das entstehende Butanal sd. bei 72—73°; Semicarbazon, Krystalle aus W. von 0° oder aus Bzl. + PAe., F. 95,5°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1086—88. [22/4.*]) DÜSTERBEHN.

Edouard Bauer, *Reduktion der β -Diketone.* Acetylaceton liefert bei der Reduktion durch Na u. absol. A. nach BOUVEAULT u. BLANC β, δ -Dioxypentan, C₅H₁₂O₂, Kp.₁₅ 102—103°, in einer Ausbeute von 72—75%. — Benzoylaceton bildet bei der gleichen Behandlung ein Gemisch von Diacetonalkohol, α -Phenyl- γ -oxybutan und α -Phenyl- α, γ -dioxybutan, C₁₀H₁₄O₂, Kp.₁₃ 168—169°, Diacetonalkohol, C₆H₁₂O₂ = (CH₃)₂COH · CH₂ · CO · CH₃, sehr bewegliche Fl., Kp. 165—168°, Kp.₁₁ 63—64°; Oxim, C₆H₁₃O₂N, sehr dickliche Fl., unl. in PAe., l. in Ä.; Carbanilidoxim, C₁₃H₁₈O₂N₂ + H₂O, große Prismen aus verd. Holzgeist, F. 104—105°, l. in Ä. — α -Phenyl- γ -oxybutan, C₁₀H₁₄O, Kp.₁₃ 119—122°; Phenylurethan, C₁₇H₁₉O₂N, F. 113°, unl. in PAe., l. in Ä. und A. — Dibenzoylmethan liefert endlich bei der Reduktion in der Hauptsache α, γ -Diphenyl- α -oxypropan, C₁₈H₁₈O = C₆H₅ · CH₂ · CH₂ · CHO · C₆H₅, Kp.₁₃ 189—191°, daneben anscheinend ein teilweise reduziertes Dypnon, ziemlich dickliche Fl., Kp.₁₃ 199—201°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1092—94. [22/4.*])

DÜSTERBEHN.

Ernst Späth, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate.* (Vgl. VANINO, Chem.-Ztg. 35. 1005; C. 1911. II. 1432.) Nitrate, die Krystallwasser kräftig binden, reagieren mit Essigsäureanhydrid unter B. der wasserfreien *Acetate*, und zwar auch im entwässerten Zustand, z. T. schon in der Wärme, immer jedoch bei schwachem Erwärmen; die Rkk. wird durch Zusatz von SS. katalytisch beschleunigt. Dagegen geben wasserfrei krystallisierende Nitrate und solche, die nur bei niedriger Temp. W. binden, Acetat in wesentlich geringerer Ausbeute, die sich auch bei Ggw. von SS. nicht erhöht. Der Umstand, daß die Rk. gut nur bei solchen Nitraten eintritt, die eine bedeutende Anlagerungsfähigkeit für W. haben, spricht dafür, daß diese Verbb. hauptsächlich wegen ihres ungesättigten Charakters reagieren. Auch scheint es, daß W. den Prozeß katalytisch beschleunigt, da in den untersuchten Fällen die entwässerten Nitrate schlechter reagierten als die wasserhaltigen.

Einw. von Essigsäureanhydrid auf Nitrate mit Krystallwasser. Sämtliche untersuchten Nitrate, die leicht mit Krystallwasser zu erhalten sind, reagieren mit Essigsäure heftig unter starkem Erhitzen, Aufwallen und Ausstoßen von Stickdioxyddämpfen. Gewöhnlich wurde nach Ablauf der heftigen Rk., die man gegebenenfalls durch schwaches Erwärmen einleitet, noch ca. 15 Min. gekocht. Das Reaktionsprod. scheidet sich in den meisten Fällen aus dem überschüssigen Essigsäureanhydrid rein und in guter Ausbeute ab, so daß sich die Methode gut zur Darst. wasserfreier Acetate eignet. Neu erhalten wurden wasserfreies *Magnesium-, Cadmium-, Ferri-, Kobalt-, Mangani-, Cupri- und Chromiacetat.* — Aus dem Reaktionsprod. von $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Essigsäureanhydrid ist das Lithiumacetat wegen der Ähnlichkeit der Löslichkeit mit dem Nitrat nicht gut zu isolieren. — *Cupriacetat*, $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$, blaue Krystalle, ll. in W., Pyridin und Essigsäure, zll. in A., wl. in Ä. Ausbeute 93% der Theorie. Beim Erhitzen im trocknen Wasserstoffstrom unter 20 mm Druck auf 280–300° sublimiert *Cuproacetat*, $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{O}_2$; Ausbeute 40%. Weiße, leichte Krystallmasse, bläut sich an der Luft, zersetzt sich mit W. unter B. von gelbem Cuprooxyd. — $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Ausbeute 71% aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bezw. 59% aus entwässertem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Aus Berylliumnitrat und Essigsäureanhydrid entsteht selbst bei einem großen Überschuß des letzteren das durch Dest. im Vakuum leicht zu reinigende *basische Acetat* $\text{Be}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_8$, Ausbeute 85%; Krystalle, F. 233–284°. — $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Ausbeute 83%; weiß, ll. in W., A., Eg., Pyridin, schwerer in Essigsäureanhydrid, kaum l. in Aceton u. Ä. F. 323° unter Gasentw. Addiert anscheinend Essigsäure. — $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ausbeute 95%; weiße Krystallmasse, F. 141–142°, sublimiert im Vakuum unzers. — $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, aus $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ausbeute 96,6%; feine, weiße, etwas hygroskopische Schuppen, F. 254–256° unter Gasentw. zu klarer Fl.; ll. in Wasser und Pyridin, zll. in A., kaum l. in Ä. und Aceton. — Mercur- und Mercurinitrat reagieren mit der 4–5-fachen Menge Essigsäureanhydrid beim Erwärmen ziemlich stürmisch unter Ausscheidung von weißen, nicht näher untersuchten Verbb. — Ein normales Aluminiumacetat ist auch aus Essigsäureanhydrid und Aluminiumnitrat nicht darstellbar. Man erhält aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ die *basische Verb.* $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$, Ausbeute 76%; weiße Krystalle, in W. nur zum größeren Teil l. — $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibt mit Essigsäureanhydrid ein gelbes Öl, wahrscheinlich eine Additionsverb. von Essigsäure und Ceracetat; bei zweistündigem Erhitzen auf 100° im Vakuum hinterbleibt $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, Ausbeute 62%, ll. in W. und Pyridin, schwerer in h. A., kaum in Aceton. — $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Ausbeute 92%; perlmutterglänzende Blättchen.

Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oxydiert die HNO_3 den größeren Teil des gebildeten Manganacetats zu Manganiacetat, das sich aus der braunen Essigsäureanhydridmutterlauge des ersteren allmählich abscheidet.

$Mn(C_2H_3O_2)_2$, fleischfarbige Krystalle, in W. fast farblos l. $Mn(C_2H_3O_2)_3$, braune Krystallkrusten, l. in W. unter Ausscheidung eines braunen Nd., beim Erhitzen vollständig hydrolysiert. Unzersetzt l. in A., Pyridin, w. Chlf., kaum l. in Aceton. — Während alle bisher isolierten krystallisierten Ferriacetate sich als Acetate der Hexaacetotriferribase erwiesen haben (vgl. WEINLAND, GUSSMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 157; C. 1910. I. 1699), entsteht das normale Ferriacetat, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, in sehr guter Ausbeute (95%) aus $Fe(NO_2)_3 \cdot 9H_2O$ mit Essigsäureanhydrid. Die katalytische Beschleunigung der Rk. durch je 1 Tropfen S. nimmt nach der Reihe HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ab. Das Acetat bildet ziegelrote, glänzende Schuppen, zers. sich beim Erhitzen (auch im Vakuum) ohne Sublimation unter Hinterlassung von pyrophorem Eisen; ll. in W. und Pyridin, schwerer in h. A. Die wss. Lsg. wird durch Kochen nicht verändert, bei Zusatz von NH_4Cl entsteht bald ein flockiger Nd. — $Co(C_2H_3O_2)_2$, aus $Co(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$, Ausbeute 89%; rote Krystalle, ll. in W., Essigsäure und Pyridin, im H-Strom bei 15 mm und 260–300° zum kleineren Teil in rosaroten Krystallen sublimierbar. — $Ni(C_2H_3O_2)_2$, aus $Ni(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$, Ausbeute 55%; weißlichgrün, ll. in W. und Essigsäure. — $Cr(C_2H_3O_2)_3$, aus $Cr(NO_2)_3 \cdot 9H_2O$, Ausbeute 75%; grünes Krystallpulver, l. in W., Pyridin, Essigsäure, A. Die wss. Lsg. bleibt beim Kochen klar. — $UO_2(C_2H_3O_2)_2$, aus $UO_2(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$, Ausbeute 89%; gelbes Krystallpulver, ll. in W., A. und n. Pyridin, kaum in Ä. und Chlf.

Ein v. von Essigsäureanhydrid auf Nitrate ohne Krystallwasser. Beim Erwärmen von Nitraten ohne Krystallwasser mit Essigsäureanhydrid tritt keine bemerkbare Rk. ein; nach längerem Kochen entstehen Acetate in geringer Ausbeute. Zusatz von HCl oder HNO_3 verbessert die Ausbeute nicht wesentlich. Ausbeute an $Na \cdot C_2H_3O_2$ nach 2-stdg. Kochen von $NaNO_3$ mit Essigsäureanhydrid 8,6%, an $K \cdot C_2H_3O_2$ nach 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von KNO_3 12%, bei Zusatz von konz. HCl 14%, aus Kaliumtrinitrat $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ 18%. Auch das bei Zimmertemp. leicht W. abgebende $Sr(NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid. Ausbeute an $Ba(C_2H_3O_2)_2 = 2,7%$ bei Zusatz von W., 2,5% bei Ggw. von Essigsäure. Noch träger reagieren Thallium- und Bleinitrat. — $Ag \cdot C_2H_3O_2$, aus $AgNO_3$, Ausbeute 22% nach 1-stdg. Kochen; wl. in W., wird aus der wss. Lsg. durch $AgNO_3$ und $Na \cdot C_2H_3O_2$ gefällt. (Monatsh. f. Chemie 33. 235–51. 27/3. 1912 [7/12. 1911*]. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Hj. Johansson, *Reaktionsgeschwindigkeiten bei Einwirkung verschiedener Basen auf halogensubstituierte Säuren.* (I. Mitteilung.) Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten werden in derselben Weise wie bei HOLMBERG (S. 1608) vorgenommen und haben folgende Ergebnisse: *Mesodibrombernsteinsäure* wird von Baryt etwa 10-mal so schnell als von Natronlauge zersetzt. Gleichioniges Neutralsalz hat starken Einfluß auf die Rk. *Dichlorbernsteinsäure* (F. 210°) wird von Baryt 5–6-mal so schnell zersetzt als von Natron, *Monobrombernsteinsäure* etwa gleich schnell, und ohne daß die Ggw. eines Neutralsalzes die Rk. merklich beschleunigt. *Monochlor-* und *Monobromessigsäure* werden von Baryt mit einer Geschwindigkeit zersetzt, die etwa $\frac{5}{3}$ der durch Natron bewirkten Zersetzungsgeschwindigkeit ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 621–37. 23/4. [Febr.] Lund. Medicin. Chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

H. Gault, *Notiz über die Darstellung der Glutarsäure nach der Methode von Knövenagel.* Nach dem Verf. von KNÖVENAGEL werden 2 Mol. Malonester mit 1 Mol. Formaldehyd in Ggw. von etwas Diäthylamin oder Piperidin kondensiert u. der entstandene Methylendimalonester verseift. Hierbei erhält man als Nebenprod. eine geringe Menge Methyleneimonalonester und eine beträchtliche Menge *Pentahexacarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 56°. Wie Vf. gefunden hat, läßt sich die Ausbeute an Methylene-

dimalonester dadurch erheblich steigern, daß man auf 1 Mol. Formaldehyd 4 Mol. Malonester verwendet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 380—82. 20/4.) DÜSTERB.

H. Gault, *Untersuchungen über die acyclischen α -Ketodisäuren. α -Keto adipinsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 1978.) Nachzutragen ist folgendes. α -Carboxyglutarsäureäthylester, $C_{12}H_{20}O_6$, Kp. 285°, Kp.₄₀ 203°, Kp.₁₀ 161°. Phenylhydrazon, $C_{15}H_{20}O_6N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 114—115°. Semicarbazon, $C_{14}H_{22}O_7N_3$, Krystalle aus h. W., F. 128°. — α -Keto adipinsäure, $C_6H_8O_5$, wasserfreie Krystalle aus Ä., A. u. W., F. 126—127°, bildet beim langsamen Verdunsten der wss. Lsg. ein in farblosen, außerordentlich leicht verwitternden Prismen vom F. 90—95° krystallisierendes Hydrat. Phenylhydrazon, $C_{12}H_{14}O_4N_2$, schwach gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 141°. Semicarbazon, $C_7H_{11}O_5N_3$, Krystalle aus h. W., F. 210—215° unter Zers., unl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Oxim, $C_6H_9O_5N$, farblose Krystallwäzchen aus h. W., F. 151—152° unter Zers. — α -Keto adipinsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_5$, farblose Fl., Kp.₀ 148°, Kp.₁₆ 157°. Phenylhydrazon, $C_{16}H_{22}O_4N_2$, gelbe Nadeln, F. 77°. Semicarbazon, $C_{11}H_{16}O_5N_3$, farblose Nadeln aus h. W., F. 118°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 382—89. 20/4.) DÜSTERBEHN.

A. Quartaroli, *Über Citrophosphatlösungen*. (Vgl. S. 1100 u. U. PRATOLONGO, S. 1447.) Vf. hält seine Anschauung aufrecht, daß die Citrophosphate in Lsg. komplex sind. Die Anschauungen der Organiker über Konstitution stehen damit nicht im Widerspruch, da sich deren Formeln nur auf die festen Körper beziehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 478—79. 14/4.) BYK.

Emil Abderhalden und Hsing Lang Chang, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis von Polypeptiden, an deren Aufbau d-Aminobuttersäure beteiligt ist*. (Vgl. ABDERHALDEN, CHANG u. WURM, Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 24; C. 1911. II. 603.) Aus der Beobachtung, daß Glycyl-dl-aminobuttersäure durch Hefepreßsaft asymm. gespalten wird, indem Glycyl-l-aminobuttersäure, d-Aminobuttersäure und Glykokoll übrig bleiben, geht hervor, daß die d-Aminobuttersäure offenbar eine Konfiguration besitzt, auf die bestimmte Fermente eingestellt sind, während l-Aminobuttersäure die fermentfremde Komponente darstellt. — In vorliegender Arbeit werden unter anderem strukturisomere Tripeptide mit den Komponenten Glykokoll, d-Alanin u. d-Aminobuttersäure beschrieben, die sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen.

Experimenteller Teil. *Glycyl-dl-aminobuttersäureanhydrid*, $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$, B. aus Glycyl-dl-aminobuttersäure in Methylalkohol mit HCl-Gas, Eindampfen zur Trockne unter vermindertem Druck und Sättigen in A. mit NH_3 ; rhombische Tafeln, aus h. W.; F. 238°; l. in Essigäther, A., Methylalkohol, unl. in Aceton, PAe., absol. Ä., Bzl., Chlf., wl. in k., leichter in h. W. — l-Aminobuttersäure ($[\alpha]_D^{20} = -7,43^\circ$) gibt in $H_2SO_4 + W.$ mit KBr und Br und Einleiten von Stickoxyd unter Eiskühlung *d- α -Brombuttersäure*, Kp._{0,5} 83—85°; $[\alpha]_D^{20} = +15,43^\circ$. Diese gibt mit 25%_{ig} wss. NH_3 unter Eiskühlung u. Stehenlassen im Brutraum *d- α -Aminobuttersäure*, $C_4H_8O_2N$, F. 302° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +5,11^\circ$ (0,2263 g in 6,8502 g wss. Lsg.). — *d-Brombutyrylchlorid*, B. aus d-Brombuttersäure mit Thionylchlorid bei 60°; Kp._{2,5} 34—36°; Kp._{1,5} 65—69°.

Darst. optisch-aktiver Di- und Tripeptide. d-Brombutyrylglycyl-d-aminobuttersäure, $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOH$, B. aus Glycyl-d-aminobuttersäure in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH mit d-Brombutyrylchlorid unter guter Kühlung; Nadelchen, aus Essigäther + PAe., beginnt bei 112° zu sintern, F. 139° (korr. 141°); ll. in Ä., Essigäther, Aceton, absol. A., Methylalkohol, unl. in Bzl., PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +5,55^\circ$ (0,5694 g in 13,9660 g wss. Lsg.). — *d-Amino-*

butyryl-glycyl-d-aminobuttersäure, $C_{10}H_{19}O_4N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot CH_3) \cdot COOH$, B. aus vorstehender S. mit 25⁰/₁₀g. NH₃ im Brutraum; aus h. W. + A., F. 235⁰ (korr. 241⁰) unter Zers.; unl. in absol. A., Methylalkohol, Essigäther, PAe., absol. Ä., Aceton, Bzl., Chlf., ll. in k. W.; geschmacklos; gibt beim Kochen der wss. Lsg. mit CuO eine blaue Lsg., mit Triketohydrinden keine Färbung; $[\alpha]_D^{20} = +12,75^{\circ}$ (0,1434 g in 10,1934 g wss. Lsg.). — *d-Brombutyryl-glycyl-d-alanin*, $C_9H_{16}O_4N_3Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_3$, B. aus Glycyl-d-alanin in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit d-Aminobutyrylchlorid; aus Essigäther + PAe., sintert bei 80⁰, ist bei 145⁰ (korr. 148⁰) geschm.; ll. in Essigäther, W., Aceton, absol. A.; swl. in Ä., unl. in PAe., k. Chlf., l. in h.; $[\alpha]_D^{20} = -21,32^{\circ}$ (0,1328 in 7,1295 g wss. Lsg.). — *d-Aminobutyryl-glycyl-d-alanin*, $C_9H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_3$, aus W. + absol. A., F. 239⁰ (korr.); unl. in allen organischen Lösungsmitteln; seine wss. Lsg. reagiert auf Lackmus sauer; gibt mit Triketohydrinden keine Blaufärbung; $[\alpha]_D^{20} = -7,80^{\circ}$ (0,1065 g in 6,9525 g wss. Lsg.).

d-Brombutyryl-d-alanin, $C_7H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_3$, B. aus d-Alanin in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit d-Brombutyrylchlorid; Würfel und dendritisch verzweigte Blättchen, aus Essigäther und PAe., wird gegen 110⁰ (korr. 112⁰) weich und schm. gegen 130⁰ (korr. 132⁰); l. in Ä., Essigäther, Aceton, absol. A., Methylalkohol, unl. in Bzl., PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -20,08^{\circ}$ (0,5586 g in 14,8006 g wss. Lsg.). — *d-Aminobutyryl-d-alanin*, $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_3$, Nadeln, aus W. + A., F. 260⁰ (korr. 266⁰); ll. in W., unl. in absol. A., Ä., Aceton, Bzl., Essigäther, PAe., Chlf.; $[\alpha]_D^{20} = -12,55^{\circ}$ (0,3266 g in 10,3030 g $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Lsg.). — *Chloracetyl-d-aminobutyryl-d-alanin*, $C_9H_{15}O_4N_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_3$, B. aus d-Aminobutyryl-d-alanin in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit Chloracetylchlorid; Nadeln, aus Essigäther + PAe., F. 190⁰ (korr. 195⁰); l. in W., Essigäther, Ä., absol. A., Aceton, unl. in Bzl., PAe., Chlf.; $[\alpha]_D^{20} = -61,94^{\circ}$ (0,1264 g in 6,1902 g wss. Lsg.). — *Glycyl-d-aminobutyryl-d-alanin*, $C_9H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_3$, F. 240–241⁰ (korr. 247⁰); reagiert in wss. Lsg. neutral auf Lackmus; Löslichkeit ähnlich dem d-Aminobutyryl-glycyl-d-alanin; $[\alpha]_D^{20} = -76,62^{\circ}$ (0,1287 g in 6,9340 g wss. Lsg.); die wss. Lsg. reagiert sauer und gibt mit Triketohydrindenhydrat keine Blaufärbung.

d-Brombutyryl-glycin, $C_8H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, B. aus Glykokoll in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit d-Brombutyrylchlorid unter Kühlung mit einer Kältemischung; F. gegen 92⁰ (korr. 93⁰); l. in absol. Ä., Essigäther, W., Aceton, absol. A., wl. in k. Bzl., ll. in h. Bzl., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +32,44^{\circ}$ (0,4982 g in 7,3093 g wss. Lsg.). — *d-Aminobutyryl-glycin*, $C_8H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, kristallinisches Pulver, aus absol. A. und W., F. gegen 221⁰ (korr. 226⁰); $[\alpha]_D^{20} = +26,83^{\circ}$ (0,1278 g in 8,0325 g wss. Lsg.); bei der Analyse wurden keine stimmenden Werte für C erhalten (Differenz ca. 1–2⁰/₁₀); vielleicht verändert sich das Dipeptid bei der Reinigung. — *d-Brompropionyl-d-aminobutyryl-glycin*, $C_9H_{16}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Bildung aus d-Aminobutyryl-glycin in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit d-Brompropionylchlorid; Nadeln, aus Essigäther + PAe., F. 163⁰ (korr. 166⁰); l. in Ä., Essigäther, absol. A., Methylalkohol, Aceton, W., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -12,83^{\circ}$ (0,1081 g in 7,3311 g wss. Lsg.). — *d-Alanyl-d-aminobutyryl-glycin*, $C_9H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus W. + absol. A., F. 210⁰ (korr. 214⁰); unl. in allen organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{20} = +13,86^{\circ}$ (0,0562 g in 7,2198 g $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Lsg.). Die wss., sauer reagierende Lsg. gibt mit Triketohydrindenhydrat keine Blaufärbung, auf Zusatz einer Spur $\frac{1}{10}$ -n. NaOH erfolgt Gelbfärbung, die über Braun in Grün übergeht. — Die in der I. Mitteilung (l. c.) beschriebene *Glycyl-*

d-aminobuttersäure war optisch nicht ganz rein; das nochmals dargestellte Dipeptid zeigte $[\alpha]_D^{20} = -20,33^\circ$ (0,4416 g in 8,3544 g wss. Lsg.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 471—87. 9/4. [11/3.] Halle a/S. Physiol. Inst. der Univ.) BUSCH.

Emil Votoček, *Beitrag zur Nomenklatur der Zuckerarten.* (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 444—46. Mai. — C. 1911. I. 805.) RÜHLE.

Hans Euler und E. Lindberg, *Über biochemische Reaktionen im Licht.* I. Über einen Teil der Arbeit ist schon früher (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 8; C. 1911. II. 1585) berichtet worden. Es ist noch nachzutragen, daß sich aus *Glucose* unter der Einw. ultravioletter Strahlen eine S. bildet und hierauf bei weiterer Belichtung ein Gasgemisch, das rund 15% CO_2 , 40% CO und 40% H_2 enthält. Dieses Gas entsteht aus den primär photochemisch gebildeten, nicht gasförmigen Umwandlungsprodd. der *Glucose*. Diese Zerlegung tritt bei *Mannose* noch reiner auf. Auch *Fructose* wird zers. Die Zus. des Gasgemisches ist aber eine bedeutend andere. Die Gärungsspaltung der *Milchsäure* in A. und CO_2 tritt in rein wss. Lsgg. unter Einw. ultravioletter Strahlen ein. Sie ist ein Spezialfall der in reinen Lsgg. von Pflanzensäuren durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen Abspaltung von CO_2 . Auch die für die B. von Pflanzensäuren wichtige *Kondensation von Acetaldehyd* ist eine Lichtreaktion. (Biochem. Ztschr. 39. 410—21. 30/3. [2/2.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) KEMPE.

A. Ssemenow, *Vereinfachte Laboratoriumsmethode zur Herstellung von Viscose-lösungen (Natrium-Thiocarbonat der Cellulose) und künstlicher Seide.* Zur Herstellung einer wss. Viscoselsg. beliebiger Konzentration verfährt man folgendermaßen: Halbe Bogen aus Papiermasse tunkt man in eine auf 40—50° erwärmte Lsg. von NaOH (22—24%ig); nach gehöriger Durchtränkung gießt man die Lauge ab, preßt gut aus, bringt die Papiermasse nach Abkühlung auf Zimmertemp. in verschleißbare Gefäße u. nachdem man sie mit Benzin- CS_2 -Gemisch (20:1) übergossen hat läßt man 3—8 Stdn. lang stehen, bis die Natriumcellulose sichtbar in das Thiocarbonat übergegangen ist; darauf zapft man die Fl. ab und gießt allmählich bis auf 40° erwärmtes W. hinzu, wobei die Viscose in Lsg. geht. — Zur Herst. von Fäden wird die Lsg. in ein Gefäß gegossen, das am Boden mit Glasröhren versehen ist, die zu einer Capillare ausgezogen sind; das Gefäß befindet sich in Drehung, so daß die unter Druck austretenden Fäden, in ein Gemisch von A. u. H_2SO_4 tretend, zu einem Faden gedreht werden; der entstehende Faden wird auf eine Spule in h. W. aufgerollt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 339—44. 20/3.) FRÖBLICH.

E. Biesalski und O. Hauser, *Über Pentacyanohydraziniferrosäures Natrium (Ferropentacyanhydrazinnatrium).* Die von K. A. HOFMANN (LIEBIGS Ann. 312. 1; C. 1900. II. 557) aus Nitroprussidnatrium erhaltenen Eisenpentacyanverbb. enthalten neben einem komplexen Ferri- oder Ferroatom 5 Cyanreste und als sechsten Bestandteil eine Nitrit-, Wasser-, Ammoniak-, Schwefligsäure- oder Arsenigsäuregruppe. Bei Unters. über die relative Beständigkeit der Eisenpentacyanokomplexe fanden die Vf. in der Einw. von konz. Hydrazinhydrat auf *Nitroprussidnatrium* eine Rk., die analog, aber glatter und augenfälliger verläuft als die Ammoniaksubstitution und zu einem dem pentacyanamminiferrosäuren Na ganz ähnlichen Prod. führt. — Läßt man auf 15 g Nitroprussidnatrium in eisgekühlter und mit NaOH versetzter, wss.-alkoh. oder besser Äthyl- und Methylalkohollsg. 6 g konz. Hydrazinhydrat tropfenweise einwirken, so scheidet sich unter anfänglicher reichlicher Stickstoffentw. *pentacyanhydraziniferrosäures Natrium*, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}_5\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2]\text{Na}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, als gelber, feinkristallinischer Nd. aus; Ausbeute ca. 75%. Verändert sich

an der Luft merklich erst nach mehreren Stdn., hält sich verschlossen 1—2 Tage und beginnt dann unter Grünfärbung CN abzugeben. Beim Kochen mit konz., überschüssiger NaOH entweicht Hydrazin. Die Verb. ist sl. in W., unl. in A., Ä. und den meisten anderen organ. Mitteln; gibt beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und NaOH intensive Rotfärbung, mit FeCl_3 einen dunkelblauen, mit CuSO_4 einen dunkelbraunen Nd.; mit Schwefelalkalien in wss. Lsg. keine Purpurfärbung, doch tritt diese nach vorsichtiger Behandlung mit Nitritdämpfen auf. Eine durch gelindes Erhitzen eines kleinen Teils der Substanz entstandene Zers. überträgt sich ruckartig auf die gesamte übrige M. der nicht erwärmten Substanz, die dabei unter Grünfärbung CN entwickelt; bei höherem Erhitzen wird die Substanz schwarzblau und hinterläßt schließlich Fe_2O_3 .

Bei Einw. von wesentlich mehr Hydrazinhydrat, als dem Verhältnis von 2 Mol. Nitroprussidnatrium auf 3 Mol. Hydrazin entspricht, geht die Substitution weiter, indem mindestens noch ein Cyanrest durch Hydrazin ersetzt wird; die so erhaltenen Prodd. sind jedoch nur wenig haltbar und beginnen sich an der Luft im Laufe weniger Stdn. unter Abgabe von HCN oder CN zu zersetzen. — Analoge Verss. wie mit Hydrazin wurden in rein alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin, Äthyl- und Diäthylamin angestellt; die Rkk. verlaufen ähnlich, aber kürzer. Die Ndd. geben die für Eisenpentacyanverb. charakteristischen Rkk. und enthalten neben Fe und CN Alkali und Phenylhydrazin, bezw. Äthylamin. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 384 bis 388. 28/3. [2/2.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Fr. Fichter und Walter Wenk, *Die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen*. Der Kreis der früheren Verss. (vgl. FICHTER, SJÖSTEDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3422; C. 1911. I. 212) wurde nun auf verschiedenartige organische Schwefelverb. ausgedehnt, u. es wurden fast durchweg glatte Rkk. beobachtet, die von den durch rein chemisch wirkende Oxydationsmittel erzielten manchmal verschieden sind.

A. Übergang von Alkylrhodaniden in die entsprechenden Sulfosäuren. Der Übergang gelingt bei *Äthylrhodanid*, wenn es mit Eg. u. konz. HCl an einer Platindrahtnetzanode bei 15—20° oxydiert wird; Kathode ist ein Platinblechstreifen. — Die Äthansulfosäure wurde als Ba-Salz und als Amid charakterisiert.

B. Thioharnstoff. Die elektrolytische Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lsg. führt bei Vermeidung von Stromüberschuß stets zu *Salzen des Formamidindisulfids*, $\text{H}_2\text{N}(\text{HN})\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$, von denen namentlich das Sulfat auf diesem Weg bequem darstellbar ist. Bei weiterer Oxydation tritt an Platinanoden vollkommener Abbau ein. — *Formamidindisulfidnitrat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{S}_2\cdot 2\text{HNO}_3$; entsteht bei Elektrolyse in HCl-Lsg. und Zusatz von KNO_3 nach beendeter Elektrolyse. — *Formamidindisulfidsulfat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{S}_2\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; aus Thioharnstoff, gel. in $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 , mit 0,01 Amp. 1 qem unter Eiskühlung; Nadelchen; zll. in k. W.; unl. in A.; zers. sich beim Erwärmen der wss. Lsg. unter S-Abscheidung; verpufft beim Berühren mit einem glühenden Draht. — *Hydrobromid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{S}_2\cdot 2\text{HBr}$; entsteht bei der Elektrolyse in HBr-Lsg.; Kryställchen.

C. Äthylsulfid. Es wird analog dem Phenylsulfid in salzsaurer Lsg. zuerst zum *Äthylsulfoxyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$, (Kp.₁₃ 87°), dann zum *Äthylsulfon*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$, (Tafeln, F. 70°) oxydiert. Zur Darst. des Sulfons ist es vorteilhafter, die Rk. in 2 Stufen vorzunehmen.

D. o-Nitrobenzylsulfid kann in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von HCl, HNO_3 oder Phosphorsäure bei 75° zu *o-Nitrobenzylsulfoxyd* (schwach gelbliche Nadeln aus h. W., F. 164,5°) oxydiert werden. Am besten gelingt die Oxydation in HCl-Lsg., wobei sich intermediär ein Sulfiddichlorid bilden mag, welches sich zum Sulfoxyd

hydrolysiert. In salpeter- oder phosphorsaurer Lsg. muß dagegen eine direkte Oxydation eintreten; Temperatur dann mindestens 60°. Steigert man die Temperatur auf 100°, so tritt in HCl-Lsg. neben dem Sulfoxyd immer reichlicher das *o*-Nitrobenzylidisulfoxyd, $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, auf; Nadeln (aus Eg.); F. 144°; l. in Aceton, unl. in W.; wl. in A. — Die B. dieses Körpers erklärt sich vielleicht so, daß durch Umlagerung und Spaltung des Mono-sulfoxyds unter dem Einfluß der normalen HCl *o*-Nitrobenzylidisulfid sich bildet, das seinerseits zum Disulfoxyd weiter oxydiert wird. — Die elektrochemische Oxydation des *o*-Nitrobenzylsulfids oder -sulfoxyds zum Sulfon gelingt an Platinanoden nicht; Stromüberschüsse veranlassen Spaltungen, als deren Prod. *o*-Nitrobenzaldehyd aufgefunden wurde.

E. *p*-Nitrobenzylsulfid, gibt bei der Oxydation in Eg. u. HCl (Pt-Anode, Pb-Kathode) neben einem wl. chlorhaltigen Prod. *p*-Nitrobenzylsulfoxyd, $C_{14}H_{12}O_6N_2S$; Nadeln (aus A. oder Eg.); F. 208—210°.

F. Acetonäthylmercaptol, $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, gibt bei der elektrolytischen Oxydation in Mischungen von Eg. u. konz. HCl Äthansulfosäure u. Aceton. Die Spaltung kann als sekundäre Rk. aufgefaßt werden, indem zuerst in normaler Rk. das Diäthylthionyl-2,2-propan, $(CH_3)_2C(SO \cdot C_2H_5)_2$ sich bildet, welches durch die Einw. des elektrisch entw. Cl bei Ggw. von W. zu den oben genannten Spaltprodd. zerfällt. Bei Ausschluß von W., bei der Elektrolyse in mit HCl-Gas gesättigtem Eg., läßt sich das erste Oxydationsprod. isolieren. Das Diäthylthionyl-2,2-propan hat einen widerlichen Geruch. Dieser ist auch zu beobachten bei der Oxydation des Acetonäthylmercaptols mit Permanganat, so daß auch bei dieser Rk. das Sulfoxyd vermutlich als Zwischenprod. auftritt. Als Sulfoxyd läßt es sich leicht zum Sulfid reduzieren u. zum Sulfon oxydieren. — Acetonäthylmercaptol; gibt mit Mercurinitrat u. -chlorid sehr beständige Doppelsalze, $C_7H_{16}S_2 \cdot Hg(NO_3)_2$; biegsame, silberglänzende Tafeln (aus h. Aceton); F. 76°. Mit Mercuronitratlag. entsteht sofort ein schwarzer Nd., der ein Gemisch von Hg u. der Mercurinitratverb. ist. — Doppelsalz $C_7H_{16}S_2 \cdot HgCl_2$; Flitter (aus HCl + W.); verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Diäthylthionyl-2,2-propan, $C_7H_{16}O_2S_2$; Fl. von Kopfschmerzen erzeugendem Geruch; leicht brennbar mit blauer Flamme; Kp.₁₄ 134—135°; wl. in W.; schwerer als W.; gibt mit Mercurisalzen keine Fällung.

G. Phenyläthylsulfid, $C_8H_8 \cdot S \cdot C_2H_5$; wird bei der elektrochemischen Oxydation (im Gegensatz zu den symmetrisch gebauten Sulfiden) gespalten unter B. von Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$; es bildet sich wohl zunächst das Sulfoxyd, das HCl anlagert, H_2O abspaltet zu einer Verb., die in Acetaldehyd und Thiophenol zerfällt; deren normale Oxydationsprodd. sind Essigsäure und Benzolsulfosäure. — Phenylidisulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$; abweichend vom Verhalten von Benzylidisulfid tritt in Ggw. von W. an Pt-Anoden oxydative Spaltung in zwei Molekeln Benzolsulfosäure ein, bei Ausschluß von W. an Graphitanoden ist überhaupt keine Veränderung zu beobachten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1373—83. 11/5. [23/4.] Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt Basel.) BLOCH.

Erich von Knaffl-Lenz und Wilhelm Wiechowski, *Über die Wirkung von Radiumemanation auf Mononatriumurat*. Die Vff. kommen auf Grund ihrer Unterss. zu den entgegengesetzten Resultaten, wie sie GUDZENT (Ztschr. für ärztliche Fortbildung 8. Nr. 7) angegeben hat. Auch bei großen Emanationsmengen, wie 0,4 statischen Einheiten, vermochten weder Radiumemanation noch ihre Spaltungsprodukte, noch die durch Emanation erzeugten Umwandlungsprodukte der Luftgase Mononatriumurat zu zersetzen oder seine Löslichkeit in Wasser zu beeinflussen. Zu den Verss. wurde ein gut krystallisierendes Präparat benutzt, das durch Auflösen absolut reiner Harnsäure in der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bei 50° ge-

wonnen wurde. Es zeigte unter dem Mikroskop gleichmäßige, verhältnismäßig große Nadeln von seideglänzendem, verfilzten Aussehen. Das Urat wird um so schwerer l., je reiner es ist. Trocken aufbewahrte Präparate zeigen schon nach wenigen Wochen durch Annahme eines ammoniakalisch-urinösen Geruchs eine teilweise Zers. an; durch kurzes Waschen mit W. und A. werden sie jedoch wieder brauchbar. Wss. Lsgg. des reinen Urats reagieren fast neutral. Bei Verwendung von unreinen alkalisch reagierenden Präparaten (KAHLBAUM) fand leicht eine Zers. statt, doch trat diese auch hin und wieder bei Kontrollversuchen mit reinen Präparaten ohne Emanation in geringer Weise auf, was wahrscheinlich durch das vom Glas abgegebene Alkali bewirkt wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 303—27. 3/4. [26/2.]; Monatshefte f. Chemie 33. 451—59. 17/5. [15/2.*] Wien. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)
FÜRSTER.

Norman Campbell, *Bemerkung über den elektrischen Widerstand von Xylol-Alkoholgemischen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 276; C. 1911. II. 1574.) Käufliches Xylol besitzt keine nennenswerte Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit eines Gemisches von käuflichem Xylol und über Kalk destilliertem absol. Alkohol nimmt, wenn der A.-Anteil nicht über 12% steigt, schneller zu als die Konzentration des A. Enthält das Gemisch mehr als ca. 12% A., so scheint es genau dem OHmschen Gesetz zu gehorchen. Der spezifische Widerstand eines Gemisches von 1 Tl. A. u. 10 Tln. Xylol ist von der Größenordnung 10^{10} Ohm. Für die Verwendung bei elektrostatischen Messungen an Stelle von Bronsonwiderständen eignen sich besonders Gemische, die einen Widerstand von nicht mehr als 10^{12} Ohm haben. Soll der Widerstand konstant bleiben, so muß das Gemisch natürlich luftdicht in einer Glasröhre eingeschmolzen sein. Tempp. unterhalb 15° empfehlen sich nicht; der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist ziemlich groß und ist zwischen 15 und 30° gegeben durch die Gleichung: $R_t = R_{20} \{1 + 0,014 (t - 20)\}$. Bemerkenswert ist, daß der Widerstand des Gemisches ebenso wie der von Metallen mit steigender Temp. zunimmt. (Philos. Magazine [6] 23. 668—70. April. [1/2.] Leeds.)
BUGGE.

Frédéric Reverdin und A. de Luc, *Nitrierung der Acylderivate des p-Anisidins.* Fortsetzung. Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist bereits S. 799 mitgeteilt. Für einige der dort beschriebenen Verb. werden die Löslichkeiten in A., Essigsäure, Bzl., Lg. etc. nachgetragen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 216—24. 15/3. Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.)
SCHMIDT.

John M. Wilkie, *Die Einwirkung von Jod auf Phenole.* II. Teil. *Die katalytische Zersetzung des Trijodphenols* (1. Mitteilung: Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 398; C. 1911. I. 1655.) Wie der Vf. früher gefunden hat, ist das Reaktionsprod. bei der Best. des Phenols und der Salicylsäure bisweilen fast farblos, bisweilen stark gefärbt. Die Färbung wird durch die Bildung von Tetrajodbiphenylenchinon (Lautemanns Rot) veranlaßt, das aus dem Trijodphenol bei der Einw. von J in Ggw. von NaOH oder Na_2CO_3 entsteht. Die Rk. ist eine katalytische, da eine sehr geringe Menge J die Umwandlung verhältnismäßig sehr großer Mengen Trijodphenol bewirken kann. Sie besitzt eine hohe Anfangsgeschwindigkeit und ist bisweilen praktisch in einer Stunde vollendet. Sie verläuft nicht in neutraler Rk., sondern in Ggw. einer bestimmten Menge Alkali, die dem Na-Salz des Trijodphenols entsprechende Menge nur um ein geringes übersteigen darf. In Ggw. von mehr als 2 Mol. Alkali (Soda) auf 1 Mol. Trijodphenol ist Jod unwirksam. Die schädigende Wrkg. des Alkalis kann durch vorsichtiges Hinzufügen von stark verd. SS., durch Einleiten von CO_2 oder durch Zugabe von J in beträchtlichem Überschuß beseitigt werden. Es scheint, daß unterjodige S. zum Unterschied von unter-

jodigsauren Alkalien die aktive Substanz ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 208 bis 210. 15/3.) SCHMIDT.

F. A. H. Schreinemakers und J. L. M. van der Horn van den Bos, *Das System Wasser-Phenol-Salzsäure bei 12°*. Vff. bestimmten die *Löslichkeitsisotherme von Phenol in wässriger Salzsäure bei 12° bis zu einem HCl-Gehalt von 36,25%.* Löslichkeit von Phenol in W. 88,78%. Durch Zusatz von HCl tritt bei Ggw. von festem Phenol Schichtenbildung ein; Zus. der phenolreichen Schicht 84,5% Phenol und 0,52% HCl, der wss. Schicht 4,8% Phenol u. 10,7% HCl. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 551–53. 23/4. [5/2.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Mailhe und M. Murat, *Über die Nitroderivate des Phenyläthers.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 443–47. 5/5. — C. 1912. I. 1451.) DÜSTERBEHN.

C. Loring Jackson und E. K. Bolton, *Über Octojodchinhydrone*. Nach den Angaben von TORREY und HUNTER hergestelltes Jodanil konnten Vff. dadurch in *Octojodchinhydrone* überführen, daß sie eine mit 3 Tropfen W. versetzte Lsg. von 2 g Jodanil (F. der angewandten Probe 265° unter Zers.) in 125 ccm Bzl. mit SO₂ sättigten u. in verkorkter Flasche stehen ließen. Nach 3 Wochen war noch keine Veränderung wahrzunehmen, nach 4 Wochen hatte sich aber eine erhebliche Menge schwarzer Krystalle ausgeschieden, die in ihrem Krystallhabitus dem gelbbraunen Jodanil u. dem weißen Tetrajodhydrochinon glichen. Der Jodgehalt der schwarzen Krystalle entspricht der Formel C₁₂H₂O₄J₈. Daß die bei 190° unter Zers. schm. Krystalle tatsächlich Octojodchinhydrone, C₆O₂J₄·C₆(OH)₂J₄, sind, geht daraus hervor, daß sie beim Eindampfen einer Lsg. in mit etwas A. versetztem Bzl. in ein Gemisch aus gelblichbraunem Jodanil und weißem Tetrajodhydrochinon übergehen. Versetzt man eine Lsg. von Tetrajodhydrochinon mit überschüssigem Jodanil (1:2 Molekülen), so erhält man beim Eindampfen wiederum neben gelblichbraunem Jodanil die schwarzen Krystalle, während unverändertes Tetrajodhydrochinon nicht mehr nachweisbar ist. Die Entstehung des Octojodchinhydrone ist deshalb von besonderem Interesse, weil die entsprechende Chlor- und Bromverb. bisher nicht dargestellt werden konnte. Die Vff. selbst erhielten mit Chlor- und Bromanil bei den gleichen Versuchsbedingungen lediglich Gemische der substituierten Chinone und Hydrochinone. M. M. RICHTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3603; C. 1911. I. 305) erklärt diese Mißerfolge auf Grund seiner Oxoniumtheorie der Chinhydrone mit dem Hinweis darauf, daß der stark negative Charakter des Chlors und Broms die Tendenz zur B. von Oxoniumsalzen herabsetze. Die Auffindung des Octojodchinhydrone steht mit dieser Erklärung im Einklang, da vorausgesetzt werden mußte, daß das weniger stark negative Jod die Fähigkeit des Sauerstoffs zur Salz- bildung weniger stark herabmindern würde, als die beiden anderen Halogene. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 871–73. 20/4. [30/1.] HARVARD Univ.) ALEXANDER.

J. Aloy und Ch. Rabaut, *Über die Cyanhydrine, die benzoylierten Amide der Aldehyde und der korrespondierenden Alkohole*. Das Verf. von FRANCIS u. DAVIS (Journ. Chem. Soc. London 95. 1403; 97. 949; C. 1909. II. 1227; 1910. II. 212) zur Darst. der acyclischen Cyanhydrine durch Einw. eines Säurechlorids und KCN auf die *Aldehyde* läßt sich auch bei den *Oxyaldehyden* anwenden, wobei man indessen auf 1 Mol. Oxyaldehyd je 2 Mol. KCN und Säurechlorid, im vorliegenden Falle Benzoylchlorid, in Rk. bringen muß. So erhält man aus p-Oxybenzaldehyd, KCN und Benzoylchlorid in Ggw. von W. das dibenzoylierte Cyanhydrin, C₆H₅·OCO·C₆H₄·CH(CN)·OCOC₆H₅, Nadeln aus Chlf. + Ä., F. 143–144°, unl. in W., verd. A. und Ä., ll. in Chlf., welches man auch aus dem p-Benzoyloxybenzaldehyd,

$C_6H_5OCO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, erhält. Aus o-Homo-p-oxybenzaldehyd, $(CHO)^1(CH_3)^3C_6H_3(OH)^4$, gewannen Vf. in analoger Weise Krystalle vom F. 124—125°, aus Vanillin Krystalle vom F. 146—147°. Salicylaldehyd und o-Homosalicylaldehyd liefern bei der gleichen Behandlung fl. Prodd. Alle diese Cyanhydrine sind recht beständig und können mehrere Stdn. auf 100° erhitzt werden, ohne sich zu zers.

Benzoylierte Amide. Läßt man das benzoylierte Cyanhydrin der Phenylglykolsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot CN$, erhalten aus Benzaldehyd, KCN u. Benzoylchlorid, 48 Stdn. mit rauchender HCl bei gewöhnlicher Temp. stehen, so verwandelt es sich in das *Phenylbenzoyl glykolsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot CONH_2$, harte Krystalle, F. 160°, wl. in k. W., l. in h. W., leichter in A. — Bei den Oxyaldehyden ist es vorzuziehen, das dibenzoylierte Cyanhydrin mit rauchender HCl im Rohr auf 100° zu erhitzen. So erhält man aus dem p-Oxybenzaldehydderivat das *p-Benzoyloxyphenylbenzoyl glykolsäureamid*, $C_6H_5OCO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot CONH_2$, Krystalle, F. 183—184°, unl. in k. W., l. in A. Das Anisaldehydderivat verliert dagegen bereits bei der Einw. von rauchender HCl in der Kälte den größten Teil der Benzoesäure. — Darst. der Oxysäuren und Phenolsäuren. Durch Behandlung der benzoylierten Amide mit sd. Natronlauge tritt Verseifung zu den entsprechenden Oxysäuren und Phenolsäuren ein. Dargestellt wurden auf diese Weise die *Phenylglykolsäure*, *p-Oxyphenylglykolsäure*, *p-Methoxyphenylglykolsäure*. Letztere entsteht bereits bei der Einw. von rauchender HCl in der Kälte auf das benzoylierte Cyanhydrin des Anisaldehyds, ebenso die *Benzoylmilchsäure* vom F. 110° bei 24-stdg. Einw. von konz. HCl auf das benzoylierte Cyanhydrin des Acetaldehyds. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 389—93. 20/4.) DÜSTERBEHN.

J. S. Chamberlain, *Weitere Untersuchung zweier aus p-Sulfamidobenzoesäure auf 220° entstehende Produkte.* Die Unterss. des Vfs. bestätigen die Befunde von STODDARD (S. 907). Die von STODDARD mit der Anhydrid- oder Sulfinidformel $p-C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle NH$ belegte Verb. entsteht beim Erhitzen der p-Sulfamidobenzoesäure auf 220° nicht als freies Sulfinid, sondern als NH_4 -Salz. Daß tatsächlich das p-Analogon des Benzoesäuresulfinids vorliegt, steht noch nicht mit Sicherheit fest. Die aus dem „unerschmelzbaren Diamid“ erhaltenen Salze enthalten sicher 1 N-Atom, das nicht in der Sulfamidogruppe steht, so daß es sehr wahrscheinlich ist, daß es sich in der Carbamidogruppe befindet, und daß die Salze denen der p-Sulfamidobenzoesäure tatsächlich isomer sind. Die Konstitution des „unerschmelzbaren Diamids“ konnte nicht aufgeklärt werden. Es erscheint sicher, daß die beiden N-Atome verschiedenartig sind, aber keines der beiden scheint als Sulfamidogruppe vorhanden zu sein.

Extrahiert man das durch 4-stdg. Erhitzen von p-Sulfamidobenzoesäure auf 220° (in zugeschr. Reagensgläsern) erhaltene hellbraune Prod. mit sd. Alkohol, so scheidet sich beim Abkühlen des Filtrats in Form feiner Nadelchen das NH_4 -Salz des p-Benzoesäuresulfinids, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot NH_4$, aus. Sll. in W., wl. in A. Gibt beim Kochen mit $Mg(OH)_2$ die Hälfte seines N als NH_3 ab, aber auch beim Kochen mit NaOH nicht mehr. Aus der wss. Lsg. des NH_4 -Salzes wird durch $BaCl_2$ das Ba-Salz, $Ba \cdot (C_7H_4O_3NS)_2 \cdot 3H_2O$, durch $CuSO_4$ das Cu-Salz, $Cu \cdot (C_7H_4O_3NS)_2$, ausgefällt. Das Pb-Salz, $Pb \cdot (C_7H_4O_3NS)_2 \cdot 3H_2O$, erhält man, wenn man aus einer Lsg. des Ba-Salzes alles Ba durch H_2SO_4 ausfällt u. die so dargestellte Lsg. des freien Sulfinids mit $PbCO_3$ kocht.

Das „unerschmelzbare Diamid“, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \rangle (NH_2)_2$, erhält man in Form dünner, fast quadratischer, vollkommen farbloser Platten, wenn man die mit A. und dann

mit etwas W. extrahierte Schmelze in k. verd. NaOH löst, mit Tierkohle entfärbt und mit HCl fällt. Ist unschmelzbar, ll. in NaOH u. Ba(OH)₂, etwas l. in h., swl. in k. W., unl. in SS. u. organ. Lösungsmitteln. Gibt mit Mg(OH)₂ u. mit K₂CO₃ auch in der Kälte NH₃ ab, beim Kochen die Hälfte seines N. Nach dem Kochen mit Mg(OH)₂ kryst. aus der konz. Lsg. das Mg-Salz, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ SO_2 \end{array} \right. \left(\begin{array}{l} NH_2 \\ O \end{array} \right)_2 Mg$, kleine, rautenförmige Krystalle, ll. in W., unl. in A., Ä. Gibt beim Kochen mit NaOH, aber nicht beim Kochen mit K₂CO₃, NH₃ ab. Nach vollkommener Abspaltung des N durch Kochen mit NaOH hinterbleibt neutrales Natrium-p-sulfobenzoat. Entsprechend wirkt Ba(OH)₂ ein. Behandelt man eine Lsg. des Mg-Salzes mit K₂CO₃, so fällt MgCO₃ aus, und aus dem konz. Filtrat krystallisiert in gut ausgebildeten, spindelförmigen Krystallen das K-Salz, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ SO_2 \end{array} \right. \left(\begin{array}{l} NH_2 \\ OK \end{array} \right)_2$, das auch direkt aus dem unschmelzbaren Diamid durch Kochen mit K₂CO₃ erhalten werden kann. Das Ba-Salz, $[C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ SO_2 \end{array} \right. \left(\begin{array}{l} NH_2 \\ O \end{array} \right)_2]_2 Ba$, erhält man aus einer Lsg. des K-Salzes durch Einw. der berechneten Menge BaCl₂. Dem K-Salz sehr ähnliche, aber in W. schwerer l. Krystalle.

Zum Vergleich mit den aus dem „Diamid“ erhaltenen Salzen wurden Salze der *p*-Carbamidobenzolsulfosäure nach der von WILSON (Amer. Chem. Journ. 30. 353; C. 1904. I. 276) bei der o-Carbamidobenzolsulfosäure angewandten Methode dargestellt. Das K-Salz, C₆H₄(CONH₂)(SO₃K), entsteht, wenn man saures Kalium-p-sulfobenzoat mit der doppelten theoretischen Menge Ammoniumsulfocyanat mehrere Tage lang zunächst zum Schmelzen, dann auf 200° erhitzt. Kurze Nadelchen oder Prismen, die sich von dem aus dem „Diamid“ erhaltenen K-Salz deutlich unterscheiden. In entsprechender Weise wurde das Na-Salz, C₆H₄(CONH₂)(SO₃Na), erhalten. Krystallisiert nur aus sehr konz. Lsg. in schlecht ausgebildeten Krystallen. Ag-Salz, C₆H₄(CONH₂)(SO₃Ag)·H₂O, aus dem Na-Salz und AgNO₃, sternförmige Krusten dünner Blättchen oder Platten, die am Licht dunkel werden. (Amer. Chem. Journ. 47. 318—33. April. JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

C. E. Waters, *Untersuchung der beim Erhitzen von p-Sulfamido-m-toluylsäure entstehenden Produkte*. In entsprechender Weise wie bei der *p*-Sulfamidobenzoesäure (vgl. das vorst. Ref.) hat Vf. die beim Erhitzen von *p*-Sulfamido-m-toluylsäure (REMSEN, ILES, Amer. Chem. Journ. 1. 37) auf 220° entstehenden Prodd. untersucht, Dabei zeigte sich, daß diese Säure beim Erhitzen entsprechende Umwandlungen erleidet, wie die *p*-Sulfamidobenzoesäure. Jede gibt eine unl., unshm. Verb. von der empirischen Zus. eines Diamids der Sulfosäure, die keine Sulfamidogruppe mehr enthält, da der gesamte N durch NaOH als NH₃ abgespalten wird. Die beiden N-Atome müssen in den „Diamiden“ verschieden angeordnet sein, da beim Kochen mit Mg(OH)₂ nur eins als NH₃ abgespalten wird. Aus den so erhaltenen Mg-Salzen wird der noch vorhandene N durch NaOH als NH₃ abgespalten. Daß das Mg-Salz einer neuen, der Sulfamidosäure isomeren Säure angehört, geht am deutlichsten aus der Verschiedenheit der NH₄-Salze hervor. Auch ist die freie S. im Gegensatz zu der fast unl. Sulfamidosäure in k. W. ll. Eine der „Iso“-Säure von MUCKENFUSS entsprechende Verb. konnte aus der Schmelze der Sulfamidotoluylsäure nicht isoliert werden. Dagegen entsteht bei längerem Erhitzen der Schmelze etwas m-Tolunitril.

Behandelt man die 5—7 Stdn. lang auf 220° erhitze Schmelze der *p*-Sulfamido-m-toluylsäure mit der 3—4-fachen Menge w. W. einige Zeit lang auf dem Wasserbade, so erhält man das „Diamid“ als Rückstand. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft, worauf sich noch etwas Diamid ausscheidet. Verdampft man

dann zur Trockne und behandelt den Rückstand mit wasserfreiem Aceton, so bleibt ein aus etwas Diamid und einer beträchtlichen Menge sauren Ammonium-p-sulfo-m-toluat bestehendes Gemisch ungelöst zurück. Das Filtrat enthält freie Sulfo-toluylsäure, deren saures NH_4 -Salz in kleiner Menge und H_2SO_4 . Das „Diamid“, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)(\text{SO}_3\text{NH}_2)$, gleicht in jeder Beziehung dem „Diamid“ aus p-Sulfamidobenzoesäure u. wurde in der gleichen Weise wie dieses gereinigt. Ist praktisch unl. in sd. W. und organ. Lösungsmitteln, l. in konz. HCl und HNO_3 . Die Lsg. in konz. H_2SO_4 kann, ohne daß merkbare Zers. eintritt, auf 200° erhitzt werden. Aus der Lsg. in verd. NaOH scheidet sich das „Diamid“ nach Zusatz von verd. HCl nach langen Stehen in Form gut ausgebildeter, scheinbar orthorhombischer Platten aus. Ist ll. in Lsgg. von saurem Ammoniumsulfotoluat. Kocht man die Verb. 3—4 Std. lang mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, entfernt das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch CO_2 , filtriert, erhitzt zum Sd. und verdampft nach erneuter Filtration bis zur Krystallisation, so erhält man ein typisches Gemisch zweier Formen des Bariumsulfotoluats.

Das Gemisch hat die Zus. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{SO}_3\rangle\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O} + 3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{SO}_3\rangle\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

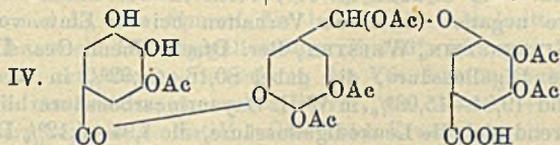
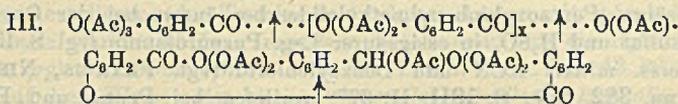
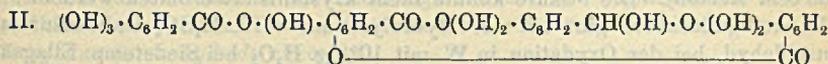
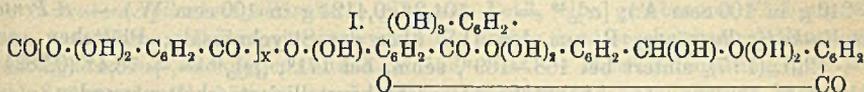
Aus dem „Diamid“ erhält man durch Kochen mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ das Mg-Salz, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Mg}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, als körniges Pulver. K-Salz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_3\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$, fein kryst. Pulver. Das Ba-Salz, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (sehr kurze Nadelchen), so entsteht bei Einw. von wenig überschüssiger k. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. auf eine Lsg. des Mg-Salzes, das Zn-Salz, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Zn}\cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (sll. Nadelchen), aus dem Ba-Salz u. ZnSO_4 u. entsprechend das Cu-Salz, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_3]_2\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sowie das NH_4 -Salz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)\text{SO}_3\text{NH}_4$ (gut ausgebildete, rechtwinklige Prismen aus sehr konz. Lsgg., sll. in W.)

p-Sulfo-m-toluylsäure konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Eine kleine Menge unreiner S. wurde aus der Acetonlsg. der Schmelze isoliert. Am besten charakterisiert ist das Ba-Salz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\langle\text{SO}_3\rangle\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sehr feine Nadeln oder Prismen. Fällt man aus einer Lsg. des Ba-Salzes das Ba sorgfältig durch H_2SO_4 , versetzt das Filtrat mit der gleichen Menge ungefällter Lsg. u. dampft auf ein kleines Volumen ein, so erhält man das saure Ba-Salz, $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_3]_2\text{Ba}\cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Feine, zu kleinen Kugeln vereinigte Nadeln. Aus dem Filtrat von „Diamid“ wurde durch Kochen mit NaOH das saure Na-Salz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_3\text{Na}\cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (feine Nadeln aus konz. Lsg.), erhalten. Bei langsamem Verdunsten der Lsg. entsteht ein $3\text{H}_2\text{O}$ enthaltendes Salz, das unregelmäßige hexagonale Platten bildet. Das aus der Schmelze isolierte saure NH_4 -Salz, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{SO}_3\text{NH}_4$, stellt ein weißes, sll. Pulver dar. Dieses saure NH_4 -Salz wurde noch nach verschiedenen anderen Methoden dargestellt. (Amer. Chem. Journ. 47. 333—51. April. JOHNS HOPKINS UNIV.)

ALEXANDER.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins*. (IX. Mitteilung.) (VIII.: vgl. S. 1375.) Gegen die vom Vf. bisher vertretene Ansicht, daß das Tannin ein Gemenge von Digallussäure, Leukodigallussäure und Gallussäure (Spuren) sei, spricht die Beobachtung, daß die Leukodigallussäure keine tannoiden Eigenschaften besitzt, d. h. weder von Leim gefällt, noch von Hautpulver oder Casein gebunden wird (vgl. den experimentellen Teil u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 838; C. 1911. I. 1588), Tanninum levissimum puriss., Schering aber fast 100% Gerbstoff enthält, u. der Total-Leukodigallussäuregehalt sich zu 18,49—22,71% des Tanningemenges berechnet. Auf Grund dieser u. anderer gegen die frühere Annahme sprechender Tatsachen nimmt Vf. für das Tannin im Sinne der Depsidformel von FISCHER, FREUDENBERG (LIEBIGS Ann. 372. 32; C. 1910. I. 1516) die Molekularzus. eines Polydigalloylleukodigallussäureanhydrids (I.) an, nach der das einfachste Tannin das

Digalloylleukodigallussäureanhydrid (II.) wäre. In den verschiedenen Tanninen wird aber das Verhältnis der Digallussäure zu Leukodigallussäure nicht wie in II. 1:1 sein, sondern wie 2:1, 3:1 usw.; die von Vf. gefundenen Werte sprechen für ein Verhältnis von 3:1 u. 4:1. — Bezüglich der Nomenklatur verwirft Vf. den für die Digallussäure beibehaltenen Namen Tannin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3552; C. 1909. II. 1553) u. behält die Bezeichnung Tannin für das Polydigalloylleukodigallussäureanhydrid I.; ferner gibt er die Bezeichnung Leukotannin auf u. zieht den Namen Leukodigallussäure vor.



Experimenteller Teil. I. Über Leukodigallussäure. Bei der Reduktion des Tannins (Tanninum levissimum purissimum SCHERING) beim Erhitzen mit W. und Zn-Staub (vgl. ILJIN Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 332; 81. 327; C. 1909. II. 2145; 1910. I. 1603) erhielt Vf. folgende Prodd.: Gallussäure, Gallusaldehyd, ein Gemisch von 1 Tl. d- u. 6 Tln. dl-Leukodigallussäure u. ein Reduktionsprod., das im wesentlichen mit dem von ILJIN (l. c.) isolierten übereinstimmte und weiter unten näher beschrieben ist. — Digallussäure gibt bei der Reduktion mit Zn-Staub in wss., essigsaurer u. alkohol. Lsg. bei Siedetemp. oder mit Calciumhydrür in feuchtem Ä. u. A. in der Kälte immer neben Gallussäure *d,l*-Leukodigallussäure $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$, Nadeln, aus A.-Chlf. (1:1), F. 278–280°; gibt mit FeCl_3 eine blaue Färbung, die einen schwachen Stich ins Braune hat; reduziert FEHLINGSche Lsg. u. AgNO_3 , färbt sich mit KCN nach einiger Zeit rot und wird nicht durch Leim gefüllt. — Pentaacetylleukodigallussäure $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_{14} = (\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$, B. aus Leukodigallussäure mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; auf die Acetylierung des sechsten Hydroxyls übt anscheinend der Halbacetalcharakter der Gruppierung $\cdot\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O}$ den hindernden Einfluß aus; scharfkantige Würfel, aus A. und wenig W., F. 172–173°; ist identisch mit dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 917; C. 1907. I. 1034) aus Tannin erhaltenen Prod. — Hexaacetylleukodigallussäure $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{15}$, B. aus der pentaacetylierten S. in Pyridin mit Acetylchlorid unter Eiskühlung; farblose Würfel, aus verd. A. (1:1), F. 155–156°; ist identisch mit der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 633; C. 1910. I. 1604) erhaltenen S. — Hexacarbäthoxyleukodigallussäure $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_6$, B. aus Leukodigallussäure in 2/1-n. NaOH mit chlorameisensaurem Äthyl unter Einleiten von H_2 ; Nadeln, aus Chlf., F. 123° unter Gasentw.

Die Spaltung der rac. Leukodigallussäure gelingt durch fraktionierte Kristallisation der Strychninsalze der Hexacarbäthoxyleukodigallussäure u. Hydrolyse der beiden aktiven Carbäthoxysäuren mit verd. Pyridin bei 45–50°. — *l*-Hexacarbäthoxyleukodigallussäure, Nadeln, aus A. + Chlf. (1:1), F. 127–128° unter

Gasentw.; $[\alpha]_D^{16} = -57,35^\circ$ (0,3648 g in 100 ccm A.). — *l-Leukodigallussäure* $C_{14}H_{12}O_9$, Nadeln, aus A., F. 276–277° unter Bräunung; gibt mit Gelatine nach einiger Zeit eine Trübung, vielleicht infolge langsamer Oxydation zur Digallussäure. Das Drehungsvermögen nimmt mit der Zeit ab; $[\alpha]_D^{16} = -70,26^\circ$ (0,4082 g in 100 ccm dest. W.); nach 10 Tagen = $-64,58^\circ$. — *d-Hexacarbäthoxy-leukodigallussäure*, Schuppen, aus Chlf., sintert von 127° an, J. 132–134° unter Gasentw.; $[\alpha]_D^{18} = +62,50^\circ$ (0,3964 g in 100 ccm A.). — *d-Leukodigallussäure* $C_{14}H_{12}O_9$, sternartig verwachsene Nadeln, aus Chlf. und A., F. 276–277°; $[\alpha]_D^{17} = +56,4^\circ$ (0,3246 g in 100 ccm A.); $[\alpha]_D^{19} = +104,2^\circ$ (0,4124 g in 100 ccm W.). — *d-Pentaacetyl-leukodigallussäure*, B. aus der dl-S. über das Strychninsalz; Plättchen, aus A. + Chlf. (1:7), sintert bei 168–169°, schm. bei 171°; $[\alpha]_D^{18} = +76,4^\circ$ (0,2824 g in 100 ccm Aceton). Die l-Säure konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Leukodigallussäure gibt bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 Gallussäure und Gallusaldehyd, bei der Oxydation in W. mit 10%ig. H_2O_2 bei Siedetemp. Ellagsäure und Luteosäure (Pentaoxybiphenylmethylidcarbonsäure), bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat und H_2SO_4 in essigsaurer Lsg. Purpurotannin (vgl. S. 1376). Aufspaltungsverss. mittels KCN und Benzoylchlorid (vgl. FRANCIS, NIERENSTEIN, LIEBIGS Ann. 382. 207; C. 1911. II. 677) verliefen bei Penta- und Hexaacetyl-leukodigallussäure negativ. In ihrem Verhalten bei der Einw. von Formaldehyd und HCl (vgl. NIERENSTEIN, WEBSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 80; C. 1908. I. 822) steht die Digallussäure, die dabei 80,16–84,92% in W. unl. Dipheylmethanderivat und 19,84–15,08% in W. l. Oxyaurincarbonsäure bildet, der Gallussäure nahe, während sich die Leukodigallussäure, die 1,94–5,12% Diphenylmethanderivat und 98,06–94,88% Oxyaurincarbonsäure liefert, wie das Tannin verhält; möglicherweise verleiht der Leukodigallussäureteil des Tanninmoleküls dem Tannin diese Eigenschaft.

II. Über das Tanninmolekül. Vf. hat eine Reihe von Analysen eines gereinigten Tannins ausgeführt und Werte erhalten, die zwischen C = 50,2 und 54,5 liegen, sich also mit allen früher gefundenen Werten decken (z. B. ILJIN, S. 137 u. STEINKOPF, SARGARIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2904; C. 1911. II. 1727). Vf. ist der Ansicht, daß es sich bei den verschiedenen sogenannten reinen Tanninpräparaten um Zufallspräparate handelt und daß hierauf die Differenzen zurückzuführen sind. In einer Anm. weist Vf. darauf hin, daß das Tannin bei weitem nicht so hygroskopisch ist, wie ILJIN (l. c.) annimmt. Die vom Vf. analysierten Präparate wurden alle bei 160° getrocknet, durch Lösen in absol. Ä. und Füllen mit getrocknetem Chlf. gereinigt, mit viel PAe. gewaschen u. im Leuchtgasstrome getrocknet. Für die Unters. des Tannins wurden Präparate verwendet, die Durchschnittswerte C = 54,52 und H = 4,08 gaben. Diese Werte stimmen leidlich auf Mono-, Di- und Tridigalloyl-leukodigallussäureanhydrid. — Beim Acetylieren des Tannins mittels Essigsäureanhydrid wird es in *Pentaacetyldigallussäure* u. *Pentaacetyl-leukodigallussäure* gespalten. Die Trennung durch Lösen in A. und Füllen mit Ä. und die optische Unters. der noch letztere enthaltenden Pentaacetyldigallussäure ergab einen Totalprozentgehalt des Acetatgemisches von 18,49–22,71% an Pentaacetyl-leukodigallussäure (vgl. die Einleitung).

Bei der Acetylierung des Tannins mit Acetylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung entsteht neben Triacetyl-gallussäure anscheinend eine *Polyacetyl-polydigalloyl-leukodigallussäure*, $(AcO)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot [O(OAc)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CO]_x \cdot O(OAc)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CH(OAc) \cdot O(OAc)_2 \cdot C_6H_2 \cdot COOH$; weißes amorphes Pulver, aus Aceton + W., 218–224° unter Gasentw. und starker Zers.; l. in k. NaOH; gibt in alkoh. Lsg. keine Färbung mit $FeCl_3$; gibt mit 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. ein Na-Salz; der Carboxylgehalt der S. stimmt auf vollständig acetylierte *Tridigalloyl-leukodigallussäure*, $C_{91}H_{71}O_{65} \cdot COOH$. — Bei der Aufspaltung des Acetylprod. mit chlorameisensaurem Äthyl und KCN unter

starker Kühlung entsteht ein Gemisch der beiden Nitrile: *Triacetylalloylecyanid*, $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$ u. *Monocarbäthoxydiacetylalloylecyanid*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCO})_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$, die selbst nicht isoliert werden konnten, aber nach der Verseifung als *Galloylameisensäure*, $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ identifiziert wurden, und als drittes Spaltungsprod. *d-Monocarbäthoxypentaacetylleukodigallussäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{16} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{OO}\cdot\text{CO})(\text{CH}_3\text{CO})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$; letztere bildet Nadeln, aus Methylalkohol, F. 154—159° unter starker Zers.; $[\alpha]_D^{19} = +45,98^\circ$ (0,4264 g in 100 ccm A.). Beim Erwärmen mit verd. Pyridin entsteht anscheinend die *d-Pentaacetylleukodigallussäure*; gibt mit FeCl_3 eine gelbbraune Färbung und beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid die früher (l. c.) beschriebene *d-Hexaacetylleukodigallussäure*, Schuppen, aus A. F. 153—154°. — Diese Aufspaltung gibt Aufschluß über das Verhältnis der Leukodigallussäure zur Digallussäure in dem für diese Unters. verwandten Tannin, dem danach die Konstitution eines *Tetradigalloylleukodigallussäureanhydrids* zukommt.

Bei der Acetylierung des Tannins in trockenem Aceton mit ketenhaltigem Acetondampf unter starker Kühlung reagieren anscheinend nur die Hydroxylgruppen des Tannins (vgl. SCHMIDLIN, BERGMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2822; C. 1910. II. 1746); auf diese Weise entsteht ein *Polyacetylpolydigalloylleukodigallussäureanhydrid* (analog Formel I.), das Spuren der im vorigen Abschnitt beschriebenen S. enthält, bisweilen auch Triacetylalloylecyanid (F. 166°, wie auch im Gegensatz zu zu einer früheren, irrthümlichen Bemerkung des Vf. SCHIFF angegeben hat). Das Anhydrid bildet ein weißes, amorphes Pulver, aus Aceton + W., F. 287—299° unter starker Zers.; unl. in k. NaOH. Gibt beim Erwärmen mit verd. Pyridin die *Monooxypolyacetylpolydigalloylleukodigallussäure*, $(\text{OAc})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}[\text{O}(\text{OAc})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}]_x\cdot\text{O}(\text{OAc})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{O}(\text{OAc})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OAc})\cdot\text{O}\cdot(\text{OAc})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, die sich in alkal. Lsg. zu der *Monocarbäthoxyverb.* carbäthoxylieren läßt; letztere bildet ein weißes, amorphes Pulver, aus Aceton + W., F. 236—244°; spaltet beim Erwärmen mit verd. Pyridin den Carbäthoxylrest ab. Die Analysenwerte stimmen hier besser auf eine Monodigalloylleukodigallussäure, was vielleicht auf einen Zerfall des Tanninmoleküls schließen läßt. — Über die Erörterung der Frage, welches Hydroxyl der Galloylleukodigallussäure sich bei der Anhydridbildung beteiligt, vgl. die Ausführungen im Original.

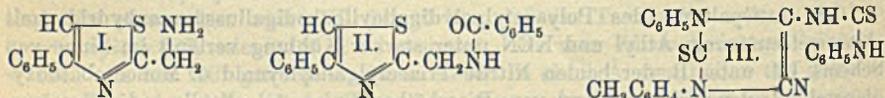
Die Aufspaltung des Polyacetylpolydigalloylleukodigallussäureanhydrids mit chlorameisensaurem Äthyl und KCN unter starker Kühlung verläuft im Sinne von Schema III. unter B. der beiden Nitrile Triacetylalloylecyanid u. Monocarbäthoxydiacetylalloylecyanid (s. o.) und von *Dicarbäthoxyhexaacetylalloyleukodigallussäure*, $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_{23} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCO})_2\cdot(\text{OAc})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot(\text{OAc})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OAc})\cdot\text{O}\cdot(\text{OAc})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, F. 216—221° unter starker Zers. und Gasentw.; gibt beim Erwärmen mit verd. Pyridin die entsprechende *Dioxysäure*, $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{19}$ (IV.), Nadeln, u. Mk., aus verd. A., F. 257—259° unter starker Zers.; gibt mit FeCl_3 in alkoh. Lsg. Grünfärbung, was auf die o-Stellung der freien OH-Gruppen schließen läßt; $[\alpha]_D^{17} = +33,33^\circ$ (0,6282 g in 100 ccm A.). — Die S. IV. gibt mit Diazomethan die *Dimethoxysäure*, $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_{19}$, Nadeln, aus A. + Chlf. (3 : 1), F. 219—221° (Zers.), beginnt bei 214° zu sintern.

Das zu Beginn des experimentellen Theils dieser Arbeit erwähnte, bei der Reduktion des Tannins (der Polydigalloylleukodigallussäure) erhaltene Prod. hält Vf. für eine *Polydigalloylpolyleukodigallussäure*, $[(\text{OH})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}]_x\cdot[\text{O}(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{O}(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}]_y\cdot\text{O}\cdot(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$; weißes, amorphes Pulver, wird schwach von Leim gefällt, von Casein kaum gebunden; $[\alpha]_D^{18} = +14,8^\circ$ (0,4995 g in 100 ccm Methylalkohol); das von ILJIN (l. c.) erhaltene Prod. zeigte $+24,2^\circ$, wohl infolge Ggw. von d-Leukodigallussäure; schm. nicht unter 360°; gibt mit FeCl_3 braungüne Färbung, bei starker Verd. mit

einem Stich ins Blaue; gibt mit W. im Rohr bei 100° hauptsächlich dl- u. d-Leukodigallussäure neben etwas Gallussäure. (LIEBIGS Ann. 388. 223—58. 23/4. [26/1.] Bristol. Biochem. Lab. der Univ.) BUSCH.

P. Petrenko-Kritschenko und J. Schöttle, *Über die Einwirkung von Methylamin und Anilin auf Dehydrobenzoylessigsäure. (Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridonderivate.)* 2. Mitteilung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 298—305. — C. 1912. I. 237.) FRÖHLICH.

Treat B. Johnson und Gerald Burnham, *Thioamide. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf N-substituierte Aminoacetonitrile.* (IV. Mitteilung; III. vgl. Journ. of Biol. Chem. 9. 449; C. 1911. II. 768.) Wegen der Möglichkeit, daß Dithiopiperazine und Thioamide bei der Synthese schwefelhaltiger Eiweißstoffe aus einfacheren Substanzen eine Rolle spielen, haben die Vff. untersucht, ob die Kondensation zu cyclischen Verb. eine charakteristische Eigenschaft der verschiedenen Typen von Thioamiden ist, welche die Gruppierung $\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ enthalten. Insbesondere sollten dieses Mal N-substituierte Aminosäuren, $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$, auf ihre Fähigkeit untersucht werden, in substituierte Dithiopiperazine überzugehen. Es wurden dementsprechend geprüft Phenylaminoacetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, p-Tolylaminoacetonitril, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, Anisylaminoacetonitril, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, Hippuronitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, Carbäthoxyaminoacetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ und Glykoluronnitril (Nitril der Hydantoinsäure), $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$. Alle diese Nitrile verbinden sich leicht u. augenblicklich mit H_2S und bilden Thioamide. Die Thioamide aber sind beständig u. können in alkoh. Lsg. anscheinend ohne Veränderung erhitzt werden. Über ihre Schmelztemp. erhitzt, zers. sie sich unter B. von H_2S und anderen flüchtigen Prodd. Ein Dithiopiperazin konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. — Vier der dargestellten Thioamide wurden mit Bromacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, zur Rk. gebracht und bildeten damit leicht die entsprechenden Thiazole, charakteristische, kristallisierte Verb., Abkömmlinge des bisher unbekanntes α -Phenyl- μ -aminomethylthiazols. Dieses wurde als HBr-Salz erhalten durch Hydrolyse von α -Phenyl- μ -carbäthoxyaminomethylthiazol mit HBr.



Experimenteller Teil. *Hippurothioamid*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CS}\cdot\text{NH}_2$; aus Hippuronitril, alkoh. NH_3 und H_2S bei 0°; Krystalle (aus A.); F. 150° unter Aufschäumen; gibt in h. A. mit Bromacetophenon α -Phenyl- μ -benzoylaminomethylthiazol, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}$ (II.); Rosetten von Nadeln (aus A.), F. 148°. — *Carbäthoxyaminoacethioamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CS}\cdot\text{NH}_2$; rechteckige Blöcke (aus A.); F. 118°, l. in Bzl., unl. in Ä.; gibt mit Bromacetophenon ein unbeständiges Hydrobromid des α -Phenyl- μ -carbäthoxyaminomethylthiazols, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HBr}$; Nadeln (aus Bzl.); schm. bei 145—150° unter Aufschäumen; nach dem Umkrystallisieren aus W. oder verd. A. sinkt der F. auf 75°, steigt aber nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. wieder auf 145°. Die freie Base, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, aus der alkoh. Lsg. des Salzes mit W. frei gemacht, bildet sll. Prismen vom F. 59—61°. — Das Hydrobromid gibt mit HBr auf dem Sandbad das Hydrobromid des α -Phenyl- μ -aminomethylthiazols, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}\cdot 2\text{HBr}$ (I.); prismatische, farblose Krystalle (aus HBr); F. 253° unter starker Zers.; l. in A. u. W., unl. in Bzl. u. Eg. — *Anisoylaminoacetonitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$; aus Aminoacetonitrilsulfat in W., Anisoylchlorid und KOH; Platten (aus A.); F. 153—154°. — *Anisoylaminoacethioamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} =$

$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$; Prismen (aus h. A.); F. 189° unter Aufschäumen. — *Phenylaminoacetothioamid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CS}\cdot\text{NH}_2$; Blöcke (aus 95% ig. A.); schm. bei 166° unter Aufschäumen zu einem braunen Öl. — *p-Tolylaminoacetothioamid*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CS}\cdot\text{NH}_2$; rhombische Platten oder tafelige Prismen (aus A.); F. 152° unter schwachem Aufschäumen; gibt mit Bromacetophenon α -Phenyl- μ -tolylaminomethylthiazol, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$; hellbraune Prismen (aus Lg.); schm. bei 110 – 111° zu einem roten Öl. — Aus *p*-Tolylaminoacetonitril und Phenylsenföl bei 100° entsteht *1-Phenyl-2-thio-3-tolyl-5-phenylthioharnstoffdihydroglyoxalin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_2$ (III.); gelbe Nadeln (aus 95% ig. A. u. Eg.); schm. bei 201° unter geringem Aufschäumen. — *Glykolurothioamid* (*Thioamid der Hydantoinsäure*), $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3\text{S}$; Prismen (aus 95% ig. A.); F. 190 – 191° unter starkem Aufschäumen; l. in k. NaOH ohne Zers.; gibt in A. mit Bromacetophenon das HBr-Salz des α -Phenyl- μ -carbamylaminomethylthiazols, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}\cdot\text{HBr}$; Prismen (aus verd. HBr); F. 214° unter Aufschäumen; gibt mit verd. Alkali die freie Base $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$; nadelähnliche Prismen (aus 95% ig. A.); F. 190° . (Amer. Chem. Journ. 47. 233–42. März. 1912. [11/12. 1911.] Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

Rudolf Wegscheider und Franz Faltis, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXIV. Abhandlung: Über die Veresterung der Amino- und Acetaminoterephthalsäure.* (Vgl. S. 1711.) Betrachtet man die Aminogruppe als positivierend, so ist das Carboxyl in 4 der 2-Aminoterephthalsäure sowohl das sterisch weniger behinderte als das stärker saure; in der Tat hat die Estersäure mit freiem Carboxyl in 4-Stellung (*2-Aminoterephthal-1-methylestersäure*) die größere Affinitätskonstante. Die WEGSCHEIDERSchen Regeln für die Veresterung unsymm. zweibasischer SS. lassen demnach erwarten, daß die Aminoterephthalsäure bei der Veresterung durch Alkohole mit und ohne Mineralsäuren u. bei der Einw. von CH_3J auf Salze die 4-Estersäure, dagegen ihr Neutral-ester bei der Halbverseifung die 1-Estersäure geben werde. Die Befunde von CAHN-SPEYER (Monatshefte f. Chemie 28. 803; C. 1907. II. 1617) stehen mit dieser Erwartung in Einklang; die entgegen der Erwartung stattfindende B. der 4-Estersäure bei der Halbverseifung des Neutralesters reiht sich mehreren anderen Ausnahmefällen dieser Art an.

In der *2-Acetaminoterephthalsäure* ist das Carboxyl in 4 zwar ebenfalls das sterisch weniger behinderte, aber die Acetaminogruppe wirkt im Gegensatz zu NH_2 zweifellos von der o- und m-Stellung aus negativierend; die *2-Acetaminophthal-4-methylestersäure* hat dementsprechend auch eine größere Affinitätskonstante als die isomere 1-Estersäure. Bei der Veresterung verhält sich die Acetaminoterephthalsäure den WEGSCHEIDERSchen Regeln gemäß. Die Einw. von CH_3OH und HCl liefert unter gleichzeitiger Entacetylierung 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure, die Veresterung mit CH_3OH allein bei 100° ein Gemisch von Amino- u. Acetaminoterephthal-4-methylestersäure. CH_3J gibt mit dem sauren K-Salz die 1-Estersäure, mit dem neutralen Ag-Salz die 1-Estersäure neben viel Neutralester, der ja in diesem Falle das normale Reaktionsprod. ist, während die B. von Estersäuren auf den von WEGSCHEIDER und FRANKL (Monatshefte f. Chemie 28. 79; C. 1907. I. 1671) besprochenen Störungen beruht. Die Halbverseifung mit methylalkoh. KOH verläuft ebenso wie bei der Aminoterephthalsäure abnorm, indem überwiegend 4-Estersäure gebildet wird. — Die Konstitutionsbest. der Acetaminoterephthalestersäuren beruht auf der Darst. beider Estersäuren aus den entsprechenden Aminoterephthalestersäuren durch Acetylierung u. auf der Überführung der 4-Acetaminoestersäure in einen Acetantranilcarbonsäureester durch Essigsäureanhydrid; die 1-Estersäure könnte dabei nicht den Ester, sondern höchstens freie Acetantranilcarbonsäure liefern. — Hervorzuheben ist die besondere Leichtigkeit, mit der die

Acetaminoterephthalsäure, wenigstens in Ggw. von CH_3OH , ihr Acetyl verliert, z. B. schon durch 65-stdg. Stehen mit ca. 0,3%ig. methylalkoh. HCl bei Zimmer-temp. oder durch 10-stdg. Erhitzen mit reinem CH_3OH auf 100° .

Zur Veresterung der Aminoterephthalsäure. Nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Aminoterephthalsäure mit CH_3J in CH_3OH ließ sich neben 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure nur unveresterte S. nachweisen. — Halbverseifung des Aminoterephthalsäuredimethylesters durch HCl in CH_3OH (CAHN-SPEYER, l. c.) gibt 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure. — Acetaminoterephthalsäure und Anhydroacetaminoterephthalsäure. *Acetaminoterephthalsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, aus Aminoterephthalsäure mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid bei 15 Min. langem Kochen; Krystalle (aus A. oder viel W.) oder goldgelbe, an der Luft verwitternde Drusen (aus CH_3OH) mit 1 Mol. CH_3OH ; zers. sich bei 272° (korr., Vorbad 256°) unter Gasentw., teilweise Sublimation und B. einer gelben Substanz, die über 300° allmählich dunkler wird, bis 480° aber nicht schm. Bei langsamem Erhitzen im Anschützapp. erfolgt die Umwandlung allmählich von ca. 255° an. Die Acetaminosäure ist zll. in A., fast unl. in Bzl., durch wss. KOH ziemlich schwer verseifbar. — *Acetantranilcarbonsäure (Anhydroacetaminoterephthalsäure)*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C}$

$\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \end{array} \right.$, aus Acetaminoterephthalsäure bei 7-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid; feinkrystallinisch (aus h. Essigsäureanhydrid), zers. sich bei raschem Erhitzen lebhaft bei ca. 320° unter B. eines ungeschm. Kondensationsprod., das vermutlich mit dem aus der Acetaminosäure bei 272° entstandenen identisch ist. Beim Eindampfen mit wenig W. oder eintägigem Stehen der wss. Suspension bei Zimmertemp. entsteht wieder Acetaminoterephthalsäure. Die Lsg. in NH_3 gibt ebenfalls mit AgNO_3 das neutrale Ag-Salz der Acetaminosäure, $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$.

Veresterung der Acetaminoterephthalsäure. 5 g Säure lieferten bei 2-stdg. Erhitzen mit 130 g CH_3OH und 10 cem mit HCl gesättigten CH_3OH 1 g Neutralester u. 4 g *2-Aminoterephthal-4-methylestersäure* (F. 217° , korr., aus CH_3OH), beide also entacetyliert; mit einem Gemisch gleicher Volumina CH_3OH und konz. H_2SO_4 entstanden Neutralester u. Estersäure im Verhältnis 3 : 1. Auch das Verestern mit CH_3OH u. HCl in der Kälte führt zur Entacetylierung. — *2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, aus 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure bei 20 Minuten langem Kochen mit Essigsäureanhydrid; weiße derbe Nadeln (aus CH_3OH), F. $207\text{—}208^\circ$ (korr.), u. bei ca. 245° wieder fest, zweiter F. ca. 305° ; auch aus viel W. unter geringfügiger Entacetylierung umkrystallisierbar. — Die Halbverseifung des durch Acetylieren des Aminoterephthalsäureesters erhältlichen *Acetaminoterephthalsäuredimethylesters* durch 2-stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge wss. KOH in CH_3OH verläuft ohne Entacetylierung und führt hauptsächlich zur 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure. — Die Veresterung der Acetaminoterephthalsäure mit CH_3OH im Rohr bei 100° (10 Stdn.) führt auch zu beträchtlicher Entacetylierung sowohl der veresterten als auch des unveresterten Teiles. — *Acetantranilcarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{N})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, entsteht durch längeres Erhitzen der 2-Acetamino-4-estersäure mit Essigsäureanhydrid in größerem Überschuß; durchsichtige, farblose, glänzende Schuppen (aus h. Essigsäureanhydrid), F. $148\text{—}149^\circ$ (korr.), bei ca. 245° wieder fest, zweiter F. ca. 305° , rein ziemlich luftbeständig, in Bzl. viel leichter l. als die Acetaminoestersäure. Wandelt sich in Ggw. von W. schnell in die Estersäure um, und zwar so leicht, daß an die Umwandlung polymorpher Formen erinnernde Erscheinungen auftraten; Aufnahme von W. erfolgt z. B. auch in entwässertem Benzol oder mit dem Wasserdampf der Luft. Unl. in k., rasch l. in w. verd. KOH. — 6-tägiges Stehen von acetaminoterephthalsäurem Silber ($\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, gelblichweißes Pulver) mit über-

schüss. CH_3J führt zur B. von 2,1 g acetyliertem Neutralester, 0,05 g Estersäure vom F. 160—240°, 0,07 g vom Zersetzungspunkt 233° und 0,27 g 2-Acetaminoterephthal-1-methylestersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, Krystalle (aus Bzl.), F. 254—255° (korr.), die einige Grade höher wieder fest werden. Entsteht auch durch Acetylieren der aus 2-Nitroterephthal-1-methylestersäure durch Reduktion erhältlichen Aminoestersäure mit Essigsäureanhydrid. Schneeweiß, äußerst leicht, in Bzl. bedeutend schwerer l. als die isomere Estersäure. Durch 2-stdg. Kochen mit nicht zuviel KOH erhält man fast reine Acetaminosäure. — Das saure K-Salz der Acetaminoterephthalsäure, ($\text{K}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, aus der S. in h. A. mit der berechneten Menge alkoh. KOH) gibt bei 40-stdg. Kochen mit überschüss. CH_3J etwas 2-Acetamino-1-methylestersäure. (Monatshefte f. Chemie 33. 185—205. 27/3. 1912. [7/11. 1911.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Rud. Wegscheider und Siegmund Black, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren*. XXV. Abhandlung: *Über die Veresterung der Dimethylaminoterephthalsäure*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Wie bei der Aminoterephthalsäure ist auch bei der Dimethylaminoterephthalsäure zu erwarten, daß die 4-Estersäure als Hauptprod. (im Vergleich mit der isomeren Estersäure) bei der Veresterung der freien S. mit Alkoholen (mit oder ohne Mineralsäuren), sowie bei der Einw. von Jodalkyl auf Salz entsteht, dagegen die 1-Estersäure durch Halbverseifung des Neutralesters. Demgemäß wurde hauptsächlich 2-Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure erhalten bei der Einw. von CH_3OH auf die S. bei Ggw. von HCl oder H_2SO_4 , ferner bei Einw. von CH_3J auf das saure K-Salz oder auf das neutrale oder saure Ag-Salz. Ebenso entsprach der Erwartung die überwiegende B. der 1-Estersäure bei der Halbverseifung des Neutralesters mit methylalkoh. KOH; dies war der einzige Weg, auf dem die 1-Estersäure dargestellt werden konnte. Bei der Verseifung mit methylalkoh. HCl konnte keine Estersäure gewonnen werden. — Entgegen der Erwartung entstand dagegen bei der Verseifung des Neutralesters in neutraler, saurer und wahrscheinlich auch alkal. wss. Lsg. überwiegend die 4-Estersäure. Es ist dies das erste Mal, daß ein derartiger Einfluß des Lösungsmittels auf die Verseifung zum Vorschein kommt; das Größenverhältnis der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten, welche die Verseifung des Neutralesters zu der einen oder anderen Estersäure bestimmen, wird durch den Wechsel des Lösungsmittels umgekehrt. — Zweifellos spielen bei der Veresterung der Aminosäuren und Verseifung ihrer Ester die Wechselwirkungen zwischen den Aminogruppen und den Carboxylen eine wichtige Rolle, und es werden dadurch Abweichungen von dem Verhalten N-freier SS. bewirkt, sowohl wegen der größeren Zahl von Molekelarten, welche die Aminosäuren bilden können, als auch wegen der größeren Mannigfaltigkeit der denkbaren Zwischenrkk.

Versuche. *Saures K-Salz der Dimethylaminoterephthalsäure*, $\text{K}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, aus der S. in wss. Suspension mit der berechneten Menge 4-n. KOH; krystallinisch, weiß, enthält 2 Mol. Krystallwasser, das größtenteils bei 100°, völlig bei 132° entweicht. Zersetzt sich bei 160° unter Braunfärbung und Sintern. — *Saures Ag-Salz*, $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, aus dem sauren K-Salz in W. mit $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge AgNO_3 ; schwach gelblich, schwärzt sich bei längerem Stehen, zersetzt sich nach vorheriger Schwärzung bei 200°. — *Neutrales Ag-Salz*, $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, aus dem neutralen K-Salz in W. mit AgNO_3 ; fällt weiß aus, wird über Nacht tiefblau, beim Trocknen rasch schwarz. — Die Methylestersäuren der Dimethylaminoterephthalsäure sind ziemlich schwierig zu isolieren; aus schwach sauren Lsgg. lassen sie sich durch Chlf. ausschütteln. — Veresterung von 5 g S. mit 60 ccm HCl-haltigem CH_3OH (1 ccm = 0,0543 g HCl) ergab nach 6-stdg. Kochen 2,4 g Neutralester, 1,7 g 4-Estersäure, 0,7 g freie S. — 2-Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$,

weiße Kryställchen (aus Bzl.), F. 172—174°; ll. in Chlf., unl. in CS₂. Freie Dimethylaminoterephthalsäure ist unl. in Chlf. und CS₂. — 44-stdg. Stehen von 5 g Dimethylaminoterephthalsäure mit 25 ccm H₂SO₄ und 25 ccm CH₃OH in der Kälte ergab 0,4 g Neutralester, 2,2 g 4-Estersäure. — Das scharf getrocknete saure K-Salz reagiert mit reinem CH₃J auch bei 20-stdg. Kochen nicht; bei 30-stdg. Kochen von 11,3 g K·C₁₀H₁₀O₄N mit CH₃OH und CH₃J entstanden 5,3 g freie S., 2,6 g Neutralester, 0,72 g 4-Estersäure als Reaktionsprod. und 0,6 g wahrscheinlich durch Verseifung des Neutralesters entstandene. — 5,5 g des sauren Ag-Salzes lieferten bei 14-tägigem Stehen mit CH₃J 2,3 g S., 0,19 g Neutralester, 0,51 g Estersäure. — Das neutrale Ag-Salz reagiert sofort und heftig mit CH₃J. Ausbeute aus 9,3 g Ag₂·C₁₀H₈O₄N: 0,81 g Neutralester, 0,58 g Estersäure, 1,18 g freie S.

Ausbeute aus 5 g Neutralester bei Halbverseifung mit 5,32 ccm wss. KOH (1 ccm = 0,224 g KOH) in 37 ccm CH₃OH bei 7-stdg. Kochen; 0,05 g Neutralester, 0,8 g freie S., 0,04 g 4-Estersäure, 0,6 g Mischfraktionen und 3 g 1-Estersäure. — 2-Dimethylaminoterephthal-1-methylestersäure, C₁₁H₁₃O₄N, goldgelb, feine Nadeln (aus Bzl.), F. 132—133°. — Verseifung des Neutralesters in wss. Lsg. s. o. — Verreibt man den Neutralester bei Zimmertemp. mit wss. SO₂, so geht er in Lsg., läßt sich aber der Lsg. durch Chlf. unverändert entziehen; verdampft man jedoch zur Trockne, so hinterbleibt etwas 4-Methylestersäure. Ebenso läßt sich die B. dieser Estersäure schon nach 1/2-stdg. Erwärmen mit sehr verd. wss. HCl nachweisen. (Monatshefte f. Chemie 33. 207—21. 27/3. 1912. [7/12. 1911.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

Rud. Wegscheider und Oskar Huppert, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren*. XXVI. Abhandlung. *Über die Veresterung der Methylaminoterephthalsäure*. (Vgl. die vorstehenden Reff.) Die Monomethylaminoterephthalsäure und ihre Ester verhalten sich bei der Veresterung, bezw. Verseifung nach jeder Richtung normal. 4-Estersäure wurde als Hauptprod. erhalten bei der Einw. von CH₃OH allein oder bei Ggw. von HCl, 1-Estersäure bei der Halbverseifung des Neutralesters mit KOH oder HCl in wss. oder methylalkoh. Lsg. Es tritt also nicht wie bei der Dimethylaminoterephthalsäure die auffällige Erscheinung ein, daß der Verlauf der Halbverseifung je nach dem Lösungsmittel verschieden ist. Die Einw. von CH₃J auf das neutrale Silber- oder saure Kaliumsalz gab zwar nicht Methylaminoterephthal-4-methylestersäure, wohl aber unter gleichzeitiger Alkylierung am N Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure, so daß also die Veresterung an der erwarteten Stelle eingetreten ist.

Versuche. Das neutrale Ag-Salz der Methylaminoterephthalsäure, Ag₂·C₉H₇O₄N, entsteht auch bei Anwendung der für das saure Salz berechneten Mengen S., KOH und AgNO₃; frisch gefällt hell gelbbraun, wird rasch dunkler. — K·C₉H₇O₄N, silberglänzende Schuppen mit 1 Mol. H₂O (aus W. mit A.), das schon bei 100° unter Gelbfärbung fast völlig entweicht. — 2-Methylaminoterephthal-4-methylestersäure, C₁₀H₁₁O₄N, entsteht durch 4-stdg. Einleiten von HCl in die h. methylalkoh. Lsg. der S.; Krystalle (aus Bzl.), F. 186—187°, ll. in Ä., Chlf., CH₃OH, wl. in Bzl., zll. in h., fast unl. in k. W., im Vakuum unzers. destillierbar; wird durch 2 Mol. KOH leicht verseift. — Methylaminoterephthalsäuredimethylester, C₁₁H₁₃O₄N, trikline (v. LANG) Prismen (aus CH₃OH) oder Tafeln (aus Bzl.), F. 89—90°; bleibt auch beim Umkrystallisieren mit Tierkohle citronengelb, wird aber durch Dest. mit Wasserdampf, mit dem er leicht flüchtig ist, farblos; fluoresciert himmelblau. — Bei 6-stdg. Erwärmen der Methylaminoterephthalsäure mit einem Gemisch gleicher Vol. CH₃OH und konz. H₂SO₄ auf 100° gehen nur ca. 40% der S. in den Dimethylester über. — 10-stdg. Erhitzen von 1 g S. mit 30 ccm CH₃OH im Rohr auf 100° ergab 0,23 g 4-Estersäure. — Halbverseifung von 2 g Neutralester durch 1/4-stdg. Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge methylalkoh. KOH ergab 0,19 g

freie S., 0,39 g Neutralester, 0,79 g 1-Estersäure, 0,23 g 4-Estersäure enthaltende Mischfraktion. — *2-Methylaminoterephthal-1-methylestersäure*, $C_{10}H_{11}O_4N$, Blättchen (aus Bzl.), F. 208,5—209,5° (korr.); Farbe und Fluorescenz sind wie bei der 4-Estersäure, die Löslichkeit ist etwas geringer. Dest. im Vakuum unzers. — Ausbeute an 1-Methylestersäure bei Halbverseifung von je 1 g des Neutralesters: mit sd. wss. KOH (30 Min.) 0,1 g; mit sd. 5%ig. methylalkoh. HCl (1 Stde.) 0,18 g; mit sd. wss. 5%ig. HCl (15 Minuten) 0,33 g. — Das Ag-Salz der Methylaminoterephthalsäure gibt mit CH_3J unter lebhafter Rk. *2-Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$; trikline (v. LANG) Krystalle (aus CH_3OH), F. 178—179°. — Das saure Kaliumsalz reagiert bei 10-stdg. Kochen mit CH_3J nicht merklich; durch 10-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° entsteht Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure und Dimethylaminoterephthalsäuredimethylester in geringer Ausbeute.

Konstitutionsermittlung der Methylaminoterephthalestersäuren. 2-Aminoterephthal-1-methylestersäure vom F. 216°, erhalten durch Reduktion der 2-Nitroterephthal-1-methylestersäure, gibt, in der zur B. des K-Salzes erforderlichen Menge methylalkoh. Kalis gelöst, bei 4-stdg. Kochen mit CH_3J eine Estersäure, die mit der bei der Halbverseifung des Methylaminoterephthalsäuredimethylesters entstehenden identisch ist; letztere ist daher *2-Methylaminoterephthal-1-methylestersäure*. — 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure (aus Aminoterephthalsäure mit CH_3OH und HCl nach CAHN-SPEYER) gibt, in der zur Neutralisierung nötigen Menge methylalkoh. Kalis gelöst, bei 2-stdg. Erhitzen mit CH_3J im Rohr auf 100° Methylaminoterephthalestersäure vom F. 186°; daraus ergibt sich für diese die Konstitution einer *2-Methylaminoterephthal-4-methylestersäure*. (Monatshefte f. Chemie 33. 223—34. 27/3. 1912. [7/12. 1911*.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Theodor Posner, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. IX. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren und Ester der Zimtsäurereihe, sowie an analoge Verbindungen. (Allgemeine Methode zur Darstellung von β -Aminosäuren. Methode zur Darstellung von Methylarylketonen.)* Vf. versucht Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, indem er in einem System zweier konjugierter Doppelbindungen möglichst viele aber an sich nur geringfügige Änderungen vornimmt und ihren Einfluß auf die Addition von Hydroxylaminen verfolgt. Namentlich wurde der Einfluß von Substituenten im Benzolkern und in der Seitenkette auf die Additionsfähigkeit der Zimtsäure und deren Ester untersucht. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit ließ sich aber nicht auffinden. Weiterhin wurden auch andere Derivate der Zimtsäure (Anhydrid, Amid, Aldehyd usw.) und substituierte Styrole untersucht; letzteres um festzustellen, welchen Einfluß der Austausch der ganzen Gruppe $C=O$ gegen andere Elemente oder Gruppen auf die Additionsfähigkeit ausübt.

Merkwürdig ist das Ergebnis, daß der Einfluß der Kernsubstituenten auf die Additionsfähigkeit der freien Säuren ein ganz anderer, ja sogar meist direkt entgegengesetzter ist, als bei den Estern derselben SS. Bei den freien SS. besteht vielleicht ein Zusammenhang zwischen der Additionsfähigkeit und der Acidität. Dagegen ergibt das Verhalten der Ester gar keine Gesetzmäßigkeit. Der Einfluß der Substitutionsverhältnisse im Benzolkern auf das Additionsvermögen der benachbarten Doppelbindung ist sehr groß. Dies zeigt sich auch, wenn man den Benzolkern durch einen Furfurankern ersetzt.

Eine bestimmte Gesetzmäßigkeit ließ sich auch bei den in der Seitenkette substituierten Zimtsäuren nicht feststellen. Bei den α -substituierten Zimtsäuren scheint die chemische Natur, nicht aber die Molekulargröße des Substituenten von bedeutendem Einfluß auf das Additionsvermögen zu sein. Bei den β -substituierten Zimtsäuren zeigt sich eine besonders starke Behinderung der Additionsfähigkeit,

die hier aber von der Molekulargröße des Substituenten abzuhängen scheint. Hier handelt es sich demnach vielleicht um eine rein sterische Behinderung.

Die α,β -ungesättigten SS., ihre Ester, Anhydride, Amide u. Hydroxamsäuren, sowie ω -Nitrostyrol addieren Hydroxylamin, und zwar, wenn man zunächst nur das Endresultat in Betracht zieht, an die Kohlenstoffdoppelbindung. Zimtsäurenitril u. Zimtaldehyd addieren Hydroxylamin nicht oder nur schwierig an die Kohlenstoffdoppelbindung, sondern zunächst an die $C\equiv N$ -, bzw. $C=O$ -Gruppe. Ungesättigte KW-stoffe, β,γ -ungesättigte SS., ungesättigte Alkohole und ω -Halogenstyrole sind dagegen überhaupt nicht imstande, Hydroxylamin zu addieren. Dies entspricht der früher (POSNER, ROHDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2785; 43. 2665; C. 1909. II. 705; 1910. II. 1753) nachgewiesenen Tatsache, daß in doppelt ungesättigten SS. u. Estern stets nur die α,β -Doppelbindung, nie aber die γ,δ -Doppelbindung Hydroxylamin addiert.

Gewisse Addenden, wie Hydroxylamin, Cyanwasserstoff u. a., addieren sich mit Leichtigkeit an CO -Gruppen, nicht aber an $C=C$ -Doppelbindungen, während andere Addenden, wie Halogen oder Halogenwasserstoff, gerade umgekehrt nur von $C=C$ -, nicht aber von $C=O$ -Doppelbindungen addiert werden. Diese Verhältnisse ändern sich vollkommen, wenn die beiden genannten Gruppen konjugiert zueinander vorkommen. An die Kombination $C=C-C=O$ addieren sich alle Addenden in den meisten Fällen scheinbar nur an $C=C$, und zwar, wenn der Addend aus Wasserstoff und irgendeinem anderen Element oder Radikal besteht, stets so, daß dieser andere Bestandteil an das β -Kohlenstoffatom tritt. Da sich derartige Addenden sowohl an einfache Doppelbindungen wie an konjugierte Systeme nur dann addieren, wenn das eine Endglied O oder N ist und an dieses Endglied stets der positive Anteil des Addenden tritt, u. da andererseits eine derartige Addition nur eintritt, wenn der Addend einen solchen ausgesprochen positiven Bestandteil besitzt, kann man annehmen, daß die Vorbedingung zum Eintritt der Addition eine Anziehung ist, die das (negative) O- oder N-Endglied der ungesättigten Verb. auf den positiven Bestandteil des Addenden ausübt. Die Addition findet also bei konjugierten Systemen, auch wenn es sich scheinbar nur um eine Addition an die $C=C$ -Gruppe handelt, primär im Sinne der THIELESchen Theorie an den Endpunkten des Systemes statt, und das endgültige Prod. entsteht erst durch sekundäre Umlagerung. Ob nun die Addition in dieser Stellung oder nur an der $C=O$ -Gruppe stattfindet, läßt sich durch die Hypothese von HINRICHSen erklären, wenn man diese etwas erweitert. Hierauf kann im Referat nicht ausführlich eingegangen werden.

Man muß annehmen, daß bei jeder Anlagerung eines Addenden, der einen ausgesprochen positiven Bestandteil enthält, zunächst eine Annäherung oder Partialvalenzbindung dieses positiven Bestandteiles an das negative Ende des addierenden Systemes stattfindet. Sind die Bestandteile des zu addierenden Moleküls elektrochemisch gleich, so werden Addenden von überwiegend positivem Charakter, wie Wasserstoff, ebenfalls zunächst dem negativen Endgliede des addierenden Systemes genähert werden. Überwiegend negative Addenden, wie Halogenmoleküle, werden dagegen umgekehrt von dem positiven Ende des addierenden Systemes angezogen werden. Bei dem System $C^4 : C^3 \cdot C^2 : O^1$ nimmt also die Addition von Wasserstoff ihren Ausgangspunkt in O^1 , die Addition von Brom dagegen in C^4 . Systeme wie $C : C$ u. $C : C \cdot C : C$, welche kein Endglied von stark ausgesprochener Polarität enthalten, werden im Gesamtcharakter nahezu neutral sein, also verhältnismäßig geringe Anziehungskraft für Addenden haben. Relativ stark wird diese Anziehung nur noch sein, wenn der Addend stark negativ (Halogen) oder stark positiv (Wasserstoff) ist. Bei denjenigen Addenden aber, die einen weniger stark polaren Charakter haben, wird die Addition sehr erschwert sein und nur noch ein-

treten, wenn das mit dem Wasserstoff verbunden gewesene Teilstück des Addenden starke Affinität zum Kohlenstoff besitzt.

In präparativer Hinsicht ergab sich, daß die substituierten Zimtsäuren, wenn auch mit verschiedener Schnelligkeit, so doch mit alleiniger Ausnahme der *o*- und *p*-Aminozimtsäure, durch Behandlung mit alkoh. Hydroxylamin in β -Aminosäuren übergeführt werden, so daß letztere nunmehr leicht dargestellt werden können. Als Zwischenprod. entstehen offenbar zunächst durch einfache Addition von Hydroxylamin die β -Oxaminohydrozimtsäuren, die durch längeres Kochen mit Hydroxylamin reduziert werden. Hierbei tritt anscheinend in allen Fällen eine Nebenreaktion ein, die man als Oxydation der Oxaminsäure auffassen kann. Es entsteht nämlich, u. zwar anscheinend stets in beträchtlicher Menge, das betreffende *Methylarylketoxim*, indem vielleicht die Oxaminsäure zur Oximinsäure oxydiert wird und diese CO_2 abspaltet. Wahrscheinlich lassen sich auf diese Weise *Methylarylketone* allgemein darstellen und in manchen Fällen bequemer gewinnen als bisher.

Am bequemsten und schnellsten erhält man die β -Aminosäuren bei der Einw. von Hydroxylamin auf die *Methylester* der ungesättigten SS. Auch hier entstehen als Nebenprod. die vorerwähnten Oxime und häufig die entsprechenden γ -Phenylisoxazolone, letztere vermutlich durch Wasserabspaltung aus der Oximinsäure. Bei den in β -Stellung substituierten Zimtsäuren, bei denen Oxydation zur Oximinoverb. natürlich unmöglich ist, entstehen dementsprechend auch keine Oxime, wohl aber durch Anhydrisierung der Oxaminsäure Isoxazolidone.

Experimenteller Teil. I. Kernsubstituierte Zimtsäuren. *o*-Nitrozimtsäure liefert beim Kochen mit NH_2OH erst nach 240 Stunden *o*-Nitro- β -aminohydrozimtsäure. *o*-Nitrozimtsäureäthylester liefert mit NH_2OH in der Kälte *o*-Nitro- β -hydroxylaminohydrozimthydroxamsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NHOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{OH}$. Krystalle aus A., F. 135° , l. in Alkalien, SS. und Sodalg. Liefert beim Erhitzen mit W. *o*-Nitro- β -aminohydrozimtsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Entsteht am bequemsten beim Kochen von *o*-Nitrozimtsäureäthylester mit Hydroxylamin. Gelbliche Blättchen aus h. W. F. 222° unter Zers., ll. in verd. SS., Alkalien u. Soda, wl. in h. A. u. k. W. *m*-Nitrozimtsäure liefert bei kurzem Kochen mit NH_2OH nur ein Hydroxylaminsalz, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ (gelbliche Krystalle, F. 150° unter Zers., zwl. in k. W.), bei 10-stdg. Kochen *m*-Nitro- β -aminohydrozimtsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Gelbe Nadeln aus W. F. 236° unter Zers., zwl. in k. W. u. h. A. *m*-Nitrozimtsäureäthylester liefert mit NH_2OH in der Kälte *m*-Nitro- β -hydroxylaminohydrozimthydroxamsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$. Gelbliches krystallinisches Pulver. F. 163 – 164° unter Zers. Beim Kochen dieser Verb. mit W. oder des *m*-Nitrozimtesters mit alkoh. NH_2OH entsteht *m*-Nitro- β -aminohydrozimtsäure. *p*-Nitrozimtsäure liefert erst nach 240-stündigem Kochen mit NH_2OH *p*-Nitro- β -aminohydrozimtsäure u. daneben *p*-Nitroacetophenonoxim, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Hellgelbes Pulver aus A. F. 172 – 173° . *p*-Nitrozimtsäureäthylester liefert mit NH_2OH in der Kälte *p*-Nitro- β -hydroxylaminohydrozimthydroxamsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{OH}$. Gelbliches Pulver. F. 140° unter Zers. *p*-Nitro- β -aminohydrozimtsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Am bequemsten aus *p*-Nitrozimtsäureester beim Kochen mit alkoh. NH_2OH . Gelbliches krystallinisches Pulver aus verd. A. F. 226° unter Zers.

o-Aminozimtsäure u. deren Ester addieren kein NH_2OH , sondern liefern beim Kochen mit alkoh. NH_2OH nur Carbostyryl. *m*-Aminozimtsäure liefert beim Kochen mit alkoh. NH_2OH nach 10 Stdn. *m*, β -Diaminohydrozimtsäure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Gelbliches Pulver aus W. + A. F. 228° unter Zers. swl. in h. A., zll. in h. W. *m*-Aminozimtsäureäthylester liefert mit NH_2OH in der Kälte *m*-Amino- β -hydroxylaminohydrozimthydroxamsäure, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NH}_4 \cdot$

$C_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot C(:NOH)OH$ (gelbliches krystallinisches Pulver, F. 100—101° unter Zers.), beim Kochen m, β -Diaminohydrozimtsäure. Bei der p -Aminozimtsäure und deren Ester ließ sich eine Addition von NH_2OH nicht erzielen. *o*-Acetylaminozimtsäure lieferte mit NH_2OH nur Carbostyryl.

o-Cumarsäure lieferte mit alkoh. NH_2OH nach 3-stdg. Kochen die schon bekannte *o*-Oxy- β -aminohydrozimtsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2529; C. 1909. II. 697), die aus Cumarin bequemer erhalten wird. *o*-Oxyzimtsäureäthylester reagiert in der Kälte nicht mit NH_2OH , lieferte aber beim Kochen wiederum dieselbe Aminosäure. *m*-Oxyzimtsäure lieferte bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen anscheinend ein *Hydroxylaminsalz der m*-Oxy- β -hydroxylaminohydrozimtsäure, $C_9H_{14}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, NH_2OH (Krystallinisches Pulver. Zers. sich bei 129—130°, sl. in W. und h. A.), bei 10-stdg. Kochen *m*-Oxy- β -aminohydrozimtsäure, $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Farbloses Krystallpulver aus 50%ig. A. F. 235—236° unter Zers. *m*-Oxyzimtsäuremethylester liefert bei langem Kochen mit NH_2OH dieselbe Aminosäure, bei kurzem Kochen nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temp. anscheinend β -Hydroxylimino-bis-*m*-oxyhydrozimthydroxamsäure, $C_{18}H_{21}O_7N_3 = HON[CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:NOH)OH]_2$. Farbloses Krystallpulver aus 50%ig. A. F. 187 bis 188° unter Zers. *p*-Oxyzimtsäure liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit NH_2OH *p*-Oxy- β -hydroxylaminohydrozimtsäure, $C_9H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Weiße Krystalle aus 50%ig. A. F. 166° unter Zers. Reduziert FEHLINGSCHE Lsg. schon in der Kälte. *p*-Oxy- β -aminohydrozimtsäure, $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus *p*-Oxyzimtsäure oder deren Ester durch längeres Kochen mit NH_2OH . Weiße, prismatische Nadelchen aus 50%ig. A. F. 198° unter Zers. *o*-Acetyloxyzimtsäure liefert bei kürzerem Kochen mit NH_2OH anscheinend *o*-Acetyloxy- β -hydroxylaminohydrozimtsäure (Öl, l. in Alkalien und SS.), bei längerem Kochen *o*-Oxy- β -aminohydrozimtsäure. *m*-Acetoxyzimtsäure reagiert anscheinend in gleicher Weise. Bei längerem Kochen mit NH_2OH entsteht *m*-Oxy- β -aminohydrozimtsäure.

Bei den *o*-Methoxyzimtsäuren und deren Estern wurden *Cis*- und *Trans*-Form auf ihr Verhalten gegen NH_2OH geprüft, doch konnte zwischen beiden Formen kein Unterschied beobachtet werden, wahrscheinlich, weil das Hydroxylamin in *Cis*-Form sofort in die *Trans*-Form umlagert. *Cis*-*o*-Methoxyzimtsäure (*o*-Cumar- α -methyläthersäure) lagert bei kurzem Kochen mit NH_2OH nicht an, sondern liefert nur *Trans*-*o*-Methoxyzimtsäure. Bei längerem Kochen entsteht *o*-Methoxy- β -aminohydrozimtsäure, $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. *Cis*-*o*-Methoxyzimtsäuremethylester reagiert in der Kälte nicht mit NH_2OH und liefert beim Kochen dieselbe Aminosäure. Dieselbe Aminosäure entsteht am bequemsten durch 10-stdg. Kochen von *Trans*-*o*-Methoxyzimtsäure (*o*-Cumar- β -methyläthersäure) oder deren Ester mit NH_2OH . Weißes, krystallinisches Pulver aus 50%ig. A. F. 209 bis 210° unter Zers., ll. in k. W., zwl. in A. — *o*-Methoxy- β -benzoylaminohydrozimtsäure, $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Weiße, verfilzte Nadeln aus A. F. 201°. *m*-Methoxyzimtsäure reagiert bei kurzem Kochen nicht, ihr Methylester in der Kälte nicht mit NH_2OH . Bei längerem Kochen liefern beide *m*-Methoxy- β -aminohydrozimtsäure, $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Weiße Krystalle aus W. + A. F. 216° unter Zers., wl. in k. W. *p*-Methoxyzimtsäure liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit NH_2OH nur ein *Hydroxylaminsalz*, $(C_{10}H_{10}O_3)_6NH_3O$. Krystallinisches Pulver aus A. Schm. bei 300° noch nicht. Bei längerem Kochen entsteht *p*-Methoxy- β -aminohydrozimtsäure, $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Farblose, kugelige Gebilde aus W. F. 243° unter Zers. *p*-Methoxyzimtsäuremethylester liefert mit NH_2OH in der Kälte *p*-Methoxy- β -hydroxylaminohydrozimtsäurehydroxamoximhydrat, $C_{11}H_{17}O_6N_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot C(NHOH)_2OH$. Krystallinischer Nd. Zers. bei 125—129°. Beim

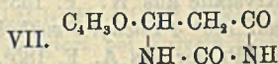
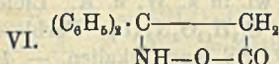
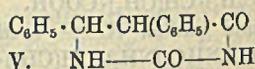
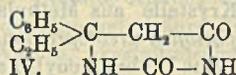
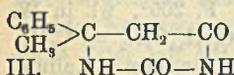
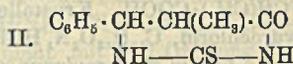
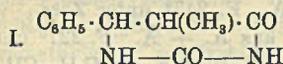
Kochen mit NH_2OH liefert auch *p*-Methoxyzimtsäuremethylester die vorher beschriebene Aminosäure.

m,p-Dioxy- β -aminohydrozimsäure (β -Aminohydrokaffeensäure), $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = (\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Kaffeesäure bei 15-stdg. Kochen mit NH_2OH . Gelbliches, körniges Pulver aus W. F. 196° unter Zers. — *m*-Methoxy-*p*-oxy- β -aminohydrozimsäure (β -Aminohydroferulasäure), $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = (\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Ferulasäure oder deren Methylester bei längerem Kochen mit NH_2OH . Dunkelbraunes, amorphes Pulver, daß sich nicht umkrystallisieren läßt. Sintert bei 168°. F. 182° unter Zers. Liefert mit Kaliumcyanat *m*-Methoxy-*p*-oxy- β -ureidohydrozimsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Schwarzbraunes, amorphes Pulver. Schm. bei 280° noch nicht. — *m,p*-Methylendioxy- β -aminohydrozimsäure (β -Aminopiperonylpropionsäure), $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Piperonylacrylsäure beim Kochen mit NH_2OH . Farbloses, krystallinisches Pulver aus W. F. 233° unter Zers. Daneben entsteht bei dieser Rk. in reichlicher Menge das Oxim des Acetopiperons (*m,p*-Methylendioxyacetophenoxim), $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$. Farblose, lange Nadeln aus W. F. 156—157°. — Acetopiperon (*m,p*-Methylendioxyacetophenon), $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus dem Oxim mit verd. H_2SO_4 . Feine Nadeln aus W. F. 87—88°. — Phenylhydrazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Hellgelbe Schuppen aus A. F. 114°. — *m,p*-Methylendioxy- β -ureidohydrozimsäure (β -Ureidopiperonylpropionsäure), $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NHCONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus β -Aminopiperonylpropionsäure und Kaliumcyanat. Farbloses, krystallinisches Pulver aus verd. A. F. 178—179° unter Zers. Auch aus Piperonylacrylsäuremethylester entsteht beim Kochen mit NH_2OH β -Aminopiperonylpropionsäure.

II. Seitenkettensubstituierte Zimtsäuren. (Mitbearbeitet von August Stirnus.) α -Methylzimsäure lagert erst nach 100-stdg. Kochen NH_2OH an unter B. der unten beschriebenen Aminosäure. Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4314; C. 1904. I. 448) als α -Oxamino- β -phenylisobuttersäure (α -Methyl- β -phenyl- β -hydroxylaminopropionsäure) beschriebene Verb. hat sich als das gleich zusammengesetzte Hydroxylaminsalz der α -Methylzimsäure erwiesen. α -Methylzimsäuremethylester reagiert in der Kälte nicht mit NH_2OH . Die früher (l. c.) beschriebene Verb. vom F. 111° ist zu streichen. Beim Kochen von α -Methylzimsäuremethylester mit NH_2OH entsteht α -Methyl- β -phenyl- β -aminopropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Krystalle aus verd. A. F. 243° unter Zers., wl. in k. W. — Hydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$. Krystalle aus A. + Ä. F. 227° unter Zers. — α -Methyl- β -phenyl- β -benzoylaminopropionsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Weiße Krystalle aus Methylalkohol. F. 205°, wl. in W. und kaltem A. — α -Methyl- β -phenyl- β -ureidopropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHCONH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Aus Methylphenyl- β -aminopropionsäure u. Kaliumcyanat. Krystalle aus W. F. 153° unter Zers., wl. in k. W. u. A. Liefert beim Erhitzen auf 160° 4-Phenyl-5-methylidihydrouracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). Farbloses, krystallinisches Pulver aus A. F. 185°, unl. in k. W., SS. und Alkalien. — 4-Phenyl-5-methylidihydrothiouracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ (II.). Aus Methylphenylaminopropionsäure u. Rhodankalium bei 140°. Farblose Krystalle aus A. F. 186°. Schmeckt äußerst bitter. Dieselbe Aminosäure liefert mit salpetriger S. α -Methyl- β -phenyl- β -oxypropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$. Farblose Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 95°. Der Äthylester der α -Methylzimsäure verhält sich ebenso wie der Methylester. β -Methylzimsäure reagiert erst bei 240-stdg. Kochen mit NH_2OH unter B. von β -Methyl- β -phenyl- β -aminopropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Weißes, krystallinisches Pulver aus A. F. 225° unter Zers. — 4,4-Methylphenylidihydrouracil, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (III.). Aus vorstehender Aminosäure und Kaliumcyanat. Farblose Krystalle aus A. F. 240—241°, unl. in W. u.

Alkalien. Die entsprechende Ureidosäure konnte hier nicht erhalten werden, sondern spaltet sofort W. ab. Äthyl- und Methyl ester der β -Methylzimtsäure reagieren in der Kälte nicht mit NH_2OH . Bei 10-stdg. Kochen liefern beide die vorher beschriebene Aminosäure.

α -Äthylzimtsäure reagiert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit NH_2OH nicht, wohl aber bei 10-stdg. Kochen unter B. der unten beschriebenen Aminosäure. α -Äthylzimtsäuremethylester liefert mit NH_2OH in der Kälte α -Äthyl- β -phenyl- β -hydroxylamino-propionsäurehydroxamoximhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHOH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NH OH})_2\text{OH}$. Farblose Krystalle aus A. F. 121° unter Zers., wl. in k. A. und k. W. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. In der Hitze liefert α -Äthylzimtsäuremethylester mit NH_2OH je nach den Bedingungen sehr verschiedene Prodd. Außer der unten beschriebenen Aminosäure und einem nicht aufgeklärten Prod. wurde einmal *Hydroxylamino-bis-(α -äthyl- β -phenylpropionsäure)-methylesterhydroxamsäure(?)*, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{:NOH})\text{OH}$, erhalten. Silberglänzende Blättchen aus A. F. 228° unter Zers., ll. in k. W. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. — α -Äthyl- β -phenyl- β -aminopropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, wird am bequemsten aus α -Äthylzimtsäuremethylester durch längeres Kochen mit NH_2OH erhalten. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 227° unter Zers. α -Äthylzimtsäureäthylester reagiert in der Kälte nicht mit NH_2OH . β -Äthylzimtsäure reagiert erst bei sehr langem Kochen, deren Methyl- und Äthylester in der Kälte nicht, der Äthylester auch bei 10-stdg. Kochen nicht mit NH_2OH . — β -Äthyl- β -phenyl- β -aminopropionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus β -Äthylzimtsäure oder deren Estern durch langes Kochen mit NH_2OH . Weißes Pulver aus A. F. 217° unter Zers., zll. in k. A. und in k. W. Krystallisiert aus W. in schönen Nadeln mit $1\frac{1}{4}$ oder $1\frac{1}{2}$ Mol. W., die bei 95° sintern, dann wieder fest werden und bei 217° unter Zers. schm. Einmal wurden Nadeln von der gleichen Zus. erhalten, die bei 92–94° klar schm., bei 110° aufschäumten, bei 120° wieder erstarrten und schließlich bei 217° unter Zers. schm. — Cu-Salz, $2\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}, \text{H}_2\text{O}$. — *4,4-Äthylphenyldihydrouracil*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.). Aus vorstehender Aminosäure und Kaliumcyanat. Weißes Krystallpulver aus A. F. 220–221°, unl. in Ammoniak. Die entsprechende Ureidosäure konnte nicht erhalten werden, sondern spaltet sofort W. ab.



α -Phenylzimtsäure reagiert erst nach 10-stdg. Kochen mit NH_2OH unter B. der unten beschriebenen Aminosäure neben Stilben. α -Phenylzimtsäuremethylester reagiert in der Kälte nicht mit NH_2OH . Bei längerem Kochen entsteht α,β -Diphenyl- β -aminopropionsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. Nadeln aus Methylalkohol. F. 225° unter Zers. — Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}, \text{HCl}$. Weiße Krystalle. F. 228°, ll. in W., wl. in Salzsäure. — α,β -Diphenyl- β -ureidopropionsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. Aus vorstehender Aminosäure und Kaliumcyanat. Weiße Krystalle aus W. F. 141°, wl. in k. W. u. A. Liefert beim Erhitzen über den F. *4,5-Diphenyldihydrouracil*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (V.).

Weißes, krystallinisches Pulver aus A. F. 268°, wl. in k. A., unl. in k. W., SS. und Alkalien. α, β -Diphenyl- β -aminopropionsäure lieferte bei der Einw. von salpetriger S. nicht die erwartete Diphenyloxypropionsäure, $C_{18}H_{14}O_3$, sondern eine Säure $C_{16}H_{12}O_3$ vom F. 173°, die aber nicht mit α -Phenylzimentsäure identisch war. Weißes, krystallinisches Pulver aus W. + A. Möglicherweise liegt eine α -Phenylisozimentsäure vor. β -Phenylzimentsäure reagiert selbst bei 240-stdg. Kochen nur in geringem Maße mit NH_2OH unter Bildung der unten beschriebenen Aminosäure. β -Phenylzimentsäuremethylester reagiert in der Kälte nicht mit NH_2OH . Beim Kochen entstehen folgende beiden Verbb. nebeneinander. — β, β -Diphenyl- β -aminopropionsäure, $C_{18}H_{16}O_3N = (C_6H_5)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Derbe, fast farblose Krystalle aus A. + W. F. 208° unter Zers. — *p*-Diphenylisoxazolidon, $C_{15}H_{13}O_2N$ (VI.). Lange Nadeln aus A. F. 199—199,5°, l. in Natronlauge, unl. in Sodalsg. und in verd. SS.

α -Benzoylaminozimentsäure (Benzalhippursäure) liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit NH_2OH β -Hydroxylamino- α -benzoylaminohydrozimentsäure, $C_{16}H_{16}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(NHOH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Weiße, prismatische Nadeln aus Methylalkohol. F. 195° unter Zers., ll. in Ammoniak und in verd. Salzsäure. Ließ sich durch längeres Kochen mit NH_2OH nicht zur entsprechenden β -Aminosäure reduzieren. α -Benzoylaminozimentsäureäthylester liefert mit NH_2OH in der Kälte α -Benzoylamino- β -hydroxylaminohydrozinthydroxamsäure, $C_{16}H_{17}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NHOH) \cdot CH(NHCO \cdot C_6H_5) \cdot C(:NOH)OH$. Weiße Nadeln. F. 123° unter Zers. Wurde nicht ganz rein erhalten, wl. in k. W., ll. in Alkalien und SS. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Liefert beim kurzen Aufkochen mit W. α -Benzoylamino- β -aminohydrozimentsäure, $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Weißes, krystallinisches Pulver. F. 193° unter Zers. nach vorübergehender Sinterung. Entsteht auch direkt aus Benzalhippursäureester beim Kochen mit NH_2OH . — α -Benzoylamino- β -ureido- β -phenylpropionsäure, $C_{17}H_{17}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Aus vorstehender Aminosäure und Kaliumcyanat. Krystalle aus W. F. 205°.

III. Analoge Zimtsäuren. (Bearbeitet von August Stirnus.) Furfuracrylsäure reagiert erst nach sehr langem Kochen mit NH_2OH . Die B. der entsprechenden Aminosäure (s. unten) konnte auch nach ununterbrochenem 288-stdg. Kochen nicht nachgewiesen werden. Hier konnte jedoch neben großen Mengen unveränderter S. in geringer Menge Acetylfulranoxim (Oxim des Methyl- α -furylketons), $C_6H_7O_2N = C_4H_5O \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, isoliert werden. Fast farblose Nadeln aus W. F. 102,5°, wl. in A. Furfuracrylsäureäthylester reagiert in der Kälte nicht mit NH_2OH , liefert aber beim Kochen das aus dem Methylester schon in der Kälte entstehende β -Hydroxylamino- β -furfurylpropionsäurehydroxaminhydrat, $C_7H_{13}O_5N_2 = C_4H_5O \cdot CH(NHOH) \cdot CH_2 \cdot C(NHOH)_2OH$. Weiße Krystalle aus absol. A. F. 109°, zll. in W. Liefert beim Erhitzen mit W. β -Amino- β -furfurylpropionsäure, $C_7H_9O_3N = C_4H_5O \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Farbloses, krystallinisches Pulver aus verd. A. F. 205° unter Zers., wl. in W. und A. — β -Benzoylamino- β -furfurylpropionsäure, $C_4H_{13}O_4N = C_4H_5O \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Farblose Krystalle aus Methylalkohol. F. 180°, wl. in k. A., unl. in W. — β -Ureido- β -furfurylpropionsäure, $C_8H_{10}O_4N_2 = C_4H_5O \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus der Aminosäure und Kaliumcyanat. Gelbliche Krystalle aus W. F. 175°, wl. in k. W. und A. Liefert beim Erhitzen über den F. 4- α -Furfuryldihydrouacil, $C_8H_8O_3N_2$ (VII.). Farbloses, krystallinisches Pulver aus absol. A. F. 210°, unl. in Alkalien, wl. in W. und A.

Die aus Atropasäure und NH_2OH entstehende S., die in der ersten vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4315; C. 1904. I. 449) als α -Amino- α -phenylpropionsäure angesehen wurde, hat sich als α -Phenyl- β -aminopropionsäure

(β - 1^{11} -Aminohydratropasäure), $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, erwiesen, u. liefert dementsprechend mit salpetriger S. nicht *Atrolactinsäure*, sondern *Tropasäure*. Die aus β -Bromhydratropasäure mit Ammoniak entstehende, von FITTIG u. WURSTER, sowie von MERLING als β - 1^{11} -Aminohydratropasäure beschriebene Verb. ist das *Amid der Tropasäure* (α -Phenyl- β -oxypropionamid), $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CONH}_2$. Die α -Phenyl- β -aminopropionsäure entsteht aus Atropasäure schon bei 1-stdg. Kochen mit NH_2OH .

Phenylisocrotonsäure liefert mit NH_2OH auch bei langem Kochen kein Additionsprod. Das früher (l. c.) als γ -Phenylamino-*n*-buttersäure bezeichnete Reaktionsprod. ist das *Hydroxylaminsalz der Phenylisocrotonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$. Blättchen aus A. F. 107—108°, zll. in W.

IV. Andere ungesättigte Verbindungen. (Mitbearbeitet von Otto Unverdorben.) Styrol, Stilben, ω -Bromstyrol, ω -Chlorstyrol, Allylalkohol, Amylen u. andere ungesättigte Verbb. reagieren nicht mit Hydroxylamin. Dagegen addiert α -Nitrostyrol, das nach einer Modifikation der ERDMANNschen Methode leichter in größerer Menge dargestellt werden kann, schon in der Kälte 1 Mol. NH_2OH zu α -Nitro- β -phenyl- β -hydroxylaminoäthan, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$. Farblose Krystalle aus A. F. 99—100°, wl. in W., ll. in verd. Natronlauge und verd. Salzsäure. Reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte. Zimtsäureanhydrid, Zimtsäureamid und Zimthydroxamsäure liefern bei kurzem Kochen mit NH_2OH das schon bekannte β -Hydroxylaminohydrozimsäurehydroxamoxyhydrat und bei längerem Kochen β -Aminohydrozimsäure. — *Zimtsäurenitril*, das am bequemsten aus Zimtaldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt wird (Kp. 254—255°), liefert mit NH_2OH in der Kälte *Zimtamidoxim*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NOH}$. Weiße Krystalle aus verd. Methylalkohol oder W. F. 93°. Zimtaldehyd liefert auch nach 20-stdg. Kochen mit NH_2OH nur Zimtaldoxim. Erst bei 200-stdg. Kochen entsteht daneben eine stickstoffreichere Verb. vom F. 205—206°, die noch nicht näher untersucht ist.

V. Über eine neue Darstellungsmethode für Phenylmethylketone. Um die bei einigen substituierten Zimtsäuren beobachtete B. des betreffenden Methylarylketoxims auf ihre allgemeine Verwendbarkeit zu prüfen, wurde die Einw. von NH_2OH auf gewöhnliche *Zimtsäure* nochmals untersucht. In der Tat entstanden schon bei 10-stdg. Kochen mit 2 Mol. NH_2OH neben ca. 21% β -Aminohydrozimsäure 26% *Acetophenonoxim*. Auch aus Zimtsäureester entstand bei gleicher Behandlung dasselbe Oxim, jedoch in geringerer Menge. Man kann also anscheinend allgemein aus den SS. der Zimtsäurereihe durch Kochen mit NH_2OH die Oxime der betreffenden Methylarylketone gewinnen. (LIEBIGS Ann. 389. 1 bis 120. 2/5. [2/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Bodroux und F. Taboury, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf einige sekundäre hydroaromatische Alkohole*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. II. 1033; 1912. I. 1215.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Ggw. von 1% AlBr_3 auf Cyclohexanol entsteht neben den l. c. erwähnten Prodd. eine geringe Menge von *Tetrabromcyclohexyläther*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$, weiße, anisartig riechende Prismen aus A., flüchtig mit Wasserdämpfen, F. 110°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 393—98. 20/4.) DÜSTERBEHN.

K. Charitschkow, *Über die natürliche analytische Klassifikation der Metalle auf Grund der Eigenschaften ihrer naphthensauren Salze und ihrer Reaktionen in nichtwässerigen Lösungen*. Der Vortrag enthält allgemeine Betrachtungen über die Rkk. der Naphthensäuren mit anorganischen Salzen (vgl. C. 1911. II. 871 und

frühere Veröffentlichungen). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 348—54. 20/3. II. MENDELEJEV-Kongreß. 28/12. 1911.) FRÖHLICH.

F. W. Semmler und Erwin Mayer, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Pseudocedrol, ein physikalisch Isomeres des Cedrols. II. Notizen über einige Sesquiterpenalkohole. III. Tetrahydrocaryophyllen.)* I. Bei der systematischen Fraktionierung von *Cedernholzöl* wurde eine Fraktion, Kp_9 147—152°, D_{20} 0,9964, $\alpha_D^{20} = +21,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,5131^\circ$, erhalten, die aus einem tertiären A., dem *Pseudocedrol*, $C_{15}H_{26}O$, bestand; zähes, schwach grünlich gefärbtes, fast geruchloses Öl, aus dem sich keine festen Bestandteile abscheiden ließen. Beim Erhitzen des *Pseudocedrols* mit Zn-Staub im Rohr auf 225—235° 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. entsteht ein Gemenge von *Dihydrocedren*, $C_{15}H_{26}$, und *Cedren*, $C_{15}H_{24}$, das durch Einleiten von Ozon in eine Chlf.-Lsg. von Cedren befreit wurde. Nach dem Zersetzen des Ozonids wurde das *Dihydrocedren*, $C_{15}H_{26}$, als leicht bewegliche, fast geruchlose Fl. erhalten. Kp_{10} 109—112°, D_{20} 0,907; $\alpha_D = +37^\circ$, $n_D = 1,4882$; beständig gegen Br und $KMnO_4$; außerdem wurde eine Fraktion, Kp_{10} 135—170°, erhalten. Zum Vergleich wurde Cedren (Kp_{10} 119°, $\alpha_D = -59^\circ$, D_{20} 0,9325) mit Pt u. H 1 Tag reduziert. Das hierbei entstandene *Dihydrocedren*, $C_{15}H_{26}$, zeigte Kp_{10} 122—123°; D_{20} 0,9204; $\alpha_D^{20} = +2^\circ$; $n_D^{20} = 1,4929$. Farblose, leicht bewegliche Fl. von sehr schwachem Geruch; beständig gegen Br und $KMnO_4$. Jedenfalls ist das mit Pt und H entstandene *Dihydrocedren* reiner. Die tertiäre Alkoholnatur des *Pseudocedrols* geht daraus hervor, daß mit 100%iger Ameisensäure erhitzt Cedren erhalten wurde, das als Cedrenketosäure und Cedrenicarsäure identifiziert wurde (vgl. S. 1377). Aus den Verss. geht hervor, daß im Cedernholzöl sich außer dem festen Cedrol, $C_{15}H_{26}O$, und dem primären A. Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$, noch ein dritter A., *Pseudocedrol*, $C_{15}H_{26}O$, vorfindet, der mit Cedrol chemisch identisch u. physikalisch isomer ist.

II. *Guajol*, $C_{15}H_{26}O$; D_{20} 0,9714; $n_D^{20} = 1,5100$; bicyclisches System. — *Ledumcampher*; D_{20} 0,9814; $n_D^{20} = 1,5072$; bicyclisch. — *Eudesmol*; D_{20} 0,9884; $n_D^{20} = 1,5164$; bicyclisch. — *Festes Cedrol*; D_{20} 1,0056; $n_D^{20} = 1,5139$; tricyclisch. — *Patschulialkohol*; D_{20} 1,0284; $n_D^{20} = 1,5245$; tricyclisch. — *Caryophyllenhydrat*; D_{20} 1,0016; $n_D^{20} = 1,5155$; tricyclisch. — *Glycerin des Guajols*, $C_{15}H_{28}O_3$. Darst. durch Schütteln von Guajol (Kp_9 147—149°, F. 91°) in wss. Aceton gel. mit $KMnO_4$. Dieses in der Sesquiterpenreihe neue Glycerin bildete farblose Blättchen, F. 210 bis 211°, und eignet sich zur Charakterisierung des Guajols. — Guajol wurde in Eg. ozonisiert u. das *Ozonid* zerast. Die indifferenten Prodd. lieferten ein *Oxyd* (?), $C_{14}H_{20}O_3$; Kp_7 138—144°; D_{20} 0,9972; $\alpha_D^{20} = +96^\circ$; $n_D = 1,5276$; hellgelbe, schwach cedernartig riechende, leicht bewegliche Fl., u. ein *Ketolacton* (?), $C_{15}H_{24}O_3$, Kp_8 200—208°; D_{20} 1,067; $\alpha_D^{20} = 1,5005$; zähes, grünliches Öl.

Ein neuer bicyclischer *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{26}O$, wurde aus dem Nachlauf von *Nelkenstielöl* ermittelt; Kp_8 136—138° (nur geringe Mengen); D_{20} 0,9623; $\alpha_D^{20} = -29^\circ$; Kp_8 138—148°; D_{20} 0,9681; $\alpha_D = -17^\circ$; $n_D = 1,5010$. — *Chlorid*, $C_{15}H_{25}\cdot Cl$; Kp_{12} 147—155°; D_{20} 0,990. Daraus durch Einw. von alkoh. KOH bei 50—60° mehrere Tage ein *KW-stoff*; Kp_{10} 123—126°; D_{20} 0,9273; $\alpha_D^{20} = -23^\circ$; $n_D^{20} = 1,5024$; leicht bewegliches Öl von angenehmem Geruch.

III. Sowohl aus natürlichem *Caryophyllen*, als aus regeneriertem wurde durch Reduktion mit Pt und H dasselbe *Tetrahydrocaryophyllen*, $C_{15}H_{28}$, erhalten; Kp_{12} 122—123°; D_{20} 0,8712; $n_D = 1,4700$; $\alpha_D = +3^\circ$; farbloses, leicht bewegliches, fast geruchloses Öl; beständig gegen Br und $KMnO_4$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1384—94. 11/5. [18/4.] Breslau. Lab. d. Techn. Hochsch.) ALEFELD.

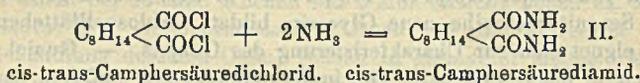
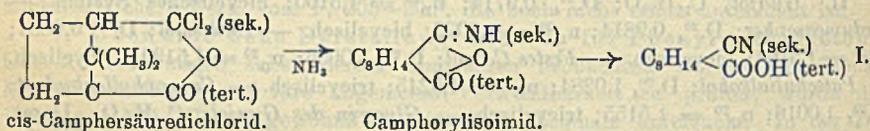
J. Brecht, *Über cis-trans-Camphersäurediamid, Chlorcamphernitrilsäure und Camphersäuredinitril. I. Über die Einwirkung von Ammoniak auf die stereoisomeren*

Camphersäuredichloride. Bildung von Campher-sek.-tert.-nitrilsäure und cis-trans-Camphersäurediamid. (Mitbearbeitet von S. Linck und M. de Souza.) Bei der Einw. von NH_3 auf Camphersäurechlorid nach MOITESSIER (LIEBIGS Ann. 120. 253) wird als zäher Sirup ein Gemisch von *Campher-sek.-tert.-nitrilsäure*, F. 152° (α -*Camphernitrilsäure*) (I), u. *cis-trans-Camphersäurediamid* (II), F. 132°, mit 1 Mol. H_2O ; F. 160° in wasserfreiem Zustand, erhalten. Dieses Diamid ist verschieden von dem von WINZER (LIEBIGS Ann. 257. 307) dargestellten *cis-Camphersäurediamid*, F. 197—199° (III).

Aus dem WINZERSchen Diamid entstand beim Behandeln mit N_2O_5 *cis-Camphersäure*, F. 187°, wie Vf. gemeinsam mit René Hendriksz feststellte, während aus dem *cis-trans-Diamid* die *cis-trans-Camphersäure*, F. 170—172°, erhalten wurde. *Cis-trans-Camphersäure* wurde über das Säurechlorid durch NH_3 in das entsprechende Diamid verwandelt. Dabei entsteht keine Camphernitrilsäure, ein Beweis, daß letztere ihre Entstehung der Einw. von NH_3 auf *cis-Camphersäuredichlorid* verdankt. Aus *cis-Camphersäuredichlorid* wurde nicht das WINZERSche *cis-Camphersäurediamid*, F. 197 bis 199°, erhalten, sondern nur Camphernitrilsäure neben kleinen Mengen indifferenten Produkte.

Da von den beiden möglichen Nitrilsäuren ausschließlich nur die α -Säure entsteht, so berechtigt dies zu der Schlußfolgerung, daß das *cis-Camphersäuredichlorid* unsymmetrisch gebaut ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen den stereoisomeren Diamiden zeigt sich in ihrem Verhalten gegen Br und KOH bei der HOFMANNschen Rk. Während aus dem WINZERSchen Diamid, III. $\text{C}_9\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$, ein Harnstoff entsteht, liefert das *cis-trans-Diamid* hierbei eine zersetzliche *bromhaltige Verb.*, Krystalle, F. 158—159°. Bei der trocknen Dest. und auch beim Kochen mit alkoh. KOH gehen beide Diamide in *Camphersäureimid*, F. 247—248°, über.

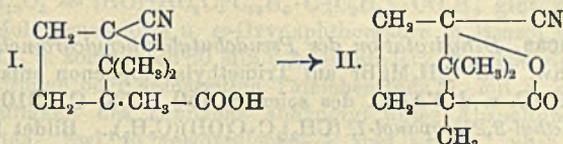


Experimenteller Teil. Camphersäurechlorid, Kp._{15} 140—141°, wurde unter Turbinieren bei 0° in wss. NH_3 -Lsg. eingetropt und der NH_3 -Überschuß im Vakuum entfernt. Zur Trennung der Nitrilsäure von dem Diamid wurde die Nitrilsäure mit verd. HCl ausgefällt und mit Ä. aufgenommen und aus Essigester oder W. umkrystallisiert. Darauf wurde neutralisiert, eingedampft und mit Aceton das Diamid extrahiert; aus W. große, glänzende Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° allmählich entweicht. Die daraus gewonnene *cis-trans-Camphersäure* bildete bei längerem Stehen quadratische Oktaeder, F. 170—171°. Zum Vergleich wurde *cis-trans-Camphersäure*, die frei von *cis-Verb.* war, in das Diamid übergeführt, F. 131—132°.

II. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcamphersäurechlorid. Bildung von Chlorcampher-sek.-tert.-nitrilsäure und Camphanonitril.* (Mitbearbeitet von Aug. Aman.) Die Umsetzung von Chlorcamphersäurechlorid mit NH_3 lieferte ausschließlich *Chlorcamphernitrilsäure* und kein Diamid. Daher ist dieses Chlorid ganz oder größtenteils eine *cis-Verb.* Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß beim Behandeln des Chlorids mit h. W. über 90% Chlorcamphersäureanhydrid entsteht.

Vf. gingen bei der MARSHSchen Methode zur Darst. von Chlorcamphersäurechlorid (C. 90. I. 219) vom Camphersäureanhydrid aus, das mit PCl_5 16–20 Stdn. auf 140° von außen erhitzt wurde. Das Chlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$, zeigte Kp._{12} $148\text{--}149^\circ$; $E. = +26^\circ$. Bei der Umsetzung des Chlorids mit NH_3 bei 0° wurde die *Chlorcampher-sek.-tert.-nitrilsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$, in flachen Säulen aus Bzl. erhalten, F. über 250° (unter Zers.); ll. in A., Ä., Chlf., Essigester, l. in Bzl., swl. in niedrig sd. Lg. Nebenbei wurden geringe Mengen Camphenitrils gefunden.

Läßt man eine Na-Sodalag. von *Chlorcamphenitrilsäure* I. längere Zeit stehen, so scheidet sich *Camphanonitril* II. ab:



Durch schwaches Erwärmen wird die Rk. beschleunigt. Das Nitril ist ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton und h. W.; l. in Lg. (Kp. $40\text{--}50^\circ$), aus letzterem umkrystallisiert, F. $139,5\text{--}141^\circ$ (korr.). Das Nitril liefert beim Erwärmen mit Kalilauge 2 Stdn. auf 100° *Camphonensäure* unter B. von HCN , andererseits entsteht *Camphersäureamid*, F. 208° . Durch den Nachweis der HCN als Berliner Blau läßt sich feststellen, ob ein Camphersäurechlorid, das aus Camphersäure und PCl_5 dargestellt wurde Chlorcamphersäurechlorid enthält oder nicht.

III. *Über Camphodinitril (Camphersäurenitril)*. (Mitbearbeitet von M. de Souza.) Diese Verb. läßt sich aus der Campher-sek.-tert.-nitrilsäure, F. 152° , durch Einw. von PCl_5 in Lg. und Eintropfen in NH_3 bei 0° über das *Campher-sek.-tert.-nitrilsäureamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, Nadeln, F. 130° , herstellen. Aus dem Nitrilsäureamid wird leicht durch PCl_5 H_2O abgespalten beim Erwärmen auf 100° . Das *Camphodinitril*, C_8H_{14} $\begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$, bildet aus h. W. Krystalle, F. 160° ; $E. = 159\text{--}158^\circ$, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1419–29. 11/5. [25/3.] Aachen. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

R. Ditmar, *Die Kautschukchemie in den Jahren 1910 und 1911*. Bericht über Fortschritte. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 41–45. Januar. 88 bis 97. Febr.) HENLE.

F. Ahrens, *Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloiden Natur des Kautschuks*. Gegenüber der Auffassung von SPENCE daß das sogenannte Leimigwerden des Rohgummis und das Dünflüssigwerden von Kautschuk-Benzollsgg. auf eine Erhöhung des Dispersitätsgrades des Kolloidgebildes durch Lichtenergie zurückzuführen seien, hält Vf. die früher (Chem.-Ztg. 34. 266; C. 1910. I. 1562) vertretene Anschauung aufrecht, daß diese Erscheinungen als Oxydationsvorgänge aufgefaßt werden müßten.

Wie bei der Zerstörung, so spielt nach Ansicht des Vf. auch bei der Erhaltung des Kautschukolloidgebildes der Sauerstoff eine große Rolle. Vf. nimmt an, daß die mkr. Kautschukkügelchen im Latex beim Herausfließen aus der Zapfstelle begierig Sauerstoff aus der Luft aufnehmen u. mit Bestandteilen des Serums eine sauerstoffhaltige Schutzhülle bilden. Wird die B. der Schutzhülle, z. B. durch Zusatz von H_2SO_4 , verhindert, so erhält man nach der Koagulierung einen minderwertigen, stark klebrigen Kautschuk. Wird im fertig gebildeten Kolloid die Schutzhülle durch mechanische oder chemische Mittel zerstört, so kann, da kein Serum mehr vorhanden, die B. einer neuen Hülle nicht stattfinden. Die verletzte

Stelle nimmt nun Sauerstoff aus der Luft auf und verflüssigt sich. Diese Verflüssigung schreitet dann durch Autokatalyse bis zur allgemeinen Zerstörung fort. Für die Ggw. solcher Schutzhüllen sprechen die Netzstruktur des nicht gekneteten Kautschuks, sowie der Umstand, daß Rohkautschuk immer einige Prozente Sauerstoff enthält. Das vom Vf. früher (l. c.) beobachtete verschiedenartige Verhalten von Kautschuk bei der Behandlung mit Benzol und mit Amylacetat ist darauf zurückzuführen, daß Amylacetat im Gegensatz zum Bzl. auch die sauerstoffhaltige Schutzhülle löst u. darum nicht nur Quellungen, sondern dünnflüssige filtrierbare Lsgg. bildet. (Chem.-Ztg. 36. 505—6. 4/5.)

ALEXANDER.

Ramart-Lucas, *Dehydration des Pseudobutyldiphenylcarbinols* (vgl. S. 1443). Der bei der Einw. von C_6H_5MgBr auf Trimethylacetophenon entstehende tertiäre Alkohol, $C_{17}H_{20}O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1058; C. 1910. II. 77) ist das *Diphenyl-1,1-dimethyl-2,2-propanol-1*, $(CH_3)_2C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Bildet kein Phenylurthan, kein Benzoat oder Acetat, sondern verliert beim Vers. zur Darst. dieser Verb. W. Thionylchlorid reagiert mit dem Carbinol normal unter B. des Chlorids, $C_{17}H_{19}Cl$, Krystalle, F. 72—73°, ohne daß eine molekulare Umlagerung erfolgt. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck verliert das Carbinol ebenfalls W. unter gleichzeitiger geringer Spaltung in Trimethylmethan und Benzophenon. Die Wasserabspaltung tritt noch leichter und quantitativer bei der Behandlung mit dem Gemisch von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid (S. 1443) ein; hierbei scheidet sich in geringer Menge ein isomeres Chlorid, $C_{17}H_{19}Cl$, vom F. 109° ab. Bei der Oxydation mittels CrO_3 liefert das Carbinol CO_2 , Acetophenon und Benzophenon, während der KW-stoff $C_{17}H_{18}$ das Dehydrationsprod. des Carbinols, bei der gleichen Behandlung CO_2 , Acetophenon, Benzophenon und eine Säure $C_{17}H_{18}O_2$, Nadeln, F. 173°, l. in Ä., Lg. und A., swl. in h. W., bildet.

Die B. von Benzophenon bei der Oxydation des KW-stoffes erklärt sich leicht, wenn man in dem KW-stoff einen Trimethylenring annimmt und ihm die Konstitution eines *Dimethyl-1,1-diphenyl-2,2-trimethylens*, $(CH_3)_2C \cdot \overline{CH_2} \cdot C(C_6H_5)_2$, zuerteilt. Um die B. von Acetophenon bei der Oxydation des KW-stoffes zu erklären, muß man dagegen annehmen, daß in dem Diphenyl-1,1-dimethyl-2,2-propanol-1 eine geringe Menge eines Isomeren enthalten ist, welches nicht mehr die Gruppe $(C_6H_5)_2C-$, sondern die Gruppe $CH_3 \cdot C(C_6H_5)-$ enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1088—90. [22/4.*])

DÜSTERBEHN.

Zofja Zaleska-Mazurkiewicz und **A. Bistrzycki**, *Synthese des 9,9-Diphenyl-1,4-naphthochinomethans (p-Naphthofuchsons) und verwandter Verbindungen*. Für die Darst. des Diphenyl-p-naphthochinomethans läßt sich die Kondensation von Benzilsäure mit α -Naphthol nicht verwerten, da hierbei keine Diphenyl-p-oxy-naphthyllessigsäure, sondern das Lacton der isomeren o-Oxysäure entsteht (GEIPERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 671; C. 1904. I. 952). Um den Benzilsäurerest in p-Stellung zum Naphtholhydroxyl zu dirigieren, führten die Vff. die Kondensation mit 1-Oxy-2-naphthoesäure durch; aus der entstandenen Dicarbonsäure wurde durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 Kohlenoxyd abgespalten u. die so erhaltene Carbinolcarbonsäure, $(C_6H_5)_2C(OH)C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2H$, entcarboxyliert, wobei an Stelle des zunächst erwarteten Oxycarbinols, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, sofort das entsprechende chinoiden Anhydrid, das *Naphthofuchson*, $(C_6H_5)_2C : C_{10}H_6 : O$, erhalten wurde. Dieses Analogon des p-Fuchsons läßt sich zu Diphenyloxynaphthylmethan reduzieren, ist dagegen überraschend beständig gegen h. wss. oder alkoh. KOH und wird von letzterer nur ganz allmählich gel., d. h. in Diphenyloxynaphthylcarbinol übergeführt, während die Addition von H_2O an das Diphenylbenzochinomethan schon beim

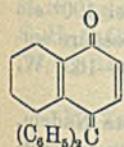
Aufkochen mit der äquimolekularen Menge wss.-alkoh. n. KOH erfolgt. Diese Abweichung im Verhalten beider Chinoide erklärt sich im Sinne der Ausführungen von WILLSTÄTTER u. PARNAS über Benzochinon u. α -Naphthochinon. — Ähnlich wie Benzilsäure läßt sich auch p_2 -Tolylsäure mit 1-Oxy-2-naphthoesäure kondensieren; das Reaktionsprod. ist analog der Phenylverb. in p_2 -Ditolynaphthochinonmethan überführbar. — Diphenylenglykolsäure ist mit Oxynaphthoesäure kondensierbar, doch ließ sich die entstandene Oxydicarbonsäure durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 nicht entcarboxylieren.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von 4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyldiphenyl-essigsäure, $C_{25}H_{18}O_6 = (HO)^4(HO_2C)^3C_{10}H_5 \cdot C^1(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$, gibt man zu einer sd. Lsg. von je 1 Mol. Benzilsäure u. α -Oxynaphthoesäure in Benzol allmählich 1 Mol. wasserfreies $SnCl_4$ u. kocht noch 30 Min.; Ausbeute 93% der Theorie. Fast farblose, mkr., rhombenförmige oder sechsseitige Täfelchen (aus A. mit h. W.), F. 237—238° (von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig) unter Abspaltung von CO_2 aus beiden Carboxylen. Swl. in gewöhnlichem A. und sd. Eg., noch schwerer in sd. Toluol, fast unl. in Chlf. und Ä. Na-Salz, aus der konz. Lsg. in Sodalsg. mit NaCl-Lsg.; mkr. Warzen. NH_4 -Salz, mit NH_4Cl -Lsg. in mkr. flachen Wetzsteinen aussalzbar. — 4-Oxy-3-carbomethoxy-1-naphthyldiphenyl-essigsäure, $C_{28}H_{20}O_6 = (HO)^4(CH_3O_2C)^3C_{10}H_5 \cdot C^1(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$, aus α -Oxynaphthoesäuremethylester u. Benzilsäure wie oben; farblose, mkr. Täfelchen (aus $CH_3OH + W.$), F. 229° unter Gasentw. nach starker Bräunung. NH_4 -Salz, aus der h. ammoniakal. Lsg. mit NH_4Cl , mkr. Nadeln. — Dimethylester, $C_{28}H_{18}(CO_2CH_3)_2OH$, aus der S. mit CH_3J u. methylalkoh. KOH bei 100° (5 Stdn.); farblose, mkr. Täfelchen (aus sd. CH_3OH mit W.), oder mkr. Prismen (aus Bzl.-Lg.), F. 211—212°, swl. in sd. CH_3OH , ll. in sd. Bzl.

Die Dicarbonsäure geht beim Verreiben mit k. konz. H_2SO_4 langsam mit violetter Farbe in Lsg.; Entw. von CO erfolgt langsam bei 50—60°, deutlich bei 80 bis 90°, Optimum 110°, Ende 150°; ein Teil wird anscheinend beim Erwärmen sulfuriert und damit der Entcarboxylierung entzogen. — Zur Darst. von 4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyldiphenylcarbinol, $C_{24}H_{18}O_4 = (HO)^4(HO_2C)^3C_{10}H_5 \cdot C^1(C_6H_5)_2OH$, erwärmt man die Oxycarboxynaphthyldiphenyl-essigsäure mit konz. H_2SO_4 2 1/2 bis 3 Stdn. auf 50—60°. Gelbliche, mkr., flache Prismen (aus Toluol), bräunt sich von ca. 135° ab, zers. sich gewöhnlich bei 196—198°. Wl. in sd. Bzl., Toluol u. Chlf., ll. in k. A. und Ä. NH_4 -Salz, mkr. Nadelchen aus der w. ammoniakal. Lsg. mit NH_4Cl . — Durch Kochen der Carbinolcarbonsäure mit Zinkstaub u. 95%ig. Essigsäure erhält man 4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyldiphenylmethan, $C_{24}H_{18}O_3 = (HO)^4(HO_2C)^3C_{10}H_5 \cdot C^1H(C_6H_5)_2$; farblose, mkr. Täfelchen (aus Bzl.); zers. sich bei 207° unter Gasentw. und schwacher Gelbfärbung; swl. in Bzl., zwl. in sd. A. Wl. in k. konz. H_2SO_4 mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen gelblichgrün. — 4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyldiphenylcarbinol gibt beim Erhitzen H_2O u. CO_2 ab, der Rückstand ist jedoch nicht kristallisierbar.

9,9-Diphenyl-1,4-naphthochinonmethan (*p*-Naphthofuchson), $C_{28}H_{18}O$ (Formel nebenstehend), entsteht durch 1-stdg. Erhitzen des Carbinols mit etwas mehr als 2 Mol. 1/2-n. KOH auf 140—145° im Rohr (Ausbeute 78%) bequemer durch ca. 7-stdg. Kochen mit n. KOH (Ausbeute 72%); gelbe Körnchen, u. Mk. tiefgelbe Nadeln, F. 179°. Zwl. in sd. absol. A., noch schwerer in Ä., zll. in Bzl., ll. in Chlf., tief violett in konz. H_2SO_4 . — 4-Oxy-1-naphthyldiphenylmethan, $C_{25}H_{18}O = (HO)^4C_{10}H_5 \cdot C^1H(C_6H_5)_2$, entsteht durch Kochen einer Lsg. des Naphthofuchsons in 95%ig. Essigsäure mit Zinkstaub bis zur Entfärbung. Farblose, mkr. Prismen (aus Bzl.-Lg.), F. 172°, gelblichgrün l. in w. konz. H_2SO_4 . Identisch mit dem aus Benzhydrol u. α -Naphthol mit $SnCl_4$ oder $ZnCl_2$ entstehenden Prod.

4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl-4',4''-ditolylessigsäure, $C_{27}H_{22}O_6 = (HO)^4(HO_2C)^3$



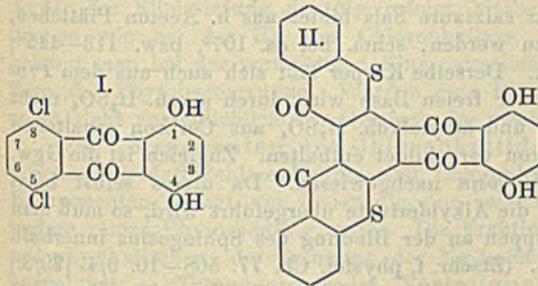
$C_{10}H_5 \cdot C[C_6H_4(CH_3)^{4,4'}]_2 \cdot CO_2H$, aus α -Oxynaphthoesäure und Tolilsäure wie oben; Ausbeute fast theoretisch. Farblose, mkr., rhombenförmige Täfelchen mit 1 Mol. A. (aus A. mit etwas W.), färbt sich von 205° ab bräunlich; F. 216° unter Gasentw. Zll. in Eg., wl. in absol. A., swl. in sd. Toluol; in $NaHCO_3$ -Lsg. erst beim Erwärmen l. Na-Salz, feinkörniges Pulver, durch $NaCl$ aussalzbar. — Durch 6-stdg. Erhitzen mit CH_3J u. methylalkoh. KOH im Rohr auf 100° entsteht der *Dimethyl ester*, $C_{28}H_{19}(CO_2CH_3)_2OH$; farblose, mkr., rhombenförmige Täfelchen (aus CH_3OH), F. 233° unter Zers.; ll. in sd. Bzl., swl. in CH_3OH ; unl. in verd. Alkalilaugen. — Die ditolylierte Carbonsäure entwickelt mit konz. H_2SO_4 schon bei Zimmertemp. deutlich CO . — *4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl-4',4''-ditolylcarbinol*, $C_{28}H_{22}O_4 = (HO)^4(HO_2C)^2C_{10}H_5 \cdot C[C_6H_4(CH_3)^{4,4''}]_2 \cdot OH$, aus Oxycarboxynaphthyliditolylessigsäure mit konz. H_2SO_4 bei $50-55^\circ$ ($2\frac{1}{2}$ Stdn.); fast farblose, mkr. Nadeln mit $1H_2O$ (aus Aceton + W.), F. 116° unter Zers. nach vorheriger Braunfärbung, ll. in k. Aceton und Ä., zll. in sd. Bzl. — *9,9-Di-p-tolyl-1,4-naphthochinomethan [(b,p)-Dimethyl-p-naphthofuchson]*, $C_{28}H_{20}O = O^4 : C_{10}H_5 : C[C_6H_4(CH_3)_2]_2$, aus vorstehender Oxycarbinolcarbonsäure mit 2 Mol. $\frac{1}{2}$ -n. KOH bei $135-145^\circ$ im Rohr ($1\frac{1}{2}$ Stdn.); braunorange Aggregate (aus Aceton + W.), u. Mk. tiefgelbe, flache Nadeln, F. 165° ; mäßig l. in sd. A., zwl. in sd. Aceton, ll. in Chlf., grünstichig orangegelb in Ä.; wie die entsprechende Phenylverb. (s. o.) auffallend beständig gegen sd. wss.-alkoh. KOH . Die verd. Lsg. in konz. H_2SO_4 ist bräunlichrot.

Zur Darst. von *Diphenylenglykolsäure* (vgl. BISTRZYCKI, v. WEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2497; C. 1910. II. 1298) kocht man 10 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit 90 ccm 10% ig. $NaOH$, filtriert, versetzt noch h. mit 200 bis 300 ccm W. und übersättigt mit konz. HCl ; fast farblose Blättchen (aus W.) mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , das bei 80° entweicht. — *4-Oxy-3-carboxy-1-naphthylidiphenylessigsäure*, $C_{28}H_{18}O_6 = (HO)^4(HO_2C)^2C_{10}H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$, aus 1 Mol. Diphenylenglykolsäure u. 1 Mol. α -Oxynaphthoesäure mit $1\frac{1}{4}$ Mol. $SnCl_4$ in sd. Bzl. ($\frac{1}{2}$ Stde.); man extrahiert das Reaktionsgemisch mit 5% ig. k. Sodalsg. Krystalle (aus A. + W.), färbt sich von ca. 170° ab rot, dann wieder weiß, F. ca. 221° (von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig) unter Gasentw.; wl. in sd. absol. A. u. Aceton, swl. in Toluol. Die tiefgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt erst bei hoher Temp. schwache Gasentw. Das Na- und NH_4 -Salz sind durch $NaCl$, bezw. NH_4Cl aussalzbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1429–40. 11/5. [18/4.] Freiburg; Schweiz. I. Chem. Lab. d. UNIV.) HÖHN.

M. Frey, *Über Dichlorchinizarine*. Während nach dem D.R.P. der Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING Nr. 172105; C. 1906. II. 478 nur solche Chlorphthalsäuren mit Hydrochinon Chinizarine geben, welche nicht mehr als ein Chloratom in o-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, hat Vf. in vorliegender Arbeit eine Kondensation zum 5,8-Dichlorchinizarin (I.) dadurch erzielt, daß er den Prozeß in zwei Abschnitte teilte. In dem ersten wird durch Zusammenschmelzen von kristallisierter Borsäure, 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und Hydrochinon bei 190° ein Zwischenstadium hergestellt, in dem offenbar Dichlor-[dioxylbenzoyl]-benzoesäure entsteht, und aus dieser wird durch Erhitzen mit 94% ig. H_2SO_4 auf $160-165^\circ$ W. abgespalten unter B. von I.

Experimentelles. *5,8-Dichlorchinizarin*, $C_{14}H_8O_4Cl_2$ (I.), braunrote Nadeln, aus Eg., F. 266° ; zl. in den höher sd. organ. Lösungsmitteln beim Kochen mit rotbrauner, in Alkalien mit blauer Farbe; die rotviolette Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt Absorptionsstreifen bei D und nahe E; oxydische Beizen werden so gut wie nicht angeführt. — *5,8-Dichlordiacetylchinizarin*, $C_{18}H_{10}O_6Cl_2$, gelbe Nadelchen, aus A., F. 170° . — *5-Phenoxy-8-chlorchinizarin*, $C_{20}H_{11}O_5Cl$, B. aus 1 Tl. 5,8-Dichlorchinizarinkalium u. 15 Tln. Phenolkalium bei 180° ; hellrote Nadelchen, aus Essig-

äther und A., F. 243°; l. in Alkalien mit blauer Farbe; färbt die gewöhnlichen Beizen nicht. Der Ersatz des zweiten Cl-Atoms durch die Phenoxygruppe konnte nicht beobachtet werden, dagegen ließ es sich durch Erhitzen mit 1,5 Tln. p-Toluidin, 0,8 Tln. Kaliumacetat und 0,05 Tln. Kupferacetat bei 150° durch den Toluidinrest ersetzen unter B. von 5-Phenoxy-8-p-toluidochinizarin, $C_{27}H_{19}O_5N$; braune Nadelchen, aus Bzl. + Lg., F. 278°; wl. in Ä., sl. in hochsd. Lösungsmitteln; l. in KOH mit blaugrüner, in konz. H_2SO_4 mit schmutzigbrauner Farbe; unl. in Ammoniak. — 5,8-Dianilidochinizarin, $C_{28}H_{19}O_4N_2$, B. aus 1,2 g Tln. 5,8-Dichlorchinizarin, 6 Tln. Anilin, 1 Tl. K_2CO_3 und 0,1 Tl. Naturkupfer C bei 150–160°; dunkelblaue Nadelchen, aus Bzl. und Lg., F. 245°; unl. in Ammoniak; l. in Alkalien mit blauer, in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_8$, B. aus 2 g 5,8-Dichlorchinizarin, 0,1 g Naturkupfer C, 30 g W. und 8 g reinem gelöschtem Kalk bei 250°; braune Nadelchen, aus Bzl.-Lg., F. 246° (vgl. auch D.R.P. der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., Nr. 162035; C. 1905. II. 864); l. in Alkalien mit kernblumenblauer Farbe; die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt Absorptionsstreifen in Rot und Gelb; färbt die gewöhnlichen oxydischen Beizen so gut wie gar nicht an. $Ba_2C_{14}H_8O_8$: unl. — Chinizarin-5,8-bisthiosalicylsäure, $C_{28}H_{16}O_8S_2$, Bildung aus 2,5 g 5,8-Dichlorchinizarin und 2,5 g Thiosalicylsäure in Amylalkohol mit 0,1 g Kupferacetat u. 4 g Kaliumacetat bei Siedetemp.; rotbraune Nadeln, aus Toluol-Essigäther, F. 235°; sl. in A. und Essigsäure mit kirschroter, l. in Alkalien mit blauer Farbe. — Chinizarin-5,6,7,8-dithioaxanthon, $C_{28}H_{12}O_6S_2$ (II.),



B. aus 2 Tln. Diacetylchinizarin-5,8-bisthiosalicylsäure in Nitrobenzol mit 2,5 Tln. PCl_5 bei 120°, Versetzen der erkalteten Reaktionsmasse mit 5 Tln. $AlCl_3$ und Beendigung der Rk. bei Wasserbadtemp.; Kryställchen, aus Eg., F. 197 bis 199°, bedeutend schwerer l. als die Ausgangsverb.; die alkal. Lsg. ist grünlich; zieht

kaum auf oxydische Beizen. $C_{28}H_{10}O_6S_2Ba$: unl., dunkelbraun.

5,6-Dichlorchinizarin, $C_{14}H_8O_4Cl_2$, B. analog dem Isomeren aus 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid; rote Krystalle, aus Eg., F. 108°; die Lsg. in Alkalien ist blau, die in konz. H_2SO_4 zeigt einen Absorptionsstreifen bei D und Abschwächung der Farben zum Violett. — 5,6-Dichlordiacetylchinizarin, $C_{18}H_{10}O_6Cl_2$, gelbe Säulchen, aus Methylalkohol, F. 140°. — 5-[Anthrachinonyl- β -amido]-6-chlorchinizarin, $C_{28}H_{14}O_6NCl$, Bildung aus 1,5 g 5,6-Dichlorchinizarin, 2,5 g β -Aminoanthrachinon in Nitrobenzol mit 0,1 g Kupferacetat u. 1,8 g K_2CO_3 bei Siedetemp.; F. über 300°; unl. in Nitrobenzol, l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe. — 6,7-Dichlorchinizarin, $C_{14}H_8O_4Cl_2$, B. analog aus 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid; F. 288°. — 6,7-Dichlordiacetylchinizarin, $C_{18}H_{10}O_6Cl_2$, gelbe Nadelchen, F. 125°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1358–64. 11/5. [17/4.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

M. Tswett, *Der gegenwärtige Stand der Chlorophyllchemie*. Zusammenfassender Vortrag gehalten auf dem II. MENDELEJEV-Kongreß in Petersburg am 23/12. 1911. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 449–64.) FRÖHLICH.

Hans Fischer und E. Bartholomäus, *Über Azofarbstoffe substituierter Pyrrole*. Erwiderung an Herrn Marchlewski (vgl. S. 1471). Die von MARCHLEWSKI hergestellten Körper können nur Gemische sein. Die Arbeiten MARCHLEWSKIS, durch

die nicht der geringste Fortschritt in der Hämopyrrolfrage erzielt wurde, beweisen, daß mit den Azofarbstoffen bei kuppelnden Pyrrolgemischen nichts anzufangen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 420. 8/5. [3/4.] München, II. Med. Klinik.) BUSCH.

Hans Fischer und **E. Bartholomäus**, *Gewinnung von Phonopyrrolcarbonsäure aus Hämin*. Vff. haben in vorliegender Arbeit festgestellt, daß die Reduktion des *Hämins* in gleichem Sinne verläuft, wie die des *Hämatoporphyrins* (vgl. PILOTY, LIEBIGS Ann. 377. 314; C. 1911. I. 152), nämlich unter B. der Phonopyrrolcarbonsäure. Bei der Reduktion bedienten Vff. sich, wie früher (S. 251), des NENCKISCHEN Verf. — *Phonopyrrolcarbonsäure* $C_9H_{13}O_2N$, B. aus ihrem Pikrat mit verd. H_2SO_4 bei Siedetemp.; farblose Nadeln, aus Chlf. + Lg., F. 125—126°. *Pikrat* $C_{15}H_{18}O_6N_4$, aus 96% ig. A., zers. sich bei 163°, sintert vorher. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1315—16. 11/5. [24/4.] München, II. Med. Klinik.) BUSCH.

Otto Riesser und **H. Thierfelder**, *Über das Cerebron*. V. Mitteilung. (IV. vgl. LOENING, THIERFELDER, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 464; C. 1910. II. 1663). Um zu entscheiden, ob das früher beschriebene (vgl. KITAGAWA, THIERFELDER, Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 286; C. 1906. II. 1845), bei der Spaltung des Cerebrons mit methylalkoh. H_2SO_4 auftretende, der Zus. $C_{19}H_{35}O_2N$ nach einem *Dimethylsphingosin* entsprechende Prod. im Cerebron vorgebildet ist, oder erst unter der Einw. des Spaltungsmittels entsteht, haben Vff. Cerebron mit 10% H_2SO_4 enthaltendem A. bei Siedetemp. gespalten und dabei ein dem *Diäthylsphingosin* $C_{31}H_{43}O_2N$ entsprechendes Prod. erhalten; das salzsaure Salz bildet aus h. Aceton Plättchen, u. Mk., beginnt bei 105° weich zu werden, schm. bei ca. 107°, bzw. 113—115°, wl. in h. Aceton, ll. in A. u. w. Ä. Derselbe Körper läßt sich auch aus dem *Protagon* gewinnen. Die alkoh. Lsg. der freien Base wird durch alkoh. H_2SO_4 nicht gefällt. — Die beiden mit methyl- und äthylalkoh. H_2SO_4 aus Cerbron erhaltenen Basen sind danach nicht im Cerebron vorgebildet enthalten. Zugleich ist die Ggw. von 2 alkoh. OH-Gruppen im *Sphingosin* nachgewiesen. Da dieses selbst beim Kochen mit alkoh. H_2SO_4 nicht in die Alkylderivate übergeführt wird, so muß man annehmen, daß die alkoh. OH-Gruppen an der Bindung des Sphingosins innerhalb des Cerebronomoleküls beteiligt sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 508—10. 9/4. [29/3.] Berlin. Chem. Abt. des physiol. Inst.) BUSCH.

Karl Thomas und **H. Thierfelder**, *Über das Cerebron*. VI. Mitteilung. (V. vgl. vorstehendes Ref.) *Sphingosin* gibt bei der Acetylierung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Siedetemp. ein *Triacetylderivat* $C_{17}H_{33}O_4N(CH_2CO)_3$; Nadeln, aus Ä., F. gegen 100°; sll. in A. — Für die *Acetylbestimmung* benutzten Vff. den von WENZEL (Monatshefte f. Chemie 18. 659; C. 1898. I. 273) angegebenen App., bewirkten aber die Verseifung nicht mit H_2SO_4 , sondern mit Kaliummethylat und dest. die gebildete Essigsäure nach Zufügen von Phosphorsäure im Vakuum ab. Dies Verf., mit dem sich eine N-Best. nach KJELDAHL verbinden läßt, wurde am Acetamid ausprobiert. — Das Sphingosin (aus konz., äther. Lsg. bildet es weiße nadelförmige Gebilde) ist durch diese Feststellungen als ungesättigter zweiwertiger Aminoalkohol charakterisiert. — Das in der Arbeit von KITAGAWA und THIERFELDER (a. a. O.) erwähnte, bei der Spaltung des Cerebrons in methylalkoh. Schwefelsäure auftretende, in h. A. wl. Basensulfat erwies sich als das des Sphingosins, dem vermutlich kleine Mengen von Dimethylsphingosin beigemischt sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 511—15. 9/4. [29/3.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll*. XIX. *Über die Chlorophyllide* von Richard Willstätter und Arthur Stoll (XVIII. vgl. WILLSTÄTTER,

ASAHINA, S. 349.) Theoretischer Teil. *Die Verwendung der Chlorophyllase für präparative Zwecke.* Es wird die Anwendung der Chlorophyllase (vgl. LIEBIGS Ann. 378. 18; C. 1911. I. 490) für die Abscheidung und für neue Umwandlungen des Chlorophylls beschrieben. Mit ihrer Hilfe wurde durch Methanolyse oder durch Hydrolyse das Chlorophyll in neue Verbindungen umgeformt, welche für die Kenntnis des Chlorophylls selbst, für die Auflösung in seine beiden Komponenten, für die Untersuchung seiner ersten Veränderungen und für die Ermittlung der Beziehungen zwischen den Chlorophyllderivaten dienen. Die Methanolyse läßt sich mit frischen Blättern chlorophyllreicher Pflanzen (*Heracleum, Galeopsis, Stachys*) durch Behandlung mit wasserhaltigem, 55–70%igem Holzgeist rasch und glatt ausführen, und zwar noch vollständiger als die Äthanolyse. Die *Methylchlorophyllide* sind noch schwerer l. als die Äthyl-derivate und gut abzuscheiden. Für die analytische Unters. verdienen sie den Vorzug, weil sie nur Methoxyle enthalten, während Äthylchlorophyllide gemischte Methyläthylverb. sind. — Durch Behandlung frischer Blätter mit wasserhaltigem, 80–80%ig. Aceton wird die *Hydrolyse* ausgeführt. Die freien *Chlorophyllide* sind gut krystallisierbar, aber schwieriger zu isolieren, weil die saure Gruppe sie zersetzlich macht. Sie verlieren leicht das komplex gebundene Mg. — Bei der gelinden Zers. der Methylchlorophyllide durch S. entstehen die gut krystallisierenden *Methylphäophorbide*, aus den freien Chlorophylliden die freien *Phäophorbide*. Die letzteren werden noch einfacher gewonnen durch Einw. stärkerer Mineralsäuren auf das Gemisch der Methylchlorophyllide. Außer der Eliminierung des Mg erfolgt hierbei die Verseifung derselben Estergruppe wie bei der Rk. der Chlorophyllase. Zu den nämlichen Phäophorbiden gelangt man bei der vorsichtigen Einw. ziemlich konz. HCl auf Phäophytin durch Zers. der Phytol estergruppe. Werden gute Präparate von Phäophytin angewandt, so entsteht ausschließlich das Gemisch der zwei freien Phäophorbide a und b.

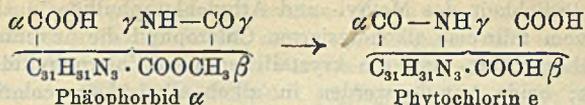
Die Komponenten der Chlorophyllide und Phäophorbide. Die Gemische der Methylchlorophyllide und Chlorophyllide werden in die einheitlichen Komponenten zerlegt, von denen die eine bei der Spaltung nur Phytochlorin e, die andere reines Phytorhodin g ergibt. Die Fraktionierung der Magnesiumverb. wird mit physikalischen, die Trennung der Mg-freien Verb. mit chemischen Methoden ausgeführt. — *Trennungsmethoden:* Verteilungsverf. für die Fraktionierung von Gemischen der Äthyl- und Methylchlorophyllide, sowie der freien Chlorophyllide a und b nach dem Prinzip der KRAUSSschen Entmischung. Ein geeignetes System besteht in wasserhaltigem Holzgeist und Ä.-PAe.-Mischung. Die Verb. der b-Reihe sind beträchtlich schwerer l. in Ä. als die der a-Reihe; daher werden sie durch Extrahieren mit Holzgeist der Ä.-PAe.-Lsg. allmählich entzogen; die methylalkoh. Schicht muß stark wasserhaltig sein (50–60%ig. Holzgeist für die Ester, 40 bis 50%ig. für die Carbonsäuren). — Das Verteilungsverf. wird ergänzt durch die Methode fraktionierter Ausfällung, welche vorteilhaft bei schon annähernd einheitlichen Präparaten Anwendung findet. Die in Ä. wl. b-Ester lassen sich durch fraktioniertes Ausfällen mit PAe. von den letzten Anteilen der beigemischten a-Derivate befreien. — Fraktionierung mit HCl. Für die Mg-freien Verb. ist die Verteilungsmethode gleichfalls anwendbar, aber hier ist die Fraktionierung mit HCl leistungsfähiger. Das Methylphäophorbid a wird von der Komponente b mit 17-, das freie Phäophorbid a von b mit 16%ig. HCl quantitativ getrennt. Diese Fraktionierung läßt sich mit der Darst. des Gemisches in einen einzigen Prozeß zusammenfassen. — Die freien Phäophorbide kann man auch auf Grund ihrer verschiedenen Acidität trennen; das stärker saure Phäophorbid b läßt sich mit Natriumbicarbonat aus der äth. Lsg. des Gemisches ausziehen. — Die chromatographische Adsorptionsanalyse ist für präparative Zwecke nicht brauchbar; die freien Chlorophyllide sind zu unbeständig; ihre Farbe schlägt leicht in Braun um, wenn sie von Adsorbentien auf-

genommen werden. Auch die Methylchlorophyllide lassen sich nach dem bisherigen Verf. nicht unverändert isolieren.

Die isolierten Komponenten. Die Chlorophyllide der a-Reihe sind in Lsg. blaugrün mit blutroter Fluorescenz, die zugehörigen Phäophorbide sind in indifferenten Lsg. olivgrün, in HCl blau. Sie sind den Phytochlorinen optisch sehr ähnlich, zeigen aber zum Unterschied von diesen in indifferenten Lösungsmitteln Fluorescenz. — Methylchlorophyllid und freies Chlorophyllid b sind gelbgrün, ihre Fluorescenz bräunlichrot; die Phäophorbide dieser Reihe sind in Ä. rotbraun, in HCl grün löslich. Sie zeigen ähnliche Farbe wie Phytorhodin, zum Unterschied von diesem fluorescieren sie, und zwar bräunlichrot, schwächer als die Mg-Verbb. — In ihren Krystallisationen stimmen die Verbb. beider Reihen überein: Die Methylchlorophyllide krystallisieren in rhombenförmigen Blättchen, die Chlorophyllide a und b in sechseckigen Täfelchen. Die Krystalle der Chlorophyllide a erscheinen dunkelblau, die der Chlorophyllide b mehr dunkelgrün. Auch Methylphäophorbid a und b krystallisieren gleichartig in spitzwinkligen Rhomben, und die freien Phäophorbide treten übereinstimmend in derben, abgestumpften, vierseitigen Täfelchen auf. Eine vollständige Trennung durch Krystallisation ist bisher weder bei den Mg-haltigen, noch bei den Mg-freien Verbb. erreicht worden. — In den Chlorophylliden und Phäophorbiden genügt das einzige Carboxyl, um ausgesprochen saure Eigenschaften hervorzurufen; diese Verbb. gehen sämtlich aus Ä. gut in $\frac{1}{1000}$ -n. KOH. Alle vier Carbonsäuren nehmen als Pulver 2 Mol. NH_3 auf, wovon eines leicht, das zweite im Vakuum langsam abgegeben wird. Das locker gebundene NH_3 ist wahrscheinlich von einer Lactamgruppe, das fester gebundene vom Carboxyl aufgenommen. Auf die stark sauren Eigenschaften der Carbonsäuren läßt sich eine Methode der quantitativen Best. für die enzymatische Hydrolyse gründen: Chlorophyllide und Alkylchlorophyllide werden durch Ausziehen der äth. Lsg. mit äußerst verd. Alkalien getrennt. Ähnlich stark saure Eigenschaften findet man beim Hämin, was mit der Annahme von zwei freien Carboxylen im Einklang steht; *Hämin nimmt 5 Mol. NH_3 auf*, wovon es drei schon unter gewöhnlichem Druck, das vierte im Vakuum in der Kälte, das letzte erst in der Wärme abgibt. — Alle beschriebenen Chlorophyllide und Phäophorbide zeigen die konstitutionelle Verschiedenheit von Phytochlorin und Phytorhodin darin, daß sie mit Alkalien die „braune Phase“ geben; Gruppe a zeigt Farbenwechsel in Gelb, b in Rot. Mit dieser Farbenercheinung und dem Wiederkehren der ursprünglichen Farbe geht erst die Umformung der Moleküle Hand in Hand.

Allomerie. Die Alkylchlorophyllide und besonders rasch die freien Chlorophyllide erleiden in alkoh. Lsg. Veränderungen. Diese sind daran kenntlich, daß die Chlorophyllide ihre Krystallisationsfähigkeit einbüßen, daß die Lsgg. die braune Phase nicht mehr zeigen, und daß sie nicht mehr die normalen, sondern schwächer basische Spaltungsprodd. liefern. Diese Umwandlung bezeichnen die Vf. als *Allomerisation* und die veränderten Substanzen, die nicht mehr die braune Phase geben, als *allomere* Chlorophyllide (reaktionsfähige Teile gruppieren sich anders im Molekül). Die Allomerisation wird durch Berührung mit der Glassubstanz katalytisch herbeigeführt, sie unterbleibt in Edelmetallgefäßen u. kann auch durch Zusatz von minimalen Säuremengen ausgeschaltet werden. Die sauren Chlorophyllide neigen besonders zur Allomerisation, u. die Vf. geben nun eine etwas abgeänderte Erklärung des verschiedenen Verlaufes der *Chlorophyllhydrolyse*. Bei der Verseifung in der Hitze, also beim normalen Abbau zum Phytochlorin e (analog beim Phytorhodin), wird das Carboxyl α nicht mit dem anfangs freien N-Atom α in Rk. treten, sondern wohl eher mit dem ursprünglich in Lactambindung vorhandenen N-Atom γ . — Der Unterschied zwischen der Hydrolyse in der Kälte und in der Hitze ist vielleicht darin zu suchen, daß bei der raschen Verseifung von Chloro-

phyll das Verhältnis N_γ : $COOH_\alpha$ beträchtlich, bei der langsamen Verseifung zunächst kleiner ist, während hier ebenso wie bei der Allomerisation das Verhältnis von N_α : $COOH_\gamma$ sehr groß wird.



Zusammensetzung. Aus der Analyse der Mg-haltigen Verb. ergeben sich folgende mit Vorbehalt aufgestellte Formeln: *Chlorophyllid a* $C_{35}H_{35}O_{5,5}N_4Mg$, *Chlorophyllid b* $C_{35}H_{32}O_6N_4Mg$, *Methylchlorophyllid a* $C_{36}H_{37}O_{5,5}N_4Mg$, und *Methylchlorophyllid b* $C_{36}H_{35}O_{6,5}N_4Mg$. Die Verb. mit $O_{5,5}$ und $O_{6,5}$ sind wahrscheinlich als Halhydrat von Lactamen zu erklären. Die Mol.-Gew. sind einfach. Die Analysen der Mg-freien Derivate zeigen, daß ein halbes Molekül H_2O keine Funktion hat, und daß es sich nicht um äußere Anhydridbildung handelt. Die Analysen der Phäophorbide *a* und *b* stimmen scharf auf die wasserfreien Formeln $C_{35}H_{38}O_6N_4$ u. $C_{35}H_{34}O_6N_4$; die entsprechenden Methylester sind gleichfalls in wasserfreier Form erhalten worden. — Von 5 Atomen O in der a-Reihe gehören vier den beiden Carboxylen an, das fünfte einer Lactamgruppe; die Verb. der Reihe b enthalten wahrscheinlich außer den zwei Carboxylen zwei Lactamgruppen. — Der Unterschied in der empirischen Zus. beider Reihen scheint einem Molekül Sauerstoff zu entsprechen, indem die Komponente b ein Atom O mehr, und was namentlich die Analysen der Phäophorbide zeigen, 2 Atome H weniger enthält. Sie leitet sich vielleicht von der Komponente a ab, indem 2 Atome H durch 1 Atom O bei der B. der zweiten Lactamgruppe vertreten werden. Umwandlungen von Derivaten der Komponente b in solche der Komponente a werden mitgeteilt.

Zur Geschichte. Das Chlorophyllpräparat von GAUTIER (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 89. 861 [1879]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 319; C. 1909. I. 1656) steht in keiner Beziehung zu den Krystallen von BORODIN; es war ein Prod. tiefgreifender Zers. des Chlorophylls. Entgegen GAUTIERS u. ETARDS Anschauung von der Existenz verschiedener Chlorophylle ist das Chlorophyll jeglicher Herkunft identisch.

Über die Methoden des Abbaus von Chlorophyll. Mit der enzymatischen Spaltung existieren nun drei Methoden des Abbaues; für jedes von diesen Verf. bietet das Chlorophyll besondere Angriffspunkte: a) unter der Wrkg. der Chlorophyllase erfolgt eine Umwandlung nur am Carboxyl α ; in alkoh. Lsg. Ersatz des Phytols durch Äthyl- oder Methylalkohol, in wasserhaltigem Medium Hydrolyse, die zu freien Chlorophylliden führt. b) Die Säuren eliminieren bei gelinder Einw. nur das Mg; bei energischer Behandlung erfolgt Hydrolyse am veresterten Carboxyl α unter B. freier Phäophorbide; die so entstehenden Derivate zeigen noch die braune Phase, die Lactambindung des Carboxyls γ ist intakt. c) Die Alkalien greifen zuerst an der Stelle an, die bei den anderen Verf. unversehrt bleibt; sie öffnen in der braunen Phase die Lactamgruppe γ , darauf bildet sich eine neue Lactamgruppe; dann erfolgt Verseifung der Estergruppe α , die zweite Estergruppe ($COOCH_3 \beta$) wird sehr schwer verseift; bei höherer Temp. erfolgt Abspaltung von CO_2 : Abbau zu zwei- u. einbasischen Phyllinen u. Porphyrinen. — Der Verlauf der Spaltung der Chlorophyllkomponente a wird in einem Schema gezeigt.

Experimenteller Teil. Es werden hier eingehend beschrieben: die enzymatische Hydrolyse, ihr Verlauf, ihre quantitative Best., die Chlorophyllide, Gewinnung und Trennung des Gemisches der beiden Methylchlorophyllide, Veränderung der Chlorophyllide in alkoh. Lsg., die Isolierung der Chlorophyllide a und b, die B. und Trennung der Methylphäophorbide und die Gewinnung der

freien Phäophorbide, worüber teils auf den theoretischen Teil, teils auf das Original verwiesen sei.

Die quantitative Bestimmung der enzymatischen Hydrolyse gründet sich auf die Unlöslichkeit des Methyl- und Äthylchlorophyllids in alkoholhaltigem PAe.; es wird vom teilweise alkoholysierten Chlorophyll die unveränderte Phytolverb. in PAe. übergeführt, und die krystallisierenden Chlorophyllide werden mit Talk gesammelt; beide Anteile werden in alkoh.-alkal. Lsg. colorimetrisch verglichen. — Die Methanolyse wird an mkr. Schnitten von mit Methylalkohol behandelten ganzen Blättern, sowie an mit dem Alkohol behandelten mkr. Schnitten gezeigt. Beim Einlegen der Blätter in Holzgeist nehmen die Chloroplasten dunkleres Aussehen an, das Chlorophyll tritt aus ihnen heraus, färbt die Zelle intensiv grün und am Ende des Vorgangs, nach dem Vergilben ist im Blatt eine Schaar schwarzer Punkte angehäuft; die Methyl- oder Äthylchlorophyllidkrystalle sind in wenig Zellen lokalisiert. — In bezug auf die *Entfärbung oder Vergilbung* wurde folgendes beobachtet: frischgepflückte, aber einige Tage im Eisschrank aufbewahrte Brennesselblätter entfärben sich im wasserhaltigen Methylalkohol viel rascher, und ihr Chlorophyll zeigt eine etwas geänderte Löslichkeit. Das scheint darauf hinzuweisen, daß das Chlorophyll in den Chloroplasten vielleicht doch nicht frei existiert, sondern lediglich durch Adsorptionskräfte vom Skelett der Chloroplasten zurückgehalten wird. Die Einw. des A. würde dann zunächst in der Zerlegung einer leicht zerfallenden Verb., wahrscheinlich unter Mitwirkung eines Enzyms bestehen. Während des Lagerns der Blätter im Eisschrank scheint diese Enzymwrkg. sich zu entfallen, so daß das Chlorophyll rascher die Chloroplasten zu verlassen vermag. Durch diese Hypothese hätte die Annahme von PALLADIN und STANEWITSCH (Biochem. Ztschr. 26. 357; Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 120; C. 1910. II. 1143), daß das Chlorophyll mit Phosphatiden verbunden sei, die Grundlage verloren.

Methylchlorophyllid a (vgl. oben), $[C_{32}H_{30}ON_4Mg](CO_2CH_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$; ist luftbeständig, getrocknet hygroskopisch; ist chemisch indifferent, nimmt kein NH_3 -Gas auf; 1 g löst sich exsiccator trocken in 760 ccm Ä. bei 19° mit blaugrüner Farbe; sll. in absol. A. mit grüner Farbe und blutroter Fluoreszenz; sll. in Pyridin und Anilin, mäßig l. in Methylalkohol, ll. in Aceton und Chlf., wl. in k. Bzl., unl. in PAe. und Lg.; färbt CS_2 beim Kochen etwas an; dünne Krystalle sind u. Mk. grün, dickere blaugrün; das Pulver ist blauschwarz; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., unverkohlt. — *Methylchlorophyllid b*, $[C_{32}H_{30}O_2N_4Mg](CO_2CH_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$; ist grünschwarz in der Aufsicht, u. Mk. im durchfallenden Licht je nach der Dicke gelb, olivgrün und olivbraun; das Pulver ist grünschwarz; ist gegen SS. etwas beständiger als a; 1 g (exsiccator trocken) löst sich in 2,8 l Ä. bei 19° ; auch schwerer l. in Bzl. als a; CS_2 färbt sich nicht an; sll. in absol. A. mit gelbgrüner Farbe und bräunlicherer Fluoreszenz. Sonstige Eigenschaften wie Verb. a. — *Chlorophyllid a*, $[C_{32}H_{30}ON_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3) + \frac{1}{2}H_2O$; blauschwarze, im durchfallenden Licht grüne bis blaugüne, sechsseitige Täfelchen (aus wasserhaltigem Ä. oder Aceton + W.); zers. sich erst bei hoher Temp. unter Verkohlung; ist trocken hygroskopisch; sll. in A. mit reingrüner Farbe und dunkelroter Fluoreszenz; ll. in Aceton und Chlf., unl. in k. Bzl., CS_2 und Lg.; beim Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. wird das NH_4 -Salz niedergeschlagen; mit 1 Mol. alkoh. KOH entsteht in äth. Lsg. das K-Salz, mit methylalkoh. Magnesiummethylat in Pyridinlsg. das Mg-Salz in gelben Flocken; zers. sich bei längerem Aufbewahren, beim Erwärmen im Vakuum, sowie beim Stehen in verd. Lsgg. — *Chlorophyllid b*, $[C_{32}H_{30}O_2N_4Mg](CO_2H)(CO_2CH_3)$; sechseckige Blättchen (aus Aceton); u. Mk. gelb, gelbgrün oder olivgrün; ist krystallisiert längere Zeit haltbar; die Lsgg. in Alkoholen und Aceton sind gelb- bis grasgrün und zeigen bräunlichrote Fluoreszenz; ll. in absol. A. und Holzgeist, sll. in Pyridin und Chlf.

Methylphäosphorbid a, $[C_{92}H_{32}ON_4](CO_2CH_3)_2$; violett-schwarz glänzende, rhomben-förmige Blättchen und Prismen mit schwalbenschwanzförmigen Zwillingsbildungen; u. Mkr. braunrot; swl. in Ä. mit olivbrauner Farbe und dunkelroter Fluoreszenz; sll. in Chlf., in Pyridin mit grauolivbrauner Farbe; zwl. in Bzl. und CS_2 , swl. in Eg. mit violettstichigbrauner Farbe, sll. in Ameisensäure mit tiefblauer Farbe; die Lsg. in HCl ist reinblau; wird bei etwa 150° wachstartig u. schm. bei $210-220^\circ$ unter beginnender Zers. — *Methylphäosphorbid b*, $[C_{92}H_{30}O_2N_4](CO_2CH_3)_2$; Rhomben (aus Ä.); u. Mk. olivgrün bis braun, swl. in Ä., rotbraun mit grünlichem Tingieren; swl. in h. Alkoholen; sll. in Pyridin, in Chlf. mit braunroter Farbe; wl. in Eg., sll. in Ameisensäure mit blaugrüner, in der Durchsicht roter Farbe; erweicht bei 200° u. sintert bei etwa 250° . — *Phäosphorbid a*, $[C_{92}H_{32}ON_4](CO_2CH_3)(CO_2H)$; wurde in wasserfreier Form u. in Form des Halbhydrats erhalten; beide Formen sind weder nach physikalischen, noch nach chemischen Merkmalen verschieden, nur in der Analyse. Das Lactamhydrat entsteht aus Methylphäosphorbid und aus Phäophytin bei der Verseifung mit starker HCl u. bleibt in der Zus. bei 1-std. Behandlung mit starker äth. HCl unverändert. Die wasserfreie Verb. entsteht aus Methylchlorophyllid durch 6-stdg. Einw. von 25%ig. HCl; blauschwarz glänzende, rhombenförmige Täfelchen mit oft abgestumpften Winkeln; u. Mk. olivgrün bis braun; ist trocken hygroskopisch; ll. in h. absol. A., zwl. in Ä., ll. in Aceton, Pyridin und Chlf.; wl. in CS_2 ; Fluoreszenz dunkelrot; sll. in Ameisensäure mit blauer, in der Durchsicht roter Farbe, Eg. löst violettstichigbraun. Salzsäurezahl 15; sintert über 200° und wird bei 240° zähflüssig; dann erfolgt Gasentw. u. Zersetzung. — *Phäosphorbid b*, $[C_{92}H_{30}O_2N_4](CO_2CH_3)(CO_2H)$; rhombenförmige Täfelchen, Blättchen oder Nadelchen (aus Ä.); grauschwarze Rhomben (aus A.); zwl. in Ä. mit rotbrauner Farbe und bräunlicherer Fluoreszenz; zll. in h. absol. A., ll. in Aceton, sll. in Chlf. und Pyridin; ll. in Eg., sll. in Ameisensäure mit blaugrüner Farbe; ist stärker sauer als a. (LIEBIGS Ann. 387. 317—86. 1/3. 1912. [30/12. 1911.] Chem. Lab. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.)

BLOCH.

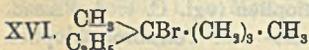
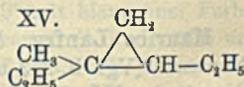
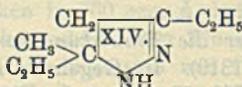
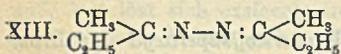
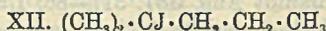
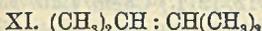
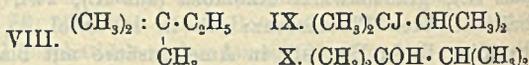
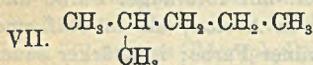
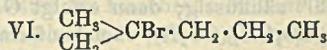
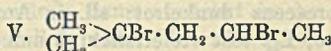
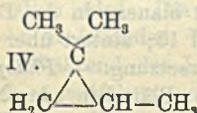
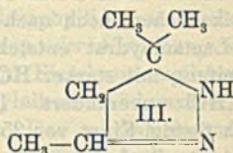
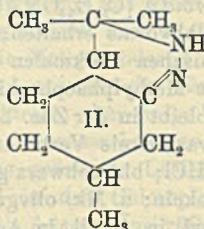
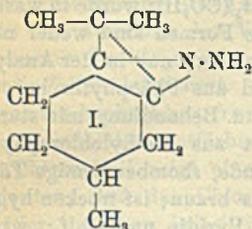
Maurice Lanfry, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Bromthiophene*. (Vgl. S. 252 u. 1319). Im Gegensatz zu Thiophen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 73; C. 1911. II. 693) liefern Mono-, Di- und Tetrabromthiophen mit (HCl-freiem) H_2O_2 nur sehr wenig oder überhaupt keine O-Derivate. — Monobromthiophen liefert H_2SO_4 und spaltet Br ab, welches einen Teil der Monobromverb. in die Dibromverb. überführt; bei überschüss. H_2O_2 wird der größere Teil zerstört. — Dibromthiophen wird durch H_2O_2 zerstört. Die Tri- u. Tetrabromverb. werden nicht angegriffen. — Der sonst leicht zerstörbare Thiophenkern erlangt also große Stabilität durch Substitution von einem oder mehreren H-Atomen durch Br; zugleich tritt eine Behinderung in der Fixierung von O durch den Schwefel des Kernes ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1090—92. [22/4.*].)

BLOCH.

N. Kishner, *Zersetzung von Pyrazolonbasen — eine Darstellungsmethode für Cyclopropanderivate*. (Vgl. S. 1713.) Auf Grund neuer Unterss. an Hydrazinverb. des Mesityloxyds muß die frühere Auffassung der Struktur für die Hydrazinverb. des Pulegons (I.) geändert werden, d. h. sie muß als ein Pyrazolinderivat (II.) aufgefaßt werden.

Trimethylpyrazolin, $C_6H_{12}N$ (III.), aus 80 g Mesityloxyd und 80 g Hydrazinhydrat (90%); Ausbeute 95 g. Kp_{764} $160,5^\circ$, D_{20}^{20} 0,8997, $n_D^{20} = 1,4566$. — *Thioharnstoffverbindung*, $C_{13}H_{17}N_3S$, Tafeln aus Methylalkohol, F. 104° . — *1,1,2-Trimethylcyclopropan*, C_6H_{12} (IV.), durch Erhitzen von Trimethylpyrazolin mit KOH in Ggw. von Platinasbest im Rohr 7—8 Stdn. auf 230° ; Ausbeute 85%; Kp_{752} $52,5^\circ$, D_{20}^{20} 0,6949, $n_D^{20} = 1,3866$; beim Schütteln mit konz. H_2SO_4 polymerisiert sich der

KW-stoff zu einem Gemisch hochsiedender Verbb. (Kp. 170—360°). — *Verbindung*, $C_6H_{13}Br_2$ (V.), aus 1,1,2-Trimethylcyclopropan u. Brom in einer Lsg. von Eg. unter Kühlung. Kp.₇₅ 87—89°, D.₀ 1,6242, D.₂₀ 1,5979, $n_D = 1,5097$. — Als Nebenprod. bei der Bromierung entsteht in geringer Menge die *Verbindung*, $C_6H_{13}Br$ (VI.), Kp.₇₅ 135—138°, D.₀ 1,1806, $n_D = 1,4517$. — 2-Methylpentan, C_6H_{14} (VII.), aus dem Bromid V. mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 200—210° 8 Stdn.; Kp.₇₄ 60—61°, D.₀ 0,6780, D.₂₀ 0,6608. — Trimethyläthylmethan, C_8H_{14} (VIII.), durch Reduktion des 1,1,2-Trimethylcyclopropan nach SABATIER bei 150—155°; Kp.₇₄ 48,5—49,5°, D.₀ 0,6661, D.₂₀ 0,6480, $n_D = 1,3688$. — Jodid, $C_6H_{13}J$ (IX.), aus 1,1,2-Trimethylcyclopropan und rauchender Jodwasserstoffsäure in der Kälte;



Kp.₇₇ 83—84°, D.₀ 1,4435, $n_D = 1,5035$, Kp.₇₅ 141°. — Tetramethyläthylen, C_6H_{12} (XI.), aus dem Jodid IX. mit alkoh. KOH in der Wärme; Kp.₇₅ 70—71°, D.₀ 0,7168, D.₂₀ 0,6984, $n_D = 1,4055$. — Jodid (IX.) aus Isopropylidimethylcarbinol u. rauchender Jodwasserstoffsäure, Kp.₇₇ 83—84°, D.₀ 1,4455, $n_D = 1,5047$; wird in der Kältemischung fest zum Unterschied vom obigen Jodid. — Jodid (XII.), aus Propylidimethylcarbinol und rauchender Jodwasserstoffsäure; Kp.₇₇ 83°, D.₀ 1,4159, $n_D = 1,4940$. — Isopropylidimethylcarbinol, $C_6H_{14}O$, aus dem Jodid IX. mit verd. KOH-Lsg.; Kp.₇₅ 119—120°, D.₀ 0,8187, $n_D = 1,4140$. — Bromid, $C_6H_{13}Br$, aus obigem Alkohol mit rauchender Bromwasserstoffsäure, Kp.₇₅ 132—133°, D.₀ 1,1730, $n_D = 1,4501$. — Bromid (VI.), aus 1,1,2-Trimethylcyclopropan und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte; Kp.₇₅ 135—137°, D.₀ 1,183; $n_D = 1,4510$ (nicht rein!).

5-Methyl-3,5-diäthylpyrazolin (XIV.), aus Methyläthylketazin (XIII.) durch Erhitzen mit Bernsteinsäure (statt Maleinsäure) bis zum Schmelzen; Kp.₇₅ 196—197°, D.₀ 0,8898, $n_D = 1,4617$. — 1,1,2-Methyl-diäthylcyclopropan, C_8H_{16} (XV.), aus 5-Methyl-3,5-diäthylpyrazolin u. KOH bei 240° 9 Stdn. in Ggw. von etwas Platinasbest; Kp.₇₄ 108—109°, D.₀ 0,7382; $n_D = 1,4102$. — Bromid, $C_8H_{17}Br$ (XVI.), aus 1,1,2-Methyl-diäthylcyclopropan und rauchender HBr in der Kälte; Kp.₅₃ 101 bis 102°, D.₀ 1,1406, $n_D = 1,4613$. — *Verbindung*, C_8H_{16} , aus obigem Bromid

beim Erhitzen mit Anilin; Kp_{742} 117—119°, $D_{17.5}$ 0,7426, $n_D = 1,4210$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 165—80. 15/2. 1912. [20/11. 1911.] Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.)
FRÖHLICH.

Emil Abderhalden und Arthur Weil, *Spaltung des racemischen Histidins in seine optisch aktiven Komponenten*. Vff. haben das in der Natur vorkommende l-Histidin durch Erhitzen unter Druck mit Baryt racemisiert und dann das dl-Histidin mit Hilfe von d-Weinsäure in seine optisch-aktiven Komponenten zerlegt. Die Arbeit von PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 99. 1386; C. 1911. II. 760) wurde den Vff. erst nach Drucklegung vorliegender Arbeit bekannt, die somit z. T. nur eine Bestätigung und Ergänzung der von PYMAN erhobenen Befunde darstellt. — Vff. haben ferner dl-Histidin durch Hefezellen zu spalten versucht, und es endlich an Kaninchen verfüttert und aus dem Harn reines d-Histidin gewonnen.

Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial diente aus Pferdeblut gewonnenes l-Histidin, $C_6H_9O_2N_3$. Bei dem Vers., durch Kochen mit Bleioxyd aus dem Chlorhydrat die freie Aminosäure zu gewinnen, zeigte es sich, daß sie dabei stark racemisiert wird, dagegen wurden gute Resultate mit Lithiumhydroxyd erhalten; das so gewonnene Prod. zeigte $[\alpha]_D^{20} = -39,44^\circ$ (0,2928 g in 8,3620 g wss. Lsg.); färbt sich bei ca. 255° braun, zers. sich bei 279° (285° korr.); am besten erhält man die freie S. aus dem Chlorhydrat in konz. wss. Lsg. mit NH_3 -Gas; sie zeigte so $[\alpha]_D^{20} = -39,65^\circ$ (0,2161 g in 9,8168 g wss. Lsg. — Zur Darst. des Racemkörpers wird l-Histidinmonochlorhydrat in h. W. 5 Std., mit Baryt bei fünf Atmosphären Druck im Autoklaven erhitzt; dl-Histidin, $C_6H_9O_2N_3$, viereckige Prismen mit quadratischer Grundfläche, aus sd. W., färbt sich bei raschem Erhitzen zwischen 255—260°, zers. sich gegen 279—280° (285—286°); schmeckt schwach süßlich; wl. in k. W., in sd. ca. 1 : 20; unl. in A., Ä., Aceton, Chlf.; gibt mit Bromwasser beim Erwärmen Rotviolett färbung, die in Schwarz übergeht. — dl-Histidindichlorhydrat, $C_6H_9O_2N_3 \cdot 2HCl$, Krystalle, erweicht bei schnellem Erhitzen gegen 237° und zers. sich, ohne zu schm. gegen 250—255° (unkorr.); schmeckt stark sauer.

Verss., Formyl-dl-histidin mit Hilfe von Brucin zu spalten, führten nicht zum Ziel. — *Formyl-l-histidin* zers. sich bei 198° (korr. 202°); $[\alpha]_D^{20} = +56,73^\circ$ ($\pm 0,91^\circ$; 0,2019 g in 9,3086 g wss. Lsg.). — *Formyl-dl-histidin*, $C_7H_9O_3N_3$, B. aus dl-Histidin mit wasserfreier Ameisensäure bei Wasserbadtemp.; Doppelpyramiden, Oktaeder, aus verd. A., sintert bei 195°, schäumt bei 203—204° (207—208° korr.) auf; wl. in k. W., ll. in w. (ca. 1 : 1), wl. in absol. A., Pyridin, leichter in 50%ig. A., fast unl. in Ä., Aceton, Chlf.; schmeckt bitter-sauer. — Zers. sich, wie auch das l-Formylhistidin in wss. Lsg. beim Einengen im Vakuum schon bei 40°. — Verss., durch Spaltung mit Hefe aus dem Racemkörper das d-Histidin zu gewinnen, führten nur zu einem Gemisch von d-Histidin und Racemkörper. Nach Verfütterung von dl-Histidin an Kaninchen jedoch, gelang es, aus dem Harn derselben reines d-Histidin, $C_6H_9O_2N_3$, zu isolieren; Tafeln von der Gestalt eines Rechtecks, an das auf der einen Schmalseite ein gleichseitiges, auf der anderen ein ungleichseitiges Dreieck angesetzt ist, färbt sich beim raschen Erhitzen gegen 250° braun bis schwarz, zers. sich unter Aufschäumen bei 281° (287° korr.); wl. in k. W., in h. ca. 1 : 10; unl. in A., Ä., Chlf., Aceton; schmeckt süß, etwa wie Rohrzucker; gibt mit Bromwasser die bekannte Rk.; $[\alpha]_D^{20} = +40,15^\circ$ ($\pm 0,88^\circ$; 0,2310 g in 10,2865 g wss. Lsg.).

Saures d-weinsaures l-Histidin, $C_6H_9O_2N_3 \cdot C_4H_6O_6$, B. aus l-Histidin in sd. W. mit d-Weinsäure; dreieckige Blättchen, aus verd. A., erweicht gegen 175° (178° korr.), zers. sich gegen 182° (unkorr.), bei langsamem Erhitzen Erweichung bei ca. 155°, F. 169—171°, Zers. unter Aufschäumen gegen 180° (unkorr.); ll. in k. und h.

W., w. verd. A. (bis ca. 80%), fast unl. in absol. A., Chlf., unl. in Ä., Aceton, Methylalkohol; schmeckt schwach sauer mit fadem Nachgeschmack; reagiert gegen Lackmus stark sauer, gibt mit Bromwasser die Histidinrk.; $[\alpha]_D^{20} = +15,70^\circ$ ($\pm 1,04^\circ$; in wss. Lsg.; $c = 1,9104$).

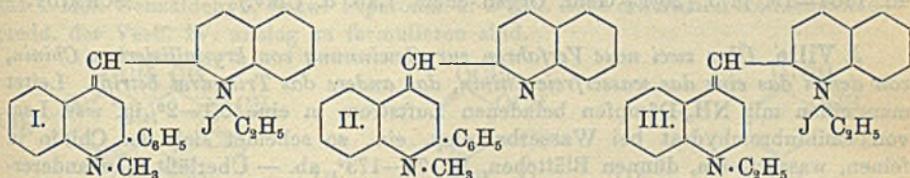
Saures d-weinsaures d-Histidin, $C_8H_9O_3N_3 \cdot C_4H_9O_3$, B. aus dl-Histidin in sd. W. mit d-Weinsäure; ungleichseitige sechseckige Tafeln von Wetzsteineform, aus W., erweicht gegen 225° (229° korr.), bei langsamem Erhitzen F. gegen $221-222^\circ$; zers. sich unter Aufschäumen gegen 230° (235° korr.); wl. in k. W., ll. in sd. und verd. A., unl. in Ä., Aceton, Chlf.; schmeckt säuerlich süß; das spezif. Drehungsvermögen der weinsauren Histidinsalze nimmt mit fallender Konzentration anscheinend zu, ebenso wie bei den salzsauren Salzen. Beim Histidinmonochlorhydrat wurden für $[\alpha]_D^{20}$ folgende Werte, berechnet auf wasserfreie Substanz, gefunden: $+1,05^\circ$ ($\pm 0,26^\circ$; $c = 7,6048$); $+1,18^\circ$ ($\pm 0,26^\circ$; $c = 7,6194$); $+2,27^\circ$ ($\pm 0,57^\circ$; $c = 3,5235$); $+4,00^\circ$ ($\pm 0,57^\circ$; $c = 3,4971$). Für d-weinsaures d-Histidin wurden für $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lösung folgende Werte erhalten: $+11,95^\circ$ ($\pm 0,73^\circ$; $c = 3,1788$); $+12,01^\circ$ ($\pm 0,80^\circ$; $c = 2,4986$); $+15,23^\circ$ ($\pm 0,90^\circ$; $c = 2,2325$). Die verarbeitete d-Weinsäure zeigte $[\alpha]_D^{20} = +17,01^\circ$ ($\pm 0,68^\circ$; $c = 2,9392$). — Aus der Mutterlauge des sauren d-weinsauren d-Histidins wurde saures d-weinsaures l-Histidin erhalten. Es zeigte für $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. (siehe auch oben) $+13,65^\circ$ ($\pm 0,36^\circ$; $c = 5,4934$); $+15,29^\circ$ ($\pm 0,61^\circ$; $c = 3,2705$); $+15,89^\circ$ ($\pm 1,00^\circ$; $c = 1,0075$). — Das bei der Spaltung der sauren weinsauren Salze des d,l-Histidin gewonnene d- u. l-Histidin zeigte die oben beschriebenen Eigenschaften. (Ztschr. f. physiol. Ch. **77**. 435—53. 9/4. [7/3. Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.]

BUSCH.

Adolf Kaufmann und Ernst Vonderwahl, *Konstitution, Synthese und Abbau der Cyanine. II. Mitteilung über Chinolinfarbstoffe*. (I. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 960; C. 1911. I. 1140.) Die von KÖNIG (Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 100; C. 1906. I. 763) aufgestellte Cyaninformel wird experimentell bestätigt. Ebenso wie Chinaldin mit sich selbst, reagieren allgemein 2-substituierte Chinoline, z. B. 2-Phenylchinolinjodmethylat mit Chinaldinalkylhalogeniden unter Isocyaninbildung. 4-Phenylchinaldinjodmethylat liefert keinen Farbstoff dieser Klasse. Chinolinderivate mit leicht beweglichem Substituenten in 4-Stellung geben bei der Kondensation mit Chinaldinjodalkylaten unter Eliminierung des Substituenten Isocyanine. So entstehen aus Chlorchinolinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat das bekannte *Äthylrot*, aus 4-Chlor-2-phenylchinolinjodmethylat und Chinaldinjodäthylat derselbe Farbstoff wie aus dem nicht chlorierten 2-Phenylchinolin. Aus der neuen Synthese der Farbstoffe folgt, daß das Methankohlenstoffatom den zweiten Chinolinkern in 4-Stellung kuppelt, und bei der Cyaninbildung an Stelle von 2 Wasserstoffatomen ein Molekül HCl eliminiert werden kann. Für den Farbstoff (I.) aus Chinaldinjodäthylat und 2-Phenylchinolinjodmethylat wird die Formel durch Abbau bewiesen. Durch Erhitzen der Base im Vakuum entsteht unter Abspaltung von C_2H_5J die Isocyaninbase (II), die bei der Oxydation in *Chinaldinsäure* und (wahrscheinlich) *N-Methyl-2-phenyl-4-chinolon* zerfällt. Ihrer Konstitution entsprechend, werden die *Isocyanine* als *Chinolylenchinaldin*, die *Cyanine* als *Chinolylenlepidinderivate* bezeichnet.

Eine Lsg. von Chinaldinjodäthylat (1 Mol.) u. Chinolinjodäthylat (2 Mol.) in k. A. geben in Ggw. von 10% ig. alkoh. KOH neben dem früher beschriebenen Diäthylerythroapocyanin das *Äthylrot* (*N-Äthyl-4-chinolylenchinaldinjodmethylat*, III.). Die Ausbeute an Apocyaninfarbstoff wird wesentlich verringert, wenn sich die Kondensation in sd. alkoh. Lsg. vollzieht, während umgekehrt die von *Äthylrot* besser verläuft. In dem im letzten Falle erhaltenen Gemische von Reaktionsprodd lassen sich

ferner mittels ihrer Pikrate Chinolin, eine Base unbekannter Konstitution (Pikrat: F. 175—176°) und *N*-Äthyltetrahydrochinolin (stechend riechende Fl.) isolieren. — In den Apocyaninrückständen wurden von A. ANASTASEWITSCH Chinolin- und Äthyltetrahydrochinolinpikrat und von L. SZNAJDER *N*-Äthyl-2-chinolon nachgewiesen. Der Nachweis der Hydrierungs- und Oxydationsprodd. des Chinolinjodäthylats stützt die Erklärung, die KAUFMANN und STRÜBIN für den mutmaßlichen Verlauf der Apocyaninrk. gegeben haben. — *Diäthylerythroapocyanin*. Das früher beschriebene Perjodid hat die Zus. $C_{23}H_{29}N_2J_5$ nicht $C_{23}H_{29}N_2J_7$, das Chromat die Formel $(C_{22}H_{22}N_2)_2Cr_2O_7$ statt $C_{22}H_{22}N_2, Cr_2O_7$. — *Äthylrot*. Zeigt in wss. oder alkoh. Lsg. zwei symm. Absorptionsstreifen, deren Maxima beim Hauptstreifen bei $559 \mu\mu$, beim schwächeren Nebenstreifen bei $518 \mu\mu$ liegen. Ist gegen wenig Alkali resistent; wird von überschüssigem Alkali und in der Wärme allmählich zerstört. Ist sll. in verd. Mineralsäuren, Essigsäure u. bis zu einem Grade auch in CO_2 . Wird aus den ungefärbten Neutralsalzlsgg. durch Na_2CO_3 , NH_3 oder Alkalien unverändert gefällt. Gibt mit Alkoholen additionelle Verb., in welchen die alkoh. Komponente beim Erhitzen oder längerem Stehen mit einem überschüssigen, homologen Alkohol durch diesen ersetzt wird. — *Neutrales Jodid*, $C_{23}H_{24}N_2J_2 + H_2O$. Aus dem Farbstoff in A. mittels jodfreier HJ. Gelbe Nadeln; F. 233—234°. — *N*-Äthyl-4-chinolylenchinaldinäthyljodidmethanol, $C_{23}H_{23}N_2J, CH_3 \cdot OH$. Aus dem Farbstoff und Methylalkohol. Triklinisch-pseudomonoklinische Krystalle; im durchfallenden Licht purpurrot und mehr oder weniger grünlich; ziemlich schwach dichroitisch mit dunkleren und bleicheren graugrünen Tönen. — *Äthanolverb.*, $C_{23}H_{23}N_2J, C_2H_5 \cdot OH$.



Grüne, lebhaft schillernde Nadeln, im durchfallenden Licht purpurrot mit viel reichlicherem Grün, sehr intensiv polychroitisch in sehr verschiedenen und lebhaften Tönen auf den verschiedenen Flächen. — *Pentanolverb.*, $C_{23}H_{25}N_2J \cdot C_5H_{11} \cdot OH$. Beim Erhitzen der niederen Homologen mit Amylalkohol. Krystalle; ziemlich analoger dichroitisch. — Die Darst. des neutralen HJ-Salzes des Äthylrots und die analoger Salze der weiter unten beschriebenen Farbstoffe bestätigt die Angaben HOFMANNs, daß die farblosen Salze der Cyanine nicht triacid, wie NADLER und MERZ annehmen, sondern diacid sind. Die diaciden Salze der Cyanine sind hellgelb und zerfallen sehr leicht in Farbstoff und S., z. B. beim Erhitzen des festen Salzes auf 70—100°.

N-Äthyl-2-methyl-4-chinolylenchinaldinjodäthylat, $C_{24}H_{25}N_2J + H_2O$. Aus Chinolinjodmethylat in sd. Methylalkohol mittels 10%ig. KOH. Monokline Krystalle aus A.; dichroitisch in rotvioletten Tönen, F. 183°; zeigt ein dem Äthylrot ähnliches spektroskopisches Verhalten; ist in W. ca. 4-mal leichter l. als Äthylrot. Die Lsgg. werden durch SS. unter B. der Neutralsalze entfärbt. Gibt mit Jod in A. ein *Perjodid*; rotviolette Nadeln aus Aceton, F. ca. 160—162°; wl. in A.; bildet mit alkoh. KOH den Farbstoff zurück. — *Neutralsalz des Perjodids*, $C_{24}H_{26}N_2J_4$. Aus dem Perjodid u. HJ. Rotbraune Krystalle aus A., F. 196°. — Das 2-Phenylchinolinjodmethylat gibt in alkoh. Lsg. mit KOH keinen Apocyaninfarbstoff. — *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolylenchinaldinjodäthylat (I.). Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von 2-Phenylchinolinjodmethylat und Chinaldinjodäthylat mit 10%ig. KOH. Mattgrüne Nadeln aus A.; F. 232—233°; fast unl. in k. W., l. in A., Chlf., Aceton;

unl. in Bzl. und Ä. Sein Absorptionsspektrum zeigt das Maximum des Hauptstreifens bei ca. 565 $\mu\mu$, das der Nebenstreifens bei 525 $\mu\mu$. — *Neutrales Jodid*, $C_{28}H_{36}N_2J_2 + H_2O$. Gelb, F. ca. 189°.

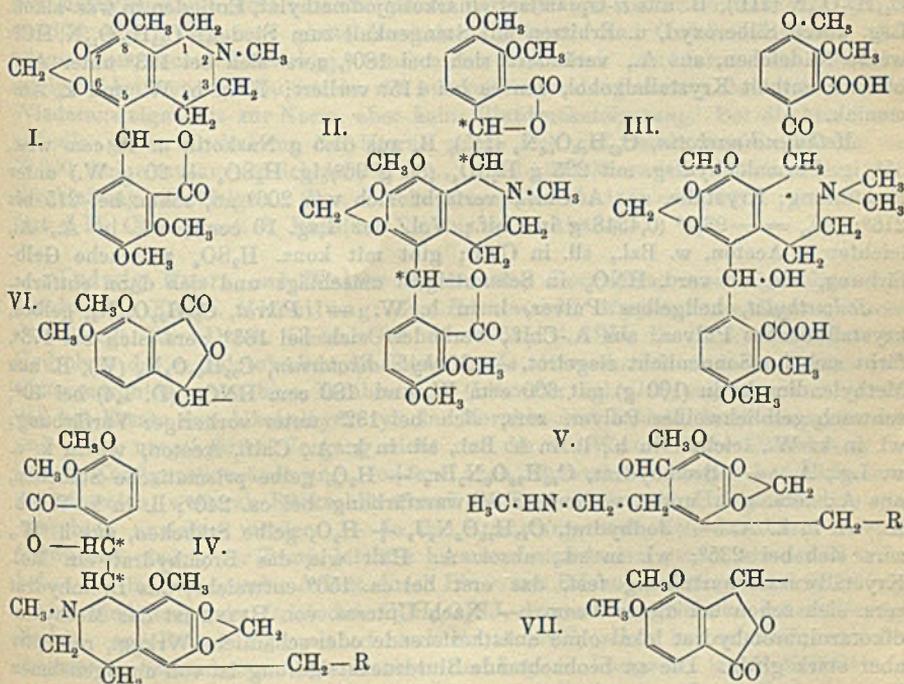
Die Chinaldinisobase von VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3054; C. 1908. II. 1606) gibt Isocyaninreaktion mit alkoh. Lsgg. der Jodmethylate von 6-Toluchinolin, 6-Acetaminochinolin etc. Die Farbstoffbildung tritt nicht ein mit den Jodmethylaten des α -Naphthochinolins, des 8-Toluchinolins und des 4-Cyanochinolins. 4-Phenylchinaldinjodmethylat für sich gibt kein Isocyanin. — 4-Chlor-2-phenylchinolinjodmethylat. Man erhitzt 4-Chlor-2-phenylchinolin mit Dimethylsulfat auf 140°, löst in W. u. setzt das Sulfat mit KJ um. Orange-gelb, F. 163—164°. — Gibt man zu einer alkoh. Lsg. des Jodmethylats Chinaldinjodäthylat und KOH, so erhält man das oben beschriebene N-Methyl-2-phenyl-4-chinolylenchinaldinjodäthylat. — 4-Chlorchinolin (erhalten aus Cinchoninsäure über Cinchoninsäureamid und 4-Aminochinolin) gibt beim Kochen mit C_2H_5J das Jodäthylat, das bei der Kondensation mit Chinaldinjodäthylat das Äthylrot liefert. — *N-Methyl-2-phenyl-4-chinolylenchinaldin* (II.). Beim Schmelzen des N-Methyl-2-phenyl-4-chinolylenchinaldinjodmethylats im Vakuum neben C_2H_5J . Braungelbe Blättchen und Nadeln aus Lg., F. 177°; besitzt den für die Isocyanine charakteristischen Absorptionsstreifen im Gelb. Der Nebenstreifen ist kaum wahrnehmbar. Die alkoh. Lsg. gibt mit einer Spur S. sofort die rotviolette Färbung der Isocyanine; durch weiteren Zusatz von S. wird die Lsg. entfärbt. Bei der Oxydation in sd., alkoh. Lsg. mittels $KMnO_4$ entstehen die in der Einleitung erwähnten Verbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1404—19. 11/5. [20/4.] Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Ville, *Über zwei neue Verfahren zur Gewinnung von krystallisiertem Chinin, von denen das eine das wasserfreie Chinin, das andere das Trihydrat betrifft*. Leitet man einen mit NH_3 -Dämpfen beladenen Luftstrom in eine 0,1—2%ig. wss. Lsg. von Chininbromhydrat bei Wasserbadtemp. ein, so scheidet sich das Chinin in feinen, wasserfreien, dünnen Blättchen, F. 172—173°, ab. — Überläßt man andererseits eine wss., 2,5%ig. Chininbromhydratlsg., welche mit dem halben Vol. Aceton und so viel wss. NH_3 versetzt ist, daß eine ganz schwache Opalescenz vorhanden ist, der freiwilligen Verdunstung, so krystallisiert das Trihydrat des Chinins in Nadeln, F. 89—90° (Hg-Bad) aus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 398—400. 20/4.) DÜSTERBEHN.

P. Rabe, *Bemerkungen zur Mitteilung von H. C. Biddle: Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin*. Vf. weist die Prioritätsansprüche von BIDDLE (S. 1123) zurück und betont, daß dieser in seiner Veröffentlichung (Science 32. 486) die SS. nicht nach ihrer Dissoziationskonstante geordnet, sondern ganz unbestimmt gewisse organ. SS. Mineralsäuren gegenüber gestellt habe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1447—49. 11/5. [4/4.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Martin Freund und Karl Fleischer, *Über die Konstitution des Isonarkotins und die Synthese hochmolekularer Derivate des Narkotins*. Da das einzige, im Benzolkomplex des Hydrokotarnins noch vorhandene Benzolwasserstoffatom bei der Behandlung mit Formaldehyd sehr leicht substituiert wird (vgl. das nachfolgende Referat), andererseits, wie Vf. feststellten, das Bromhydrokotarnin, in welchem das reaktionsfähige H-Atom (5) durch Br ersetzt ist, mit Opiansäure nicht kondensiert werden kann, ist das von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2040; C. 96. II. 842) aus Hydrokotarnin und Opiansäure erhaltene Isonarkotin als (5)-Opian-(lactyl)hydrokotarnin (I.) aufzufassen. — In einer Anm. weisen Vf. darauf hin, daß

es wünschenswert ist, überall, wo die *Opiansäure* in der *Lactonform* in Rk. tritt, dies auch in der Benennung zum Ausdruck zu bringen u. schlagen für den Rest VI die Bezeichnung *Opian(lact)yl*, für VII. *ψ-Opian(lact)yl* vor. — Da im Narkotin das reaktive Benzolwasserstoffatom (5) des Hydrokotarninkomplexes frei vorhanden ist, ist es der Kondensation mit Opiansäure fähig unter B. der, drei asymm. C-Atome enthaltenden Verb. II., die in zwei stereoisomeren Formen, α - und β -Opian(lact)yl-narkotin erhalten werden konnte. Isonarkotin dagegen läßt sich nicht mit Opian-säure kondensieren, ein Beweis für die Formeln (I.) und (II.). — Analog der B. des Narceins aus Narkotin wurde aus α -Opian(lact)yl-narkotin die Verb. III. erhalten, die Vff., um anzudeuten, daß der Opian(lact)ylrest durch Wasseraufnahme aufgespalten worden ist, α -(5)-Opian(lact)ylhydratnarcein nennen. — Analog dem Hydrokotarnin (vgl. das folgende Ref.) läßt sich aus Narkotin mit Formaldehyd Verb. IV. erhalten, die sich durch Oxydation zu V. abbauen ließ (R ist in den Formeln (IV.) und (V.) gleich dem links von CH_2 stehenden Teil. — Isonarkotin ließ sich, wie zu erwarten war, mit Formaldehyd nicht kondensieren, auffälligerweise aber reagierte auch Kotarnin weder mit Formaldehyd noch mit Opiansäure in analoger Weise wie das Hydrokotarnin; auch Hydrohydrastinin reagierte, in Bestätigung der Mitteilung von LIEBERMANN (l. c.) nicht glatt mit Opiansäure. — Zum Schluß weisen Vff. darauf hin, daß den verschiedenen von LIEBERMANN aus Hydrokotarnin u. Derivaten der Opiansäure, bezw. Phthalaldehydsäure erhaltenen Verbb. eine dem Isonarkotin analoge Formel zuzuschreiben ist, desgl. dem Oxybenzylhydrokotarnin (l. c.), während die von KERSTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2101; C. 98. II. 785) aus 1 Mol. Benzaldehyd, bezw. Piperonal u. 2 Mol. Base erhaltenen Kondensationsprodd. der Verb. IV. analog zu formulieren sind.

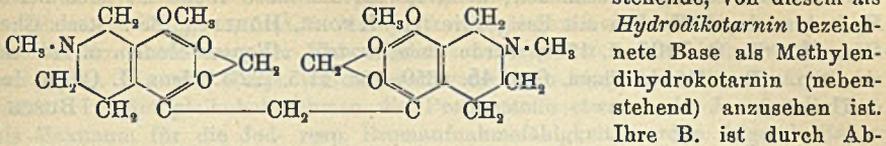


Experimenteller Teil. 41,3 g *Narkotin* und 21,0 g *Opiansäure* geben mit 200 g eiskalter H_2SO_4 (73 g 96%ig. H_2SO_4 + 27 g W.) und Zers. des Sulfats mit

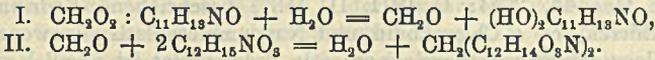
NH₃ ein Gemisch von α - und β -Opian(lact)ylnarkotin. — α -Opian(lact)ylnarkotin, C₃₃H₃₁O₁₁N (II.), Nadelchen, aus A. + Chlf., F. 199° unter kurzer vorheriger Veränderung ohne Gasentw.; unl. in W., wl. in Aceton, Bzl., Ä., swl. in A. u. Methylalkohol (Unterschied von der β -Base), ll. in k. Chlf.; enthält wechselnde Mengen A., die es bei 125–135° verliert; $[\alpha]_D^{12} = -94,73^\circ$ (0,4012 g in Chlf., Vol. der Lsg. 10 ccm); bildet mit Mineralsäuren ölige Salze, wl. in W., ll. in verd. A., wird durch Alkali oder NH₃ wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit Alkali 1 : 1 tritt Aufspaltung der Lactonbindungen ein unter B. eines in W. ll. Alkalisalzes, beim Ansäuern wird die Ausgangsbasis zurückgebildet. Gibt mit Perhydrol auf dem Wasserbade ein öliges Oxyd, mit konz. H₂SO₄ eine violettrote Färbung, die mit verd. HNO₃ in ein intensives Schmutzigrot umschlägt und dann allmählich verschwindet. — β -Opian(lact)ylnarkotin, C₃₃H₃₁O₁₁N (II.), weiße Nadelchen, aus A., F. 173 bis 175°; unl. in W., wl. in Ä., k. A., ll. in w. A., Bzl., k. Chlf., Aceton; $[\alpha]_D^{12,5} = -103,6^\circ$ (0,4439 g in Chlf.; Vol. der Lsg. 10 ccm). — α -Opian(lact)ylnarkotin*jodmethylat*, C₃₃H₃₁O₁₁NJ + H₂O, B. in Chlf. mit CH₃J bei Siedetemp.; weiße Blättchen, aus verd. A., beginnt sich bei 210° zu verändern, zers. sich vollständig bei 233°; wl. in W., A., ll. in h. verd. A.; verliert das W. bei 128°. — *Pikrat der α -Base*, C₃₃H₃₁O₁₁N · C₆H₃O₇N₃, gelbe, quadratische Täfelchen u. Mk., aus A. + Chlf., F. 217° unter kurzer vorheriger Veränderung; wl. in A., ll. in Chlf. — *Jodmethylat der β -Base*, schwach gelbliches, krystallinisches Pulver, aus stark verd. A., verfärbt sich von 190° an, sintert von 200°, zers. sich völlig bei 222° unter Gasentw. — α -Opian(lact)ylnarkotin (5 g) gibt mit 70 ccm W. u. 25 ccm HNO₃ (D. 1,4) bei 50° und Neutralisieren mit Soda eine Verb., die aus W. gelbliche Nadelchen bildet u. sich bei 206° unter vorheriger Verfärbung zers. — α -(5)-Opian(lact)ylhydratnarcain, C₃₃H₃₇O₁₃N (III.), B. aus α -Opian(lact)ylnarkotin*jodmethylat*, Entjoden in wss.-alkoh. Lsg. durch Silberoxyd, u. Erhitzen mit Stangenkali zum Sieden; C₃₃H₃₇O₁₃N, HCl: weiße Nadelchen, aus A., verändert sich bei 180°, zers. sich bei 193° unter Aufblähen; enthält Krystallalkohol, den es bei 115° verliert; ll. in h. W. und k. Ammoniak.

Methylendinarkotin, C₄₅H₄₆O₁₄N₂ (IV.), B. aus 61,5 g Narkotin u. 45 ccm wss., 35%ig. Formaldehydlsg. mit 225 g H₂SO₄ (80 g 96%ig. H₂SO₄ + 20 g W.) unter Eiskühlung; Krystalle, aus A.-Chlf., verfärbt sich von 200° an, schm. bei 215 bis 216°; $[\alpha]_D = -93,4^\circ$ (0,4348 g in Chlf.; Vol. der Lsg. 10 ccm); wl. in Ä., A., leichter in Aceton, w. Bzl., sl. in Chlf.; gibt mit konz. H₂SO₄ schwache Gelbfärbung, die mit verd. HNO₃ in Schmutzigrot umschlägt und sich dann entfärbt. — *Jodmethylat*, hellgelbes Pulver, l. in h. W. — *Pikrat*, C₅₇H₅₃O₂₃N₃, gelbes, krystallinisches Pulver, aus A.-Chlf., verändert sich bei 165°, zers. sich bei 173°, färbt sich im Sonnenlicht ziegelrot. — *Methylendikotarnin*, C₂₅H₃₀O₈N₂ (V.), B. aus Methylendinarkotin (100 g) mit 600 ccm W. und 180 ccm HNO₃ (D. 1,4) bei 40°; schwach gelblichweißes Pulver, zers. sich bei 132° unter vorheriger Verfärbung; wl. in k. W., leichter in h., ll. in h. Bzl., sl. in k. A., Chlf., Aceton, wl. in k. u. w. Lg., Ä. — Bromhydrat, C₂₅H₂₈O₈N₂Br₂ + H₂O, gelbe prismatische Stäbchen, aus A., zers. sich unter vorheriger Schwarzfärbung bei ca. 240°; ll. in k. W., h. A., wl. in k. A. — Jodhydrat, C₂₅H₂₅O₈N₂J₂ + H₂O, gelbe Stäbchen, aus h. W., zers. sich bei 235°; wl. in sd., absol. A. Hält wie das Bromhydrat ein Mol. Krystallwasser hartnäckig fest, das erst bei ca. 150° entweicht; das Bromhydrat zers. sich schon bei dieser Temp. — Nach Unterss. von HEINZ ist das Methylendikotarninbromhydrat lokal ohne anästhesierende oder schädliche Wrkng., resorptiv aber stark giftig. Die zu beobachtende Blutdrucksteigerung ist von unangenehmen Nebensymptomen (Erregungszuständen, Zuckungen, Krämpfen) begleitet; relativ geringe Dosen bewirken Herzlähmung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1171–82. 11/5. [1/4.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. des Physikal. Vereins u. der Akad.) BUSCH.

Martin Freund und Adolf Daube, *Über das Methylen-dihydrokotarnin*. Vff. haben in vorliegender Arbeit gefunden, daß die von BANDOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1745; C. 97. II. 495) bei der Einw. von H_2SO_4 auf Hydrokotarnin entstehende, von diesem als



spaltung der Methylenedioxygruppe in Form von Formaldehyd nach Gleichung I. und Kondensation von diesem mit noch unangegriffenem Hydrokotarnin nach II. zu erklären:



Bewiesen wird diese Auffassung durch das Auftreten von alkalilöslichen Prodd. (nach Gleichung I.), durch die B. derselben Substanz in quantitativer Ausbeute aus Hydrokotarnin mit 35%ig. Formaldehydsg. und 82%ig. H_2SO_4 unter Eiskühlung u. dadurch, daß Bromhydrokotarnin sich mit Formaldehyd nicht in gleicher Weise kondensieren läßt (vgl. auch vorstehendes Referat).

Methylen-dihydrokotarnin, $C_{26}H_{30}O_6N_2$, reinweiße Krystallsäulen, aus A., F. 211 bis 212°. — $C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot 2HBr$, Blättchen, F. 240—244°. — $C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot 2HJ$, weiße Nadelchen, F. 242°. — Bichromat, rötlichgelbe Tafeln. — *Dijodmethylat*, $C_7H_{30}O_6N_2$, gelbe Nadeln, aus h. W., erweicht bei 267°. — Die physiologischen Eigenschaften des Methylen-dihydrokotarninchlorhydrats wurden von HEINZ untersucht, hauptsächlich die Wrkgg. auf glatte Muskulatur (Uterus- und Gefäßmuskulatur). Die allgemeinen, bezw. Giftwrkgg., sind nicht bedeutend. Auf intravenöse Injektion erfolgte Absinken des Blutdrucks mit starker Pulsverlangsamung, dann allmähliches Wiederanstiegen bis zur Norm, aber keine Blutdrucksteigerung. Bei direkter Einw. auf die glatte Muskulatur des Uterus zeigte sich auf Zusatz von 1:100 000 bis 50 000 keine zusammenziehende Wrkg., auf 1:20 000 und 1:10 000 schien eher Erschlaffung zu erfolgen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1183—86. 11/5. [1/4.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.) BUSCH.

Ludwig Knorr und Walter Hartmann, *Darstellung und Hydrolyse eines Jodokodids*. XXIII. Mitteilung: *Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr*. (XXII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2754; C. 1911. II. 1537.) Die bei der Hydrolyse des α -Chlorokodids, β -Chlorokodids, Bromokodids und des Bromo- und Chloromorphids gemachten Erfahrungen (Literatur vgl. Original) lassen erkennen, daß bei Ersatz des Alkoholhydroxyls im Morphin und Kodein durch Halogenatome und beim umgekehrten Vorgang nicht nur die als WALDENSche Umkehrung bekannte Konfigurationsänderung, sondern auch Atomverschiebungen komplizierterer Art eintreten, wodurch Rückschlüsse auf die Konstitution der Halogenokodide und -morphide unsicher werden. — In der Erwartung, daß sich das J aus solchen Verbb. bei niedrigerer Temp. leichter herausnehmen lassen werde, als das Cl u. Br, haben Vff. in vorliegender Arbeit durch Einw. von KJ auf α -Chlorokodid in 99%ig. A. bei Siedetemp. ein *Jodokodid*, $C_{18}H_{20}O_2NJ$, dargestellt; gelbliche, lanzettförmige Nadeln, aus Bzl. + Lg., sintert stark bei ca. 167°, schm. bei ca. 200°; wird bei längerem Stehenlassen oder Kochen der Lsg. in Essigester unter Gelbfärbung zers., vielleicht infolge einer Verunreinigung des Essigesters durch Essigsäure; ll. in Chlf., Bzl., wl. in k. A., Ä.; $[\alpha]_D^{20} = +136,5^\circ$ (in Chlf.; c = 3,95). — $C_{18}H_{20}O_2NJ$, HJ, B. aus dem Jodokodid beim Kochen in essigsaurer Lsg. oder in

essigsaurer Lsg. mit konz. KJ-Lsg.; gelbe Krystalle, F. 180—182°. — Das Jodokodid kann allerdings schon durch Silberacetat und Essigsäure bei Zimmertemp. verseift werden, trotzdem aber werden dabei nicht die oben erwähnten komplizierten Umwandlungen vermieden; denn sowohl auf diese Weise als auch bei der Hydrolyse durch Kochen mit Essigsäure (vgl. KNORR, HÖRLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 969; C. 1908. I. 1707) wurde *Pseudokodein*, *Allospseudokodein* u. *Isokodein* erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1350—53. 11/5. [22/4.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Ludwig Knorr und Walter Hartmann, *Methode zur Darstellung von Äthern des Pseudokodeins*. XXIV. Mitteilung: *Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr*. (XXIII. vgl. vorstehendes Referat.) Der von KNORR und ROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2754; C. 1911. II. 1537) beschriebene *Kodeinmethyläther*, der durch Erhitzen von α -Chlorokodid und Natriummethylatlg. gewonnen wurde, ist als *Methylpseudokodein* zu bezeichnen; sein Jodmethylat ist nämlich verschieden von dem von PSCHORR, DICKHÄUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2633; C. 1911. II. 1241) erhaltenen Methyläther des Kodeinjodmethylats, während dagegen das von letzteren beschriebene ϵ -Dimethylmorphimethinjodmethylat offenbar mit dem Jodmethylat der von KNORR und ROTH aus ihrem Äther dargestellten Methinbase identisch ist; auch die inzwischen (nach einer Privatmitteilung von PSCHORR) dargestellten Methyläther des Pseudokodeinjodmethylats und des ϵ -Methylmorphimethins stehen in Übereinstimmung mit denen der entsprechenden Verbb. von KNORR u. ROTH. Die Umsetzung des α -Chlorokodids durch Natriummethylat verläuft somit in analoger Weise wie seine Hydrolyse, bei der Pseudokodein als Hauptprod. entsteht und bildet somit eine weitere Stütze für die Annahme, daß α -Chlorokodid als *Chloropseudokodid* angesehen werden muß. — Die Äther des Pseudokodeins lassen sich noch einfacher als nach KNORR und ROTH durch Erhitzen des α -Chlorokodids mit Alkoholen gewinnen.

Methylpseudokodein, B. aus α -Chlorokodid mit absol. Methylalkohol im Rohr bei 100—110°. — *Äthylpseudokodein*, $C_{30}H_{25}O_3N$, B. analog bei 120°; farblose Krystalle, F. 76°. $C_{20}H_{25}O_3N, HCl$: weiße Nadelchen, aus A., enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol, den es bei 120° verliert; F. ca. 255° (Zers.). — $C_{20}H_{25}O_3N, HJ$: fast farblose Kryställchen, zers. sich bei 267—270°. — *Propylpseudokodein*, HJ-Salz, $C_{21}H_{27}O_3N, HJ$, aus absol. A., F. ca. 259° (Zers.). — *Phenylpseudokodein*, $C_{24}H_{25}O_3N$ (dargestellt von H. Hörlein), B. aus α -Chlorokodid und Natriumphenolat in absol. A. bei Siedetemp.; Nadeln, aus absol. A., F. 187°. — *p-Kresylpseudokodein*, $C_{25}H_{27}O_3N$, B. analog; F. 165°; $[\alpha]_D^{20} = -13,7^\circ$ (in Chlf.; $c = 2,78$). — $C_{25}H_{27}O_3N, HCl$: Kryställchen, aus A., F. 231°; das salpetersaure Salz bildet Nadelchen, aus A., zers. sich bei 180—181°. — *m-Kresylpseudokodein*, $C_{25}H_{27}O_3N$, F. 144°. — $C_{25}H_{27}O_3N, HNO_3$, F. 192°. — *o-Kresylpseudokodein*, $C_{25}H_{27}O_3N$, Krystalle, schm. bei ca. 189° unter vorübergehendem Sintern. — *Guajacylpseudokodein*, $C_{25}H_{27}O_4N$, schwach gelblich gefärbte Krystalle, aus viel A., F. 214°; wl. in A., ll. in Bzl., Chlf. $[\alpha]_D^{20} = -22,9^\circ$ (in Chlf.; $c = 0,9610$). — $C_{25}H_{27}O_4N, HCl$, B. mit verd. HCl (1 : 3) bei Siedetemp.; Nadeln. — $C_{25}H_{27}O_4N, HNO_3$, Nadeln, zers. sich um 197°. — Oxalat, $C_{25}H_{27}O_4N, C_2O_4H_2$, Nadeln, F. 197°. — Saures, weinsaures Salz, $C_{25}H_{27}O_4N, C_4O_6H_6$, Nadelchen, F. 205°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1354—58. 11/5. [22/4.]) BUSCH.

A. Krzemecki, *Über Jod- und Bromeinwirkung auf Proteinkörper*. Während es sich in den bisherigen Unterss. über die Einw. von J u. Br auf Proteinkörper fast ausschließlich um Best. der Menge der Halogene handelte, welche von Proteinkörpern nur in fester Bindung aufgenommen werden können, und die Eiweiß-

körper unter den angewandten Bedingungen nicht ohne Änderung der Molekel infolge von Oxydation hervorgingen, hat Vf. in vorliegender Arbeit einerseits die größte Aufnahmefähigkeit für J resp. Br, auch wenn dieselben locker gebunden sind, für verschiedene Proteinkörper festgestellt, u. andererseits die Bedingungen der Einw. der Halogene, in Ä. u. Methylalkohol bei gewöhnlicher Temp., so gestaltet, daß der Proteinstoff aus der Rk. möglichst unverändert u. nur einfach halogeniert hervorging. Zu den Verss. wurden von vornherein koagulierte Eiweißkörper verwandt. In Methylalkohol nehmen die Proteinstoffe etwas mehr J auf, als in Ä. Als Maximum für die Jod- resp. Bromaufnahmefähigkeit wurden folgende Zahlen gefunden: für *Eieralbumin* 28,29—29,6% J und 18,05% Br, für *Serumalbumin* 28,48% J und 20,49% Br, für *Casein* 19,1—24,9% J, für *Pflanzeneiweiß* 34,6% J. Zur Feststellung der verschiedenartigen Bindung des J und Br mit dem Eiweißmolekül wurden die jodierten Körper 1. der Einwirkung von konz. Essigsäure bei Siedetemp., 2. des Acetons bei gewöhnlicher Temp., 3. der Natriumthiosulfatlsg. bei gewöhnlicher Temp. ausgesetzt. Die nach der obigen Einw. erhaltenen Körper besaßen: nach 1. *Eiereiweiß* 24,45% J, *Serumalbumin* 24,5% J, *Casein* 17,37% J, nach 2. *Eiereiweiß* 15,63% J, *Serumalbumin* 14,0% J, nach 3. *Eieralbumin* nur 6,26% J. Aus diesen Zahlen kann geschlossen werden, daß ein Teil des J in fester Bindung mit dem Eiweißmolekül besteht, ein anderer durch Aceton (unter B. von Monojodaceton), ein Teil durch konz. Essigsäure abgespalten wird. — Um noch das Verhalten veränderter Proteinstoffe bei der Halogeneinw. zu prüfen, hat Vf. die *α-Oxyprotsulfosäure* von BURACZEWSKI, KRAUZE (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 71. 153; C. 1911. I. 1367) unters. u. konstatiert, daß die Aufnahmefähigkeit bedeutend gesunken ist; die aus *Eieralbumin* erhaltene S. nimmt 11,12% J, die aus *Serumalbumin* gewonnene 9,8% J auf.

Die jodierten Albumine sind mehr oder weniger intensiv rotbraun, die bromierten gelb, die jodierten *α-Oxyprotsulfosäuren* gelb. Die Farbe der jodierten Albumine bleibt beim Kochen mit konz. Eg. beinahe unverändert, wird nach dem Behandeln mit Aceton gelb. Die in Methylalkohol jodierten Prodd. übertreffen an Farbenintensität bedeutend die in Ä. dargestellten. Die Körper sind unl. in k. W., A. u. den übrigen, organ. Lösungsmitteln; verd. Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen mit diesen SS. scheinen die Körper derselben Änderung zu unterliegen, wie beim Erwärmen mit W. (s. u.). Bei Einw. von konz. Mineralsäuren scheiden sich freie Halogene ab. Das positive Ergebnis der Rk. auf bleischwärenden S gestattet den Schluß, daß die Albuminmolekel in diesen Prodd. nicht oxydiert wird; die Biuretrk. verläuft bei allen Körpern gut. — Beim Erhitzen der halogenierten Prodd. mit W., längere Zeit auf dem Wasserbade, wurden folgende Resultate erhalten, die z. T. von denen von HOPKINS, PINKUS (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31. 1312; C. 98. II. 216) abweichen: hochjodhaltige Proteinstoffe von perjodidartigen Charakter geben bei längerem Erwärmen mit W. auf dem Wasserbade bis 16% J enthaltende Körper mit fester Jodbindung, die sich in A. sehr gut lösen und daraus mit Ä. gefällt werden; aus *Eiereiweiß* und *Casein* werden außer den in W. und A. l. noch in W. und A. unl. Körper mit einem viel niedrigeren Jodgehalte erhalten. Von hochbromhaltigen Proteinstoffen gilt dasselbe.

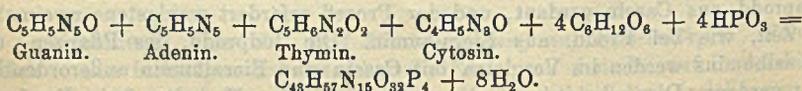
Verdauungsversuche mit Pepsin und Trypsin führten zu folgenden Resultaten: Alle beschriebenen Prodd. werden verdaut, zeigen aber bezüglich der Geschwindigkeit der Verdauung bedeutende Unterschiede. Am schwierigsten werden die Halogenprodd. aus *Casein* verdaut, und der Prozeß erfordert wenigstens zweimal so viel Zeit, wie bei Prodd. aus *Eieralbumin*. Die Jodprodd. des Pflanzen- und *Serumalbumins* werden im Vergleich mit *Casein* und *Eieralbumin* außerordentlich leicht verdaut. Dies scheint im Zusammenhang mit dem Verhalten beim Erwärmen mit W. zu stehen (s. o.) — Am Schluß der Arbeit teilt Vf. *Kulturversuche* mit

Saccharomyces cerevisiae Hansen, *Bact. aceti* Hansen, einer gasbildenden Art von *Thermobacterium*, *Oidium lactis* Fresenius u. *Penicillium glaucum* Link, auf einem Nährboden, dem eine entsprechende Menge von Jod-, bezw. Bromalbumin zugesetzt wurde, mit. Mit Bromalbumin war die Entw. aller Organismen noch üppiger als mit reinem Eialbumin, mit Jodalbumin entwickelten sich nur die Schimmelpilze, *Oidium* und *Penicillium*, alle anderen Organismen dagegen nicht. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A. 1911. 470—88. [3/7.* 1911.] Krakau. Lab. für allgem. u. analyt. Chemie der Staatsgewerbeschule.) BUSCH.

Jean Effront, *Einwirkung des Lichtes und des Wasserstoffperoxyds auf die Eiweißstoffe und Aminosäuren*. Vf. hat 200 ccm einer sterilen 2%ig. Peptonlg., gemischt mit 200 ccm steriler $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge während 90 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt und gefunden, daß unter dem Einfluß des letzteren Albumosen verschwinden und andererseits H_2O_2 , Nitrat, NH_3 und flüchtige SS. gebildet werden. Die Ggw. von Nitrat erklärt sich durch die oxydierende Wrkg. des H_2O_2 . — Weiter wurden 0,5—2 g Eiereiweiß, Casein, Gluten, Pepton, Glykokoll, Asparagin, Alanin, Glutaminsäure und Leucin mit 200 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge und 10%ig. H_2O_2 der Dest. unterworfen, wobei in dem Maße, wie Fl. abdestillierte, 10%ig. H_2O_2 nachgegossen wurde, so daß etwa 200 ccm von letzterem verbraucht wurden. Hierbei trat eine vollständige Abspaltung der Aminogruppen ein, bei den Aminosäuren sehr rasch, beim natürlichen Eiweiß und beim Pepton langsamer. Im Destillat wurden 97—99% des Gesamt-N wiedergefunden; der Rest befand sich als Nitrat-N im Rückstand. Letzterer enthält außerdem flüchtige SS. und Oxysäuren; so lieferten 10 g *Glykokoll* 5,5 g Ameisensäure, 25 g *Asparagin* 1,6 g Oxalsäure, 6,5 g Essigsäure und 4,6 g Calciummalat. Die Wrkg. des H_2O_2 auf die Aminosäuren ist in erster Linie eine wasseranlagernde; die entstehenden Oxysäuren werden dann mehr oder weniger unter B. von flüchtigen Fettsäuren und Oxalsäure oxydiert. *Äpfelsäure* liefert in der Tat bei der Oxydation mittels H_2O_2 unter den obigen Bedingungen reichliche Mengen von Essigsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1111—14. [22/4.*]) DÜSTERBEHN.

J. Herrmann und A. Chain, *Zur Kenntnis der Plasteine*. Vff. haben zur Unters. der Eiweißnatur und der Identität der Plasteine die Präcipitnrk. benutzt. Ihre Vers. bestätigen die Eiweißnatur der Plasteine. Vff. schließen außerdem aus denselben, daß die Moleküle verschiedener Plasteine, da sie sich gegenüber der Präcipitnrk. gleichartig verhalten, eine gewisse Analogie in ihrem Bau besitzen müssen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 289. 26/3. [2/3.] Odessa. Physiolog. Inst.) BUSCH.

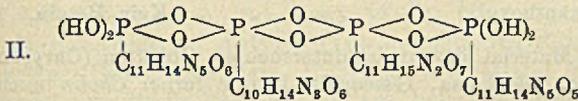
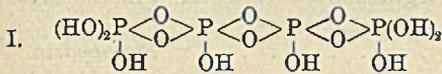
H. Stendel, *Über den Bau der Nucleinsäure aus der Thymusdrüse*. Vf. hat die lufttrockne Substanz so analysiert, wie man sie nach der Trocknung mit A. u. Ä. erhält. Verschiedene Präparate von a-nucleinsaurem Na zeigen dann eine vollkommen gleiche Zus. Man muß demnach annehmen, daß die mit A. und Ä. sorgfältig getrocknete Substanz eine konstante Menge W. zurückhält. Beim Trocknen in höherer Temp. wird dieses Konstitutionswasser allmählich abgegeben, die letzten Anteile aber erst bei schon beginnender Zers. der Substanz. Vf. berechnet für das Na-Salz die Formel $C_{43}H_{53}N_4N_{16}O_{32}P_4 + 11H_2O$, die sich auch aus der einfachen Aufrechnung der Spaltungsprodd. nach Abzug des Kondensationswassers ergibt:



Zweifellos ist in der Nucleinsäure die Hexose mit den N-haltigen Körpern

glucosidartig verbunden. Diese vier Glucoside, Guaninhexosid, $C_{11}H_{15}N_5O_6$, Adeninhexosid, $C_{11}H_{15}N_6O_6$, Cytosinhexosid, $C_{10}H_{15}N_3O_6$, und Thyminhexosid, $C_{11}H_{16}N_2O_7$, bilden jetzt mit einer kondensierten Phosphorsäure Ester, und zwar so, daß eine vierbasische S. entsteht. Legt man der Nucleinsäure das der Tetraphosphorsäure von FLEITMANN (LIEBIGS Ann. 65. 322; SCHWARZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 9. 251; C. 95. II. 433) ähnliche Phosphorsäureskelett I. zugrunde, so ergibt sich der Aufbau der Nucleinsäure nach II., wobei die Reihenfolge der Hexoside willkürlich angenommen ist. Danach ist anstatt obiger Formel zu schreiben: $C_{45}H_{61}N_{15}P_4O_{34} + 9H_2O$.

Aus der Formel erklärt sich, daß in der Wärme im Vakuum ein Teil des zum Mol. der Nucleinsäure gehörenden W. unter Anhydridbildung (vgl. SCHMIEDEBERG,



Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 43. 64; C. 99.

II. 721) vertrieben wird.

Aus der Verbindung der P-Atome durch Brücken-

sauerstoff läßt sich ab-

leiten, daß ein Teil der

Bindungen unter Wasser-

aufnahme leicht aufge-

spalten wird, und so zur B. basischer Salze führt. — Während man bei der Spaltung von nucleinsäurem Na aus Hefe (vgl. SCHULZE, TRIER, Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 143; C. 1911. I. 651 etc.) das mit dem Vernin identische Guanosin erhält, kommt man bei der Spaltung des nucleinsäuren Na aus der Thymusdrüse nicht zu ähnlichen Körpern; wenn in diesem Falle überhaupt eine Aufspaltung erfolgt, trat sofort eine Abspaltung von Purinbasen ein. Es scheint also doch in der Thymonucleinsäure die Hexose mit den Alloxurbasen sehr viel lockerer verbunden zu sein, wie in der Hefennucleinsäure die Pentose mit den Purinkörpern, was auch mit der Beobachtung von KOWALEVSKY (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 248; C. 1911. I. 495) übereinstimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 497—507. 9/4. [11/3.] Berlin. Physiolog. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Physiologische Chemie.

G. André, Verdrängung der in den Samen enthaltenen Nährstoffe durch Wasser. (Vgl. S. 583.) Vf. hat Sommerweizen und weiße Bohnen in dest. W. gelegt und in verschiedenen Zwischenräumen die in das W. übergegangene K_2O -, P_2O_5 - und N-Menge bestimmt. Im Laufe von 281 Tagen hatte der Sommerweizen 3,56% seines N, 79,57% seiner H_3PO_4 u. 99,22% seines K_2O , die weißen Bohnen 9,77% ihres N, 83,40% ihrer H_3PO_4 u. 90,97% ihres K_2O an das W. abgegeben. Vergleicht man diese Resultate mit den kürzlich (l. c.) bei den Kartoffeln erhaltenen, so ergibt sich, daß die Samen u. die Kartoffeln sich hinsichtlich des Überganges ihres K_2O -Gehaltes an das W. nahezu gleich verhalten, während der N bei den Samen in bedeutend geringerer Menge vom W. ausgelaugt wird. Letzteres war voraussehen, da in den Samen sich 90% des N in Form von Eiweißstoffen befinden, während der N in den Kartoffeln hauptsächlich in Form von Amid-N enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1103—5. [22/4.*].)

DÜSTERBEHN.

K. Yoshimura und G. Trier, Weitere Beiträge über das Vorkommen von Betainen im Pflanzenreich. (Vgl. SCHULZE, TRIER, S. 1386.) Man wird im allgemeinen innerhalb einer Pflanzenfamilie auf das V. gleicher oder ähnlicher Betaine nur

rechnen können, wenn man Pflanzen untersucht, die sich im natürlichen System sehr nahe stehen. Die von den Vff. auf Betaine untersuchten Pflanzen und ihre Resultate sind aus nachstehender Tabelle zu ersehen:

Kompositen:	(Gefunden)
Chrysanthemum cinerariifol.	<i>Stachydrin</i>
Nyctaginaceen:	
Mirabilis jalapa	<i>Trigonellin</i>
Labiaten:	
a) Ajugoideae: Ajugeae: Ajuga reptans	Kein Betain
Rosmarineae: Rosmarinus offic.	Kein Betain
b) Stachyoideae: Nepeteae: Glechoma hederacea	Kein Betain
Stachyeae: Galeopsis grandifl. seu ochroleuc.	<i>l-Stachydrin</i>
Rutaceen:	
a) Aurantioideae: Citrus medica	<i>Stachydrin</i>
Citrus aurantium amar.	<i>l-Stachydrin</i>
b) Rutoideae: Fagara xanthoxyl.	Kein Betain.

In allen mit genügend Material daraufhin untersuchten Objekten (Chrysanthemum, Ajuga, Rosmarinus, Glechoma, Galeopsis) konnte ferner *Cholin* nachgewiesen werden.

Aus dem experimentellen Teil sei folgendes erwähnt: Das aus dem sogenannten dalmatinischen Insektenpulver, den gepulverten Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium Bocc. von MARINO-ZUCCO (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 4. I. 247; 95. I. 1068 etc.) erhaltene Alkaloid *Chrysanthemum* ist keine einheitliche Verb., sondern besteht aus einem Gemisch, aus welchem Vff. Cholin u. Stachydrin zu isolieren vermochten. — *Trigonellin*pikrat, $C_7H_7O_2N \cdot C_6H_5O_7N_3$, Prismen, F. 198 bis 200°; ll. in W., wl. in absol. A., ll. in Methylalkohol, fast unl. in Ä. — Das aus Galeopsis (s. o.) erhaltene Chlorhydrat des *l-Stachydrins* bildet Prismen, aus W., F. ca. 235°; zwl. in absol. A., ca. 0,23 g in ca. 15 ccm; $[\alpha]_D = -26,5^\circ$ (0,8000 g in 11 ccm W., bzw. 0,3120 g in 10 ccm W. Ein von N. T. DELEANO aus den Blättern der bitteren Orange isoliertes *l-Stachydrin*chlorhydrat zeigte $[\alpha]_D^{18} = -26,2^\circ$ (0,5911 g in 11 ccm W.). Die freie Base, hergestellt mittels feuchten Silberoxyds, ist hygroskopisch, ll. in W., A., schmeckt süßlich, reagiert neutral. Chloraurat, $C_7H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$: F. 225°; Pikrat, $C_7H_{13}O_2N \cdot C_6H_5O_7N_3$: Gelbe Nadeln, F. 195°. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Barytwasser wird das *l-Stachydrin* zum Teil racemisiert. — Die *Ggw. von Cholin neben Betainen* kann man dadurch erkennen, daß sein Phosphorwolframat in sodaalkal. Lsg. im Gegensatz zu dem des Stachydrins u. anderer Betaine nur unvollkommen l. ist. — Die Methode der direkten Ausfällung von Cholin und event. vorhandener Betaine mit alkoh. Sublimatlg. nach vorausgegangener Reinigung des Extrakts mit Bleiessig (vgl. SCHULZE, Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 157; C. 1909. II. 13) läßt sich auch zur Gewinnung von Stachydrin aus Pflanzenteilen verwenden, führt aber selbst bei mehrwöchentlichem Stehen der Quecksilberfällung kaum zu der mit Phosphorwolframsäure erzielten Ausbeute. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 290—302. 26/3. [8/3.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Siegfried Strakosch, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel von Beta vulgaris*. Entgegnung an RUHLAND (S. 1222); Vf. hält seine mit Hilfe des mikrochemischen Osazonverf. erhaltenen Ergebnisse aufrecht. Danach enthält das Mesophyll der Blattfläche nur Dextrose, der Auswanderung dieser in die Nerven folgt sekundär das Auftreten der Lävulose, der Rohrzucker bildet sich später als diese beiden Monosaccharide, u. zwar ausschließlich in den Blattnerven u. scheint

als solcher in die Wurzel zu wandern. (Vgl. STROHMER u. BRIEM, sowie STROHMER, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 23 u. 37. 18; C. 1906. I. 1455 und 1908. I. 1469.) (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 41. 224—27. Wien-Hohenau.) RÜHLE.

Chas. P. Fox, *Über Perillaöl*. Das Öl der Samen von *Perilla ocimoides* (Nat. Ord. Labiateae) wird in Indien, China und Japan gebaut und zur Herst. wasserreicher Stoffe verwendet wird. In Amerika angebaut ergibt, die Pflanze Samen, die um 20% leichter sind als die japanischen. Durch Extraktion mit Bzl. erhält man aus japanischem Samen 45% Öl, aus amerikanischem 41%. Amerikanisches Perillaöl ist dünnflüssiger als das japanische Öl, vom Leinöl unterscheidet es sich durch langsames Eintrocknen und hat den Vorteil, bessere Ölhäute zu geben. Nebenprod. werden bei der Ölgewinnung nicht erzielt, die Ölerträge sind geringer als bei Flachs. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 229—30. März.) STEINH.

C. Hartwich, *Über eine Sammlung bolivianischer Drogen*. (Forts. von Schweiz. Wchsch. f. Chem. u. Pharm. 47. 125; C. 1909. II. 2016.) Vf. berichtet über die in Gemeinschaft mit A. WICHMANN ausgeführten Unterss. von zwei bolivianischen Harzen. Das erstere Harz, Estoraque oder Benjui (Styrax oder Benzoe) genannt, stammt von *Styrax Pearcei* Perk. var. *bolivianus* Perk. aus der Gegend von Buena Vista in Ostbolivien. Die chemische Unters. dieses Harzes unter Benutzung der von LÜDY (Arch. der Pharm. 230. 43; C. 93. I. 751) bei der Unters. der Sumatrabenzoe befolgten Arbeitsweise ergab eine vollständige Übereinstimmung der beiden Harze bis auf das Resinotannol. Das Prod. des bolivianischen Harzes, vom Vf. *Boliresinotannol* genannt, zeigte die Zus. $C_{15}H_{17}O_4$, war in Essigester völlig l., gab in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine dunkelbraune, mit $K_2Cr_2O_7$ eine orangegelbe Fällung, begann bei 168° zusammenzusintern u. bei 210° sich zu zers. Das zweite, gleichfalls Estoraque genannte Harz stammte von *Styrax camporum* Pohl. Im Gegensatz zu dem ersteren Harz entw. es bei der Behandlung mit $KMnO_4$ keinen Benzaldehydgeruch, war also frei von Zimtsäure. — An den chemischen Teil schließt sich eine botanische Beschreibung der zugehörigen Rinden. (Schweiz. Wchsch. f. Chem. u. Pharm. 50. 237—43. 27/4.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und A. Fichtenholz, *Über die Gegenwart von Arbutin in den Blättern von Grevillea robusta (Proteaceen)*. Veranlaßt durch eine Beobachtung von O. HESSE, wonach die getrockneten Blätter, Blüten u. Zweige des südafrikanischen Strauches *Protea mellifera* Hydrochinon enthalten, haben Vf. einige andere Proteaceen, u. zwar die Blätter von *Banksia integrifolia* L., *Hakea suaveolens* R. Br. u. *Grevillea robusta* A. Cunn. nach der biochemischen Methode von BOURQUELOT auf die Ggw. von Glucosiden untersucht und in allen dreien ein durch Emulsin spaltbares Glucosid nachgewiesen. Die Blätter der beiden ersten Arten enthielten nur wenig, diejenigen der dritten Art weit mehr dieses Glucosids. Die nähere Unters. der Blätter von *Grevillea robusta* ergab, daß dieses Glucosid aus *Arbutin* besteht, welches in reiner Form isoliert wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1106—8. [22/4.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 425—30. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, Rosenblatt und Frau Rosenblatt, *Untersuchungen über die vergleichsweise Hydrolyse der Saccharose durch verschiedene Säuren in Gegenwart der Sucrase aus Aspergillus niger*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 464—68. 5/5; C. 1912. I. 1224.) DÜSTERBEHN.

R. Chodat, *Neue Untersuchungen über die oxydierenden Fermente*. (Fortsetzung)
V. Die Eiweißstoffe und ihre Derivate in Gegenwart des Reagens *p*-Kresoltyrosinase.

In einer früheren Arbeit (S. 1032) hatte Vf. gezeigt, daß die Kresolytysinase ein Reagens auf *Aminosäuren* u. *Peptide* ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate für verschiedene Peptide, die teils durch Hydrolyse aus Eiweißstoffen, teils synthetisch gewonnen waren, und für *Peptone* präzisiert. Als Maßstab wurde die mit *Glykokoll* erhaltene Färbung gewählt, und es zeigte sich, daß die verschiedenen Isomeren der Aminosäuren, wie des *Alanins* und des *Leucins* mit verschiedener Intensität reagieren. Die Verschiedenheit wird sterisch gedeutet. Des weiteren wurden von Diaminosäuren das *Cystin*, das *Arginin*, ferner das *Tryptophan*, α -*Pyrrolidincarbonsäure* oder α -*Prolin* mit positivem Resultat geprüft, während die Rk. bei *Anthranilsäure* negativ ist. Die synthetisch gewonnenen Polypeptide: *Diglycylglycin*, *Glycin-l-tyrosin*, *Glycyl-d-Alanin*, *d-Alanyl-d-leucin*, *l-Alanyl-glycylglycin*, *l-Leucyl-l-leucin* zeigten sämtliche Farbreaktionen. Die einzelnen Beobachtungen entziehen sich der auszugsweisen Mitteilung; es sei deshalb nur erwähnt, daß auch *Peptone*, *Eiweißstoffe*, wie *Ovalbumin*, *Gelatine*, *Edestin* und *Casein*, mit der Tyrosinase reagieren, ebenso *Albumosen* u. die den Eiweißstoffen nahestehenden *Pigmente*. Zusammenfassend ist zu sagen, daß alle durch Hydrolyse aus Eiweiß entstehenden Prodd., auch das *Indol*, in Ggw. von Phenolen oder Tyrosin enthaltender Peptide unter dem Einfluß des Tyrosinaseenzymis wasserlösliche oder unl. Pigmente liefern. Danach ist es wahrscheinlich, daß *Indigo* und andere vegetabilische Farbstoffe aus Eiweiß unter der Einw. eines Enzymis entstehen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 225—48. 15/3.) LÖB.

E. Ramann, *Die Wanderungen der Mineralstoffe beim herbstlichen Absterben der Blätter* hatte Vf. schon früher durch regelmäßige, von Monat zu Monat wiederkehrende Analysen von Buchenblättern untersucht (Ztschr. f. Forst- und Jagdwesen 30. 159). Diese Unterss. wurden jetzt durch Analysen von Blättern des Spitzahorns, der Birke, der Eiche und der wilden Akazie ergänzt. Es zeigte sich, daß beim normalen Absterben der Blätter der Bäume eine starke Wanderung von Stickstoffverbindungen (Eiweiß) aus den Blättern zum Stamm stattfindet. Die Rückwanderung von Kalium und Phosphorsäure aus den Blättern zum Stamm scheint von der Ernährung des betreffenden Stammes beeinflußt zu sein; in der Regel wandert Phosphorsäure in erheblicher Menge; die Rückwanderung des Kaliums scheint auf (relativ) kalireichen Böden nur gering zu sein. Kalk und Kieselsäure nehmen in den absterbenden Blättern meist zu, vielfach in so starkem Maße, daß sich der Gehalt der Blätter an diesen Stoffen verdoppelt. Die Stoffwanderungen vollziehen sich zumeist erst während des Vergilbens und Absterbens der Blätter, also in relativ kurzer Zeit. Es ist ihnen, wie eine Berechnung des Vf. zeigt, eine nicht unerhebliche Bedeutung für die Ernährung der Bäume zuzuschreiben. Beim normalen Absterben des Baumes wandert ca. $\frac{1}{6}$ des im Baume enthaltenen beweglichen N in den Stamm zurück. (Landw. Vers.-Stat. 76. 157—64. 22/2.) KEMPE.

E. Ramann, *Mineralstoffwanderungen beim Erfrieren von Baumblättern*. Schon früher hatte Vf. (Ztschr. f. Forst- und Jagdwesen 13. 20) erfrorene u. unbeschädigt gebliebene Triebe von Eiche, Tanne u. Fichte untersucht. Die hierbei gefundenen Differenzen im Mineralstoffgehalt des beschädigten und des lebenden Laubes hatte er auf Auswaschung zurückgeführt. Diese Ansicht ist nach neueren *Analysen von Birnbaumblättern*, von denen ein Teil im Herbst durch Frost getötet, ein anderer unbeschädigt geblieben war, nicht aufrecht zu erhalten. Es zeigte sich in den erfrorenen Blättern eine Abnahme an Kali und Phosphorsäure und eine Zunahme an Kalk in derselben Weise, wie sie im Herbst in absterbenden Blättern auftritt (vgl. vorst. Ref.). Diese Rückwanderung erreicht nur nicht die Höhe wie beim normalen Tode der Blätter. Der Aus- und Eintritt der Stoffe findet in der

kurzen Zeit zwischen Auftauen und Abtrocknen der erfrorenen Blatteile statt und zeigt, daß im Pflanzenkörper rasch verlaufende, sich innerhalb weniger Stdn. abspielende Wanderungen vorkommen. Der Gehalt an Eiweiß dagegen bleibt beim Erfrieren der Blätter unverändert. Dieser Stoff geht dem Baume bei Frostbeschädigungen verloren. (Landw. Vers.-Stat. 76. 165—67. 22/2.) KEMPE.

Ravin, *Kohlenstoffernährung der Phanerogamen mit Hilfe einiger organischer Säuren und der Kaliumsalze derselben*. Vf. hat Radieschen in KNOPscher Nährlsg. unter Zusatz von Apfel-, Wein-, Citronen-, Bernstein- und Oxalsäure kultiviert u. gefunden, daß diese SS. u. ihre K-Salze von den Wurzeln der genannten Pflanze absorbiert und assimiliert werden. Die SS. selbst sind bessere Nährstoffe, als ihre sauren K-Salze u. diese wieder bessere Nährstoffe, als die neutralen K-Salze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1100—3. [22/4.*].) DÜSTERBEHN.

Raoul Combes, *Über ein Verfahren zur Kultivierung höherer Pflanzen in sterilem Nährboden*. Vf. beschreibt einen App., mit welchem es gelingt, Pflanzen zur fortschreitender Entw. zu bringen, indes deren Wurzeln in steriler Nährflüssigkeit verbleiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 891—93. [1/4.*].) GUGGENHEIM.

Th. Pfeiffer und E. Blanck, *Beitrag zur Frage über die Wirkung des Mangans auf das Pflanzenwachstum*. Nach einer kritischen Literaturübersicht berichten Vff. über eigene Düngungsversuche mit Mangansalzen (Carbonat und Sulfat), bei denen sowohl die Manganwrkg. als solche festgestellt, als auch geprüft werden sollte, ob verhältnismäßig hohe Gaben II. Mn-Salze im Einklang mit dem von LEIDREITER erzielten Ergebnisse (vgl. Dissertation, Rostock 1910.), keine Pflanzenschädigung, sondern immer noch Ertragssteigerung zu erzielen vermögen. Gefäßverss. mit Hafer und Freilandverss. mit Hafer und Futterrüben ergaben, daß Mn-Verbb. unter Umständen eine günstige Wrkg. auf das Pflanzenwachstum auszuüben vermögen, der Vf. allerdings vorläufig keine praktische Bedeutung beizumessen geneigt sind. — Vff. betonen noch, daß für die landwirtschaftliche Praxis nur solche Versuchsergebnisse wirklichen Nutzen stiften können, die der objektiven Kritik der Wahrscheinlichkeitslehre Stand zu halten vermögen. (Landw. Vers.-Stat. 77. 33—66. 21/3. 1912. [Nov. 1911.] Breslau.) KEMPE.

Th. Pfeiffer, E. Blanck und M. Flügel, *Wasser und Licht als Vegetationsfaktoren und ihre Beziehungen zum Gesetze vom Minimum*. Vff. stellten Gefäßversuche an, um den Einfluß einer wechselnden Wassergabe, bzw. einer Beschattung, welche die durch das Wachstum der Pflanzen bedingte Selbstbeschattung nachahmte, auf den Ertrag und den N-Gehalt des als Versuchspflanze dienenden Hafers festzustellen. Die Verss. lieferten folgende Ergebnisse: Der Wassergehalt des Bodens ist von ausschlaggebender Bedeutung. — Der Stickstoffgehalt der Ernteprodukte stieg unter dem Einfluß höherer N-Gaben, da es bei der geringen Wasserkapazität des benutzten Sandes an dem zur vollen Verwertung des N für eine möglichst ausgiebige Pflanzenproduktion erforderlichem W. fehlte. — Die Aufstellung von Maximalzahlen, bei denen durch weitere Zufuhr des betreffenden Nährstoffs keine nennenswerte Erntesteigerung erreicht werden kann, eröffnet für die Best. des Düngerbedürfnisses eines Bodens wertvolle Aussichten. — Die durch ein üppiges Pflanzenwachstum bedingte Selbstbeschattung setzt den Vegetationsfaktor Licht herab u. trägt daher zu einer allmählich sinkenden Erntesteigerung, sofern letztere durch die günstigere Gestaltung anderer Vegetationsfaktoren verursacht wird, bei.

Für die Abhängigkeit der Gesamternte (oberirdische Trockensubstanz) *y*

von der Stickstoffgabe x wurde auf Veranlassung der Vf. von O. FRÖHLICH die Gleichung $y = ax^2 + bx + c$ aufgestellt. Diese Gleichung für das Gesetz des Minimums paßt sich den Versuchsergebnissen besser an als die von MITSCHERLICH aufgestellte. Bei Überschreitung des Optimums eines Vegetationsfaktors muß eine Pflanzenschädigung eintreten, was bei einer graphischen Darstellung der erzielten Erntesteigerungen in einem Knickpunkte der betreffenden Kurve seinen richtigen Ausdruck finden muß; auch dieser Forderung trägt die FRÖHLICHsche Gleichung Rechnung. — Das Gesetz vom Minimum ist eine geradlinige Funktion, solange die in Betracht kommenden Faktoren, abgesehen von dem zu prüfenden, optimale Vegetationsbedingungen schaffen; sobald irgendein anderer Vegetationsfaktor ins relative Minimum zu geraten beginnt, wird sich eine Abweichung vom bislang geradlinigen Verlaufe der Erntesteigerung ergeben; jede Abweichung in diesem Sinne beweist, daß, abgesehen von dem zu prüfenden, noch ein oder mehrere Vegetationsfaktoren sich im relativen Minimum befunden haben. Diese Fassung des Gesetzes vom Minimum nimmt eine Zwischenstellung zwischen den Standpunkten WAGNERS und MITSCHERLICHs ein.

Höhere Wassergaben beeinflussen das Verhältnis der Korn- und Stroherträge in dem Sinne, daß die Kornerträge bei steigender Nährstoffzufuhr verhältnismäßig weniger zunehmen. — Der Wasserverbrauch pro Gramm der erzeugten oberirdischen Trockensubstanz, mit Ausschluß des von der Bodenoberfläche verdunsteten Wassers, betrug im Gesamtdurchschnitt der Verss. des Vfs. 364 g. Der Wasserverbrauch scheint nach diesen Verss., unabhängig von der Höhe der Nährstoffgabe, eine nur innerhalb der Fehlergrenzen schwankende, sonst aber sich gleichbleibende Größe zu sein. Die Pflanzen vermögen sich dagegen einem geringeren Wassergehalte des Bodens durch einen auch relativ verminderten Verbrauch anzupassen; sie sind befähigt, die verfügbaren Wassermengen möglichst sparsam zur Produktion ihrer Substanz zu verwerten. (Landw. Vers.-Stat. 76. 169—236. 22/2. 1912. [August 1911.] Breslau.)

KEMPE.

W. Arnold, *Über Frauenmilchfett*. Bei 2 Proben konnte Vf. an dem daraus hergestellten Fette folgende Werte (im Auszug) feststellen:

	Milch Nr. 1		Milch Nr. 2	
	Fett	nichtflüchtige Fettsäuren	Fett	nichtflüchtige Fettsäuren
Refraktometerzahl bei 40°	47,6	35,2	48,75	34,6
VZ.	206,08	216,55	205,0	214,5
Mol.-Gew.	—	259,10	—	261,6
Fettsäuregehalt	95,35%	—	95,37%	—
VZ.	216,1	—	214,9	—
Mol.-Gew. } der Gesamtfettsäuren	259,6	—	261,0	—
REICHERT-MEISZLSche Zahl	2,65	—	1,5	—
Mol.-Gew. der R.-M.-Säuren	—	—	123,9	—
POLENSKESche Zahl	1,65	—	1,45	—
Mol.-Gew. der Pol.-Säuren	—	—	193,7	—
Jodzahl	46,25	48,4	45,65	47,2
Ölsäuregehalt	51,4%	53,8%	50,7%	52,35%
Unverseifbares	0,424%	—	0,347%	—
Stearinsäure	—	nicht nachw.	—	nicht nachw.

Auf Grund dieser Befunde enthält das Frauenmilchfett rund folgende Bestandteile: 95,35% Gesamtfettsäuren; 0,4—0,7% wasserlösliche Fettsäuren, zum großen Teile aus *Caprylsäure* bestehend neben wahrscheinlich *Capron-* und *Buttersäure*;

50—51% Ölsäure; 44—45% wasserunl. ölsäurefreie Fettsäuren, von denen 25—35% auf *Palmitinsäure*, der Rest auf die SS. der *Caprin-Laurin-Myristinsäure*gruppe entfallen dürften. Wegen der Einzelheiten der Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden (vgl. auch LAVES, Ztschr. f. physiol. Ch. 19. 369; C. 94. II. 247).

Nach vorstehendem ist die chemische Zus. des Frauenmilchfettes ganz erheblich verschieden von der des Kuhmilchfettes; das wesentlich Verschiedene beider Fette ist nicht nur im verschiedenen Gehalte an wasserlöslichen SS. zu erblicken, sondern auch in deren Zus. Sie enthalten bei Kuhmilchfett vorwiegend Buttersäure, neben Capron- u. wenig Caprylsäure (mittleres Mol.-Gew. der SS. 100—106), dagegen bei Frauenmilchfett sehr viel Caprylsäure neben Capronsäure und vielleicht auch Buttersäure (Mol.-Gew. dieser SS. 128,9). Weiterhin ist bei Frauenmilchfetten der Ölsäuregehalt wesentlich größer als bei Kuhmilchfetten. (Vgl. Vf., S. 1337.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 23. 433—40. 1/5. [11/3.] München. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

William H. Strietmann und **Martin H. Fischer**, *Über die Kontraktilität von Catgut und die Theorie der Muskelkontraktilität*. Es wurden Verss. angestellt betreffend die Quellung u. Kontraktion von Catgut in W., Säurelsgg. verschiedener Konzentration und in Salzlsgg. Die beobachteten physikalischen Erscheinungen stimmen durchaus überein mit denen, welche bei der Kontraktion des quergestreiften Muskels auftreten. Auch die chemischen Bedingungen, welche beiden Erscheinungserihen zugrunde liegen, sind identisch. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 65—77. Februar. Cincinnati, Ohio.) HENLE.

Giuseppe Amantea, *Über die Fähigkeit des Fibrins und des Elastins, Erepsin zu fixieren*. Anschließend an die Verss. von ABDERHALDEN u. seinen Mitarbeitern (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 339; C. 1911. I. 1643), welche Elastin zur Aufnahme von Pepsin aus Magen- und Darmsaft verwendet hatten, sucht Vf. mittels Elastin u. Fibrin *Erepsin aus Darmsaft* zu isolieren. Es zeigte sich, daß dieses Ferment sich nur in spärlicher Menge an die genannten Proteine fixiert. Größer war die aus Pankreassaft aufgenommene Menge *Trypsin*. Ein Maß für die Quantität des fixierten Fermentes bestand in der formoltitrimetrisch verfolgten peptolytischen Wirksamkeit gegenüber einer 10%ig. Peptonlsg. (Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 139—44. 1/2. 145—50. 15/2. Rom. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

S. G. Hedin, *Die Immunisierung gegen Kalbslab*. Lab, das durch Zerstörung des Hemmungskörpers aus dem Zymogen gewonnen wird, entfaltet erst nach lange fortgesetztem Immunisieren denselben Immunisierungsgrad wie das Zymogen. Um die B. des Antilabs zu erklären, nimmt Vf. das Vorhandensein zweier spezifisch wirkender Hemmungskörper im Zymogen als möglich an. Er stützt sich dabei auf folgende Tatsachen. Hemmungskörper des Zymogens und durch Immunisieren erhaltenes *Antilab* stimmen in allen untersuchten Eigenschaften überein, nur beim Erhitzen auf 100° verhalten sie sich verschieden. Antilab verliert vollständig sein Hemmungsvermögen; die Hemmungsfähigkeit des Zymogens bleibt mindestens z. T. erhalten. Die hemmende Substanz verschwindet beim Erhitzen als solche, wofür aber eine andere in gleicher Weise spezifisch wirkende hervortritt. Auch frühere Verss. des Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 190; C. 1911. II. 700) sprechen für diese Annahme. Wahrscheinlich wird der im Zymogen erhaltene Hemmungskörper durch einen Prozeß gebildet, der dem der Immunisierung ähnlich ist. Mit der EHRLICH'schen Theorie der B. von Antikörpern können die Ergebnisse der Arbeit nicht

genügend erklärt werden, da um so mehr Antilab entsteht, je weniger Antigen zugeführt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 229—46. 18/3. [16/1.]) FÖRSTER.

J. Leva, *Über die Beziehungen des Bromnatriums zur Bildung nephritischer Hydropsien. (Substitution des NaCl durch NaBr bei der chlorarmen Ernährung.)* Durch Urannitrat nephritisch gemachten Kaninchen wurde pro Tag 1,25 g NaCl, bezw. die äquivalente Menge NaBr zugeführt. Die Verss. bestätigen einerseits die Tatsache, daß das Cl von der kranken Niere retiniert, und daß parallel damit auch eine entsprechende Menge W. zurückgehalten wird, das schließlich zu Ergüssen in der Pleurahöhle u. im Abdomen Veranlassung gibt. Sie zeigen andererseits auch, daß das Br, indem es sich zum Teil an Stelle des Cl zu setzen vermag, die Fähigkeit besitzt, Cl selbst bei kranker Niere zur Ausscheidung zu bringen. Es unterbleibt bei den „Br-Tieren“ nicht nur die Steigerung des Durstes, welche bei den „Cl-Tieren“ die Ursache einer stärkeren Wasseraufnahme abgibt, sondern es verläßt bei den Br-Tieren mindestens ein so großes Quantum W. in Begleitung von NaCl den Körper, und es kommen so keine oder viel geringere Ödeme als bei den Br-Tieren zustande. Das NaBr darf also vom diätetisch-therapeutischen Gesichtspunkt aus nicht bloß wegen seines salzigen Geschmackes als Ersatzmittel für NaCl betrachtet werden, sondern auch wegen seiner geringeren Retention durch die kranken Nieren, und seiner indirekten entwässernden Wrkg. durch Anregung der Entchlörung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 522—32. 12/4. Berlin. Innere Abt. des Krankenhauses der jüdischen Gemeinde.) GUGGENHEIM.

Moritz Brasch, *Studien zur Verdauungsleukocytose beim Kaninchen und beim Hund.* Nach Verabreichung von Nucleinsäure, Eiweiß, Fett und Kohlenhydrat an Hunde und Kaninchen im Hungerstadium tritt eine Verdauungsleukocytose ein. Sie wird je nach der Art der Nahrung nach verschiedener Zeit manifest u. erreicht ihren Höhepunkt nach 4—10 Stdn. Die Verdauungsleukocytose ist nicht als eine Abwehrenscheinung des Organismus, etwa Spaltprodd. gegenüber, zu betrachten. Sie ist verschieden von der Injektionsleukocytose nach parenteraler Zufuhr der Nahrungstoffe. Diese ist eine Schutzmaßregel des Organismus gegen artfremde Stoffe und äußert sich in einer einseitigen und intensiven Vermehrung der polymorphkernigen Leukocyten. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 381—411. 12/4. Erlangen. Lab. d. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Friedrich Kramm, *Beitrag zur Kenntnis des Abbaues der Proteine im Darmkanal.* Nach Eiweißfütterung zeigt die Unters. des Darminhaltes stets einen beträchtlichen Gehalt an Aminosäuren, der jedoch von dem an Peptonen stets übertroffen wird. Die Vf. neigen der Ansicht zu, daß der geringere Gehalt an Aminosäuren auf eine raschere Resorption derselben zurückzuführen ist. mit anderen Worten, daß der Abbau der Eiweißkörper größtenteils bis zu den Aminosäuren geht. Sie untersuchten die Schnelligkeit des Abbaues der Peptone des Darminhaltes nach dessen Entnahme aus dem Darm, indem sie den Chymus bei 37° aufbewahrten. Sie fanden schon eine erhebliche Vermehrung des Aminostickstoffes nach 1 Stde., nach 6 Stdn. erhielten sie bereits $\frac{2}{3}$ derjenigen Aminostickstoffmenge, die durch vollständige Hydrolyse mit rauchender Salzsäure nachweisbar war. Nach ihrer Ansicht würde die Hydrolyse noch schneller sein bei einer fortlaufenden Beseitigung der entstehenden einfachen Abbaustoffe, wie sie wahrscheinlich im Magendarmkanal durch andauernde Resorption stattfindet. Wenn auch nicht die Gesamtzunahme von Aminostickstoff auf die B. von Aminosäuren zurückgeführt werden darf, da einfachere Komplexe, die bei der Spaltung von Peptonen entstehen, ebenfalls Aminogruppen aufweisen, so läßt doch der hohe

Gehalt an Aminostickstoff, wie er nach 6 stündigem Verweilen im Brutschrank erhalten wird, ohne weiteres auf die B. großer Mengen von Aminosäuren schließen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 425—34. 9/4. [28/2.] Halle. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Friedrich Kramm, *Beitrag zur Kenntnis des Abbaues der Milcheiweißkörper durch Magensaft unter verschiedenen Bedingungen*. Der Abbau der Eiweißkörper in geronnener Milch schreitet rascher vor, als in nicht geronnener Milch; doch ist der Unterschied nicht erheblich. Dieses Resultat wurde aus dem Vergleich zweier Verss. erhalten, indem gleiche Teile Milch mit gleichen Teilen Magensaft versetzt wurden. Zur Verhinderung der Gerinnung wurden der einen Probe 0,5 g Natriumoxalat in 20 ccm Wasser gelöst, auf 100 ccm Milch, der anderen Probe dasselbe Quantum Wasser hinzugefügt. Nebengehende Verss., in denen die entsprechenden Mengen Natriumoxalatlsg. erst nach dem Magensaft zugefügt wurden, zeigten, daß das Natriumoxalat als solches die Pepsinwirkung verlangsamt. Doch verlief auch in diesen der Abbau rascher, als wenn die oben erwähnten Reagenzien in umgekehrter Reihenfolge vermischt wurden. Die Ursache ist in dem Niederreißen von Pepsin bei der Gerinnung von Casein zu suchen, wodurch eine gleichzeitige Verdauung von innen und außen bewirkt wird. Große Unterschiede in der Verdauung der Eiweißkörper wurden durch 5 Minuten währendes Kochen der Milch in dem Sinne bewirkt, daß die gekochte Milch nach Verdauung mit Magensaft weniger Aminostickstoff aufwies, als die ungekochte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 462—70. 9/4. [9/3.] Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

L. Lichtwitz, *Über chemische Gleichgewichte und Endzustände im Stoffwechsel*. Durch Zuführung von Harnstoff erhöht sich die Ausscheidung von Ammoniak und Aminosäuren; gleichzeitig tritt Sinken der relativen Harnstoffmenge auf. Die Erscheinung ist zu erklären durch die allen Fermentrkk. zukommende Eigentümlichkeit, daß das Ferment durch das zu bildende Prod. in seiner Tätigkeit gehemmt wird. Sie darf nicht als Gleichgewichtsrk. aufgefaßt werden, da die B. von Harnstoff auch nach beendeter Harnstoffzuführung gestört sein kann, vielmehr liegt eine Verschiebung des Endzustandes vor. — Die vermehrte Harnstoffbildung und stark verminderte Ammoniakausscheidung nach extremen Gaben von NaHCO_3 ist auf die Störung des Ionengleichgewichtes zurückzuführen, für deren Beseitigung sofort alle anderen Stoffwechselforgänge entsprechend modifiziert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 402—19. 3/4. [11/3.] Göttingen. Mediz. Klinik.) FÖRSTER.

Wilhelm Völtz und Walter Dietrich, *Die Beteiligung des Methylalkohols und des Äthylalkohols am gesamten Stoffumsatz im tierischen Organismus* wurde von den Vff. in Respirationsversuchen an Hunden untersucht, wobei sie denselben App. wie bei einer früheren Arbeit (vgl. VÖLTZ, BAUDREXEL, PLÜGERS Arch. d. Physiol. 138. 85; C. 1911. I. 831) benutzten. Nach Abschluß der Respirationsverss. wurde der Alkoholgehalt des Tierkörpers bestimmt. — Es zeigte sich, daß sich der Methylalkohol bei einer Zufuhr von 2 ccm pro Körperkilogramm nur in sehr geringem Umfang am Stoffumsatz beteiligt (zu ca. 3%). Innerhalb 48 Stdn. waren 39% oxydiert, und 37% noch im Kadaver enthalten. Die vollständige Elimination dürfte unter diesen Bedingungen erst in 3—4 Tagen erfolgt sein. Es muß daher die Aufnahme größerer Mengen Methylalkohol an einer Reihe von Tagen zu einer Anhäufung dieses Giftes im Organismus und zum Tode führen. Es gelingt übrigens, durch Steigerung der Atmung und Transpiration (Muskelarbeit, Erhöhung der Temp.), Aufnahme großer Wassermengen und Diuretica die Ausscheidung des Methylalkohols außerordentlich zu beschleunigen. Der Äthylalkohol beteiligt sich unter analogen Bedingungen in viel höherem Maße am Stoffwechsel (bei 10 stündigen

Verss. zu ca. 42^o/₃, bei 15 stündigen zu ca. 35^o/₆). Er dürfte 20 Stdn. nach der Zufuhr (2 cem pro Körperkilogramm) im Organismus vollständig oxydiert sein, abzüglich der geringen in Harn und Atmung ausgeschiedenen Mengen. (Biochem. Ztschr. 40. 15—28. 18/4. [14/2.] 513. 11/5. [23/4.] Berlin. Ernährungsphysiol. Abteil. des Inst. für Gärungsgewerbe der Landw. Hochschule.)
KEMPE.

W. Völtz, *Die Beteiligung des Methyl- und des Äthylalkohols am tierischen Stoffwechsel und über die Ursache der Giftigkeit des Methylalkohols*. Vf. berichtet zunächst über die vorstehend mitgeteilten Verss. Außerdem wurden an 2 Hunden Verss. über Methylalkoholtoleranz ausgeführt. Bei längerer Zufuhr von Methylalkohol hatte eine beträchtliche Anhäufung von Methylalkohol in den Organen stattgefunden, die den Tod der Tiere zur Folge hatte. Neben Methylalkohol wurde im Harn der beiden Hunde auch Ameisensäure bestimmt, deren Menge 6,4^o/₆ der Tagesdosis von Methylalkohol entsprach. Die giftige Wrkg. des Methylalkohols bei ihren Verss. führen Vf. auf die dauernde Schädigung bestimmter Organe, besonders des Zentralnervensystems durch Methylalkohol, bezw. sein Oxydationsprod., die Ameisensäure, zurück. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 211. 18/4. [1/3.*] Vortrag in der Berliner Physiologischen Gesellschaft.)
KEMPE.

Max Klotz, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel*. Der von Vf. (vgl. S. 507) festgestellte differente Abbaumodus der verschiedenen Stärkearten — anhepatischer, glykogener Weg bei der Haferstärke, hepatischer, glykogener Weg bei der Weizenstärke — war von BAUMGARTEN u. GRUND (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 104.) nicht bestätigt worden. Die abweichenden Resultate beruhen möglicherweise auf der verschiedenen Qualität der Haferstärkesorten, wahrscheinlich aber auf dem in der früheren Arbeit (l. c.) nachgewiesenen Einfluß der Darmflora, welche den *Mehlabbau im Darm* aufs Eingreifendste zu modifizieren vermag. Trotz dieser Relativität des Mehlabbaus bestehen bei den einzelnen Stärkesorten biochemische Differenzen, welche bedingen, daß die Säurebildung unter sonst gleichen Umständen bei der Weizenstärke am geringsten, bei der Haferstärke am größten ist. Werden Dextrose — äquivalente Teile von Weizen-, Roggen-, Gersten- u. Haferstärke mit Diastase und säurebildenden Bakterien vergoren, so zeigt die Aciditätszunahme vom Weizen zum Hafer größere Werte. In gleicher Weise zeigt die Vergärung mit Hefe beim Hafer eine rapidere und größere CO₂-B. als bei der Stärke. Diese leichtere Abbaufähigkeit beruht nicht in der chemischen Natur der Haferstärke, sondern in der physikalischen Struktur. Diese macht das Haferstärkekohlenhydrat für Fermente (auch für Trypsin u. Pepsin) leichter abbaubar als das des Weizens. Wird das Kohlenhydratmolekül physikalisch aufgeschlossen, so verläuft die enzymatische und bakterielle Zers. viel rascher. Dies erhellt durch Gärungsverss. an gekochter und ungekochter Kartoffelstärke mit Hefe + Pankreassaft. Hier zeigte sich auch der günstige Einfluß von Katalysatoren (K₂HPO₄, CaHPO₄). Die experimentellen Befunde ergeben Direktiven zum Verständnis und möglichst rationellen Durchführung von *Kohlenhydratkuren bei Diabetes*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 451—80. 11/4. Straßburg. Kinderklinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, *Bildung von Homogentisinsäure nach Aufnahme großer Mengen von l-Tyrosin per os*. Vorliegende Verss. wurden zur Entscheidung der Frage unternommen, ob die Homogentisinsäure, bei deren Erscheinen im Harn bei der Alkaptonurie Phenylalanin und Tyrosin als Ausgangsmaterial in Betracht kommen, als ein normales Stoffwechselzwischenprod. aufzufassen ist oder ob der Abbau der genannten Aminosäuren deshalb ein unvollständiger bleibt, weil er in abnormer Richtung verläuft. — Nur in einem Falle wurde bei einem Menschen

ohne Alkaptonurie nach Eingabe von 50 g l-Tyrosin per os, von dem ca. 44 g zur Resorption gelangten, Ausscheidung von Homogentisinsäure beobachtet. Unentschieden bleibt die Frage, ob dieser Befund als Beweis dafür angesprochen werden darf, daß auch vom normalen Organismus das gesamte Tyrosin über Homogentisinsäure abgebaut wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 454—61. 9/4. [9/3.] Halle a. S. Physiol. Inst. der Univ.) BUSCH.

Rudolf Fleckseder, *Die Kalomeldiurese. Ein Beitrag zur Wirkungsweise des Quecksilbers im Tierkörper.* Kalomeldosen von 0,05 bis 0,2 g bewirken an Kaninchen Harnvermehrung bis zum 6—7fachen der Vorperiode. Die Wrkg. ist ein Effekt der Hg-Ionen, wahrscheinlich der Mercuriionen, denn auch Mercuriammoniumchlorid, sowie auch die Thiosulfatverbindung des Hg⁺⁺ erzeugte eine gleichartige Diurese, während kolloidales Hg [Calomelol und kolloidales Hg (Clin)] unwirksam bleiben. Am günstigsten für das Zustandekommen der Diurese ist die allmähliche B. der wirksamen Ionen im Organismus. Sublimat wirkt zu stark toxisch um den *diuretischen Effekt der Hg-Ionen* noch sichtbar werden zu lassen. Als pathognomonisches Symptom der Hg-Wrkg. ergab sich eine ausgesprochene Blutverdünnung. Diese beruht nicht auf Durchlässigkeit einer durch Hg bewirkten vermehrten Quellbarkeit, nicht auf einer Gefäßwirkung, nicht auf einer Steigerung des Sekretzuflusses zum Darm aus Leber, Pankreas oder Darmschleimhaut und nicht auf einer spezifischen Nierenwirkung (vermehrte Wasserdurchleitung durch die Glomeruli oder Lähmung der tubulären Rückresorption), sondern die Hydrämie hat ihre Ursache in einer *Wirkung des Hg auf den Darm*, wodurch die Dünndarmresorption ausgeschaltet wird, während die Dickdarmresorption erhalten bleibt (Vers. mit Ileusfisteltieren). Subkutane Atropininjektion hemmt die Kalomeldiurese, jedoch nicht die Hydrämie, gleichzeitige Opiumzufuhr fördert die Diurese. Größere Kalomeldosen bewirken akute Vergiftungssymptome (Entzündungen der Dickdarmschleimhaut, merkuriale Nephritis), welche eine Diurese nicht zustande kommen lassen. — Aus den bei den Tierversuchen gewonnenen Anschauungen wird die Quecksilberdiurese beim Stauungshydrops des Menschen erklärt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 67. 409—50. 11/4. Wien. II. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

A. Schittenhelm, W. Weichardt und W. Grisshammer, *Eiweißumsatz und Überempfindlichkeit. I. Mitteilung. Über den Einfluß parenteral verabreichter Proteinsubstanzen verschiedenster Herkunft auf das Blutbild.* Intravenöse Injektionen von genuinem Eiweiß, Peptonen, bakteriellem Eiweiß erzeugen beim Hunde eine sofort eintretende Verminderung der Leukocytenzahl, deren Intensität von der Menge der eingespritzten Dosis und vom Material abhängig ist. Die Ursache der Leukopenie ist in einer funktionshemmenden Wrkg. der Injektion auf das Knochenmark zu suchen. Dem Stadium der Leukopenie folgt immer ein Stadium der Leukocytose. Auf den lymphatischen App. ist die Wrkg. der Injektion nicht sehr ausgesprochen, das erythropoetische System erfährt gewisse Störungen (vgl. Original). Ein prinzipieller Unterschied in der *Wrkg. der Peptone und der bakteriellen Eiweißstoffe auf das Blut* der Versuchstiere konnte nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. exp. Pathol. u. Ther. 10. 412—47. 12/4. Erlangen. Lab. d. med. Klinik u. hygien.-bakteriol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Schittenhelm, W. Weichardt u. F. Hartmann, *Eiweißumsatz und Überempfindlichkeit. II. Mitteilung. Über die Beeinflussung der Körpertemperatur durch parenterale Einverleibung von Proteinsubstanzen verschiedener Herkunft.* Eiereiweiß, Wittepepton, Seidenpepton, Aminosäuren, Bakterienproteine wurden Kaninchen u. Hunden intravenös injiziert. Mengen mit denen man bei Bakterienproteinen un-

fehlbar hohe Temperatursteigerungen weithin über die normale Grenze erhält, erzeugten bei tierischem Eiweiß oder seinen Spaltprodukten nicht die geringste Beeinflussung der Temp. Von letzteren erzeugte Wittepepton eine weitaus größere Wrkg. auf die Temp. als Seidenpepton. Die Temperaturveränderungen sind durch das Auftreten gewisser *Eiweißspaltprodukte mit spezifischer Gefäßwirkung* im Kreislauf bedingt. (Ztschr. f. exp. Pathol. u. Ther. 10. 448—78. 12/4. Erlangen. Lab. d. med. Klinik u. hygien.-bakteriol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alfred Pongs, *Yohimbin Spiegel als Blutdruckmittel, verglichen mit Nitroglycerin*. Ein Beitrag zur Bewertung spontaner u. künstlicher Druckbewegungen. In klinischen Druckversuchen mit kontinuierlicher (alle 5 Minuten) erfolgender Messung wurde in wenigen Fällen eine primäre geringe Senkung beobachtet. Binnen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. setzte in allen Fällen ein Anstieg von 5—35% ein, dessen Höhepunkt $\frac{3}{4}$ —1 Std. post Injektionem erreicht ist. Da keine einwandfreie Drucksenkung beobachtet wurde, lehnt Vf. *Yohimbin-Vasotonin* als Druckmittel ab. (Ztschr. f. exp. Pathol. u. Ther. 10. 479—521. 12/4. Berlin. Universitätspoliklinik.) GUGGENHEIM.

Desgrez und Dorléans, *Hypotensive Wirkung des Guanins*. Intravenöse Injektion einer wss. alkal. Lsg. von *Guanin* bewirkte bei Hunden und Kaninchen in Dosen von 0,02 bis 0,03 g pro kg eine deutliche Senkung des arteriellen Blutdrucks 24—40 mm. Vff. halten es für möglich, daß das Pankreas mittels dieses Purinkörpers auf innersekretorischem Wege eine dem Adrenalin antagonistische Wrkg. ausüben könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1109—11. [22/4.*]) GUGGENHEIM.

Hans Euler und Yngve Funke, *Über die Spaltung der Kohlenhydratphosphorsäureester*. Ein Tiervers., bei dem 1 g Calciumsalz des Esters der Tiernahrung, Brot und Heu, zugegeben wurde, zeigte, daß $\frac{3}{4}$ des aufgenommenen Esters im Tierkörper gespalten waren. Das Organ, in dem die Spaltung stattfand, konnte nicht festgestellt werden. Weder Trypsin noch Pepsin wirkten auf den Ester ein; Vers. mit Blut einerseits, mit Nierenmaceration andererseits ließen zwar eine geringe Spaltung des Esters erkennen, doch war die Wrkg. im Vergleich zu der der Hefenphosphatase, die von HARDEN u. YOUNG (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 321; C. 1910. II. 1075) im Hefenpreßsaft als spaltendes Enzym des Esters nachgewiesen war, eine sehr geringe. Die Verbrennung des Kohlenhydratrestes des Esters geht wahrscheinlich schneller vor sich, als die der unveränderten Hexosen. — Da sowohl die Pflanzenatmung wie die Hefegärung, Prozesse, die einander sehr nahe verwandt sind, durch Phosphate stark befördert werden, untersuchten die Vff., ob die Zuckerspaltung in tierischen Geweben durch Phosphate, bezw. durch einen dem Koenzym von HARDEN und YOUNG entsprechenden Aktivator beschleunigt wird. Es trat jedoch weder in Ggw. von Koenzym oder Phosphat Kohlensäureentw. ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 488—96. 9/4. [11/3.]) FÖRSTER.

Walter Levinthal, *Zum Abbau des Xanthins und Kaffeins im Organismus des Menschen*. Für die Verss. wurde das Xanthin als Natriumsalz benutzt, das der Formel $C_5H_4N_2O_2Na + H_2O$ entspricht. Die Berechnung nach dieser Formel verlangt einen Xanthingehalt von 79%, d. h. einen N-Gehalt von 29%. Die Kupferfällung nach KRÜGER-SCHMID ergab jedoch nur 65% Purinbase entsprechend 24% N, so daß in dem Präparat 14% Verunreinigungen enthalten sind. Bei Stoffwechsellvers. betrug die Steigerung des N-Umsatzes nach Verabreichung von 4,1 g Xanthinpräparat 6,6—13% der verfütterten Menge. Für einen weiteren Stoffwechsellvers. wurde das Präparat in wenig Natronlauge gelöst und unter starkem

Umrühren durch Essigsäure wieder ausgefällt, wodurch ein gelblichweißes, kolloidales Prod. entstand. Es wurden 38% des verfütterten N wiedererhalten. Die großen Verschiedenheiten bei der Wiedergewinnung des N sind durch die Darmresorption zu erklären, durch die das Purin einer schwer kontrollierbaren bakteriellen und fermentativen Zerstörung unterworfen wird. Bei einem Versuch, bei dem das Xanthin in Piperazin gelöst subcutan injiziert wurde, wurden 81,5% als Harnsäure, 7,5% als Basen wiedergefunden. Hierdurch wird es sehr wahrscheinlich, daß das Xanthin quantitativ ohne Sprengung des Purinringes wieder ausgeschieden wird, wobei die Hauptmenge zu Harnsäure oxydiert, ein kleiner Rest unverändert abgegeben wird. — Die Steigerung der Harnsäure im Urin nach Eingabe von Kaffein resp. kaffeinsaurem Natrium ist wahrscheinlich nur als Folge der diuretischen Kaffeinwrkg. anzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 259—79. 26/3. [29/2.]. München. II. Med. Klinik.)
FÖRSTER.

Friedrich Simon, *Über das Verhalten des Hefegummi im tierischen Organismus.* Verfüttertes Hefegummi wurde durch den Darmtraktus des Hundes und Kaninchens zum großen Teil resorbiert; gleichzeitig trat eine deutliche Vermehrung des Leberglykogens auf. Die Frage, ob das Hefegummi als solches oder erst nach voraufgegangener Hydrolyse aufgenommen wird, bleibt ungelöst. Doch scheint die Wirksamkeit der intestinalen Verdauungsfermente bei der Aufschließung des Hefegummi nicht in Betracht zu kommen, da das Hefegummi nach SALKOWSKI weder durch Gärung, noch durch Autolyse, noch durch irgend ein hydrolytisches Ferment angreifbar ist. Eine weitere Stütze findet diese Ansicht in den Verss. von M. D. SWARTZ über den Einfluß von Bakterien und Fermenten auf verschiedene Pentosane etc. Vf. verweist am Schluß darauf, daß die gute Ausnutzung des Hefegummi vielleicht auf hydrolysierende Bakterienwirkungen bei erheblicher Resistenz gegen Verdauungsenzyme zurückzuführen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 218—28. 18/3. [16/2.]. Berlin. Chem. Abt. d. Path. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

B. Luzzatto und G. Satta, *Über das Verhalten des p-Jodanisols im tierischen Organismus.* p-Jodanisol erwies sich als eine relativ ungiftige Substanz. Es besitzt keine Ätzwirkungen und wird vom tierischen Organismus viel besser vertragen als o-Jodanisol (vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 393; C. 1911. II. 482). 5,8 g hatten am Hunde keine sichtlichen toxischen Wrkkg. Im Harn konnten ca. 50% des verabreichten Jods nachgewiesen werden. Spuren hiervon sind anorganisch und bis zum 3. Tage nach der Verabreichung nachweisbar. Die Ausscheidung des organisch gebundenen J, der Hauptmenge, erfolgt bis zum 5. Tag. Die eliminierte J-Verb. findet sich als Glucuronsäure- und Schwefelsäureäther, erstere scheinen vorzuwalten. Ob die Trennung dieser SS. an ein in den Kern oder in die Seitenkette tretendes Hydroxyl erfolgt, bleibt unentschieden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 151—64. 15/2. Turin. Chem. Abteil. d. Inst. f. Allg. Pathol. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Adriano Valenti, *Beitrag zum Studium des Verhaltens einiger organischer Arsenderivate (Salvarsan und Natriumkakodylat) im Organismus.* Vf. verfolgt an Menschen, normalen und syphilitischen Tieren die As-Ausscheidung im Harn nach subcutaner, oraler, intramuskulärer und intravenöser Administration von Salvarsan und von kakodylsaurem Natron. Schon 24 Stunden nach Verabreichung von gel. Salvarsan tritt As im Harn auf. Bei Verwendung von Emulsionen erscheint das As etwas später. Das As tritt zum großen Teile anorganisch auf. Der quantitative Nachweis erfolgte nach BOUVEAULT und über das Sulfid als As-Molybdat. An den Patienten war As noch am 11. Tage nachweisbar. Bei den Hunden

dauerte die Ausscheidung nach Eingabe von 0,4 g 23—25 Tage. Nach Verss. mit Organen in vitro bei 37° und nach den Analyseergebnissen von Organen mit Salvarsan behandelter Tiere findet die Abspaltung des As aus dem organischen Molekül wesentlich in der Leber und in der Niere statt. In den Muskeln finden sich nur Spuren von As. Das As-abspaltende Vermögen dieser Organe macht sich gegenüber kakodylsaurem Na nicht im gleichen Maße geltend; bei 37° wird kein As abgespalten. Die Ausscheidungsverhältnisse im syphilitischen Organismus zeigen keine wesentlichen Unterschiede von den normalen. Vf. hält es für möglich, daß der hohe therapeutische Wert des Salvarsans mit der leichten Ionisierbarkeit seines As in Zusammenhang steht. (Arch. d. Pharmacol. experim. 13. 165 bis 185. 15/2. Pavia. Inst. f. exper. Pharmakol. u. Med. Chemie.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Lindner, *Kann Methylalkohol von denjenigen Mikroben, welche Äthylalkohol zum Wachstum annehmen, als Kohlenstoffquelle benutzt werden?* (Vgl. S. 930.) Diese Frage ist nach den Verss. des Vfs. für *Oidium lactis* und *Sacch. membranaefaciens* zu verneinen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 185. 4/4. Berlin. Biolog. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) KEMPE.

A. Trillat, *Günstiger Einfluß, welchen die Vereinigung mit Proteus vulgaris auf die Entwicklung gewisser Kulturen ausübt.* (Vgl. S. 1326.) Vf. konnte experimentell nachweisen, daß der günstige Einfluß der durch faulende Eiweißstoffe entwickelten Gase auf die Lebensfähigkeit der Mikroben in erster Linie auf die Tätigkeit der diese Zers. hervorrufenden Mikrobe, des *Proteus vulgaris*, zurückzuführen ist. So wurde die Wirksamkeit der Milchsäuremikrobe u. die Entw. des *M. Prodigiosus* durch die Ggw. von *Proteus vulgaris* wesentlich gesteigert. Wie der *Proteus* wirkt auch der *Mesentericus*, dagegen ist die aktivierende Wrkg. des *Bacillus coli communis* nur eine geringe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1116—18. [22/4.*].) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, *Über die außerordentliche Empfindlichkeit des Aspergillus niger gegenüber Mangan.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 400—6. 20/4. — C. 1912. I. 1325.) DÜSTERBEHN.

S. Kostytschew, *Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Zuckergärung.* Vf. hoffte, die bei der Gärung sich eventuell bildenden Aldehyde als Zwischenprodd. zu polymerisieren, um sie so vor einer weiteren Oxydation zu schützen. Die Gärung von Traubenzucker, bezw. Rohrzucker durch Hefanol wurde in Ggw. von geringen Mengen von $ZnCl_2$ vorgenommen, wobei es sich erwies, daß $ZnCl_2$ ganz bedeutend die Entw. von CO_2 hemmt; wenn solche vergorenen Zuckerlsgg. nach 3—4 Tagen destilliert werden, ist im Dest. deutlich Aldehyd nachzuweisen; Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydraxon, $C_8H_7N_3O_2$; F. 127,5°. — Formaldehyd konnte nie nachgewiesen werden, wohl aber Ameisensäure(?). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1289—93. 11/5. [23/3.] Petersburg. Botan. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

Hans Euler und Helmer Bäckström, *Zur Kenntnis der Hefegärung.* II. Mitteilung (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 97; C. 1911. II. 630). Hexosediphosphorsäure, die durch Bindung von Phosphorsäure an einen Kohlenhydratrest mittels Trockenhefe oder Hefepreßsaft erhalten wird, resp. ihr Natriumsalz wird durch Zymmin oder Hefanol, aber nicht durch lebende Hefe H vergoren. Einer Glucoselsg., in der

Gärung durch lebende Hefe hervorgerufen ist, zugesetzt, wirkt das Estersalz als Katalysator, wobei es selbst nicht angegriffen wird. Schon durch geringe Mengen Estersalz wird eine Reaktionsbeschleunigung erreicht, die durch weitere Esterzusätze nur wenig vergrößert wird. Durch gut ausgewaschene Trockenhefe wird in Glucoselsg. mit dem Estersalz keine Gärung erhalten, wohl aber durch Waschlöslichkeit. Es ist zu bemerken, daß das Estersalz kein Koenzym im Sinne HARDENS und YOUNGS enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 394—401. 3/4. Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) FÖRSTER.

F. Schönfeld und W. Hirt, *Chemische Zusammensetzung von untergärigen Betriebshefen in Beziehung zu dem Verhalten bei der Gärung*. In Ergänzung früherer Mitteilungen (vgl. SCHÖNFELD, KRAMPF, Wehschr. f. Brauerei 28. 15; C. 1911. I. 1603 und SCHÖNFELD, HIRT, Wehschr. f. Brauerei 28. 421; C. 1911. II. 1834) veröffentlichten Vf. die Ergebnisse der Unterss. an mehreren Stellhefen von bestimmten Erscheinungsformen. Nach diesen Unterss. lassen sich die Bruchhefen gegenüber den Staubhefen in folgender Weise charakterisieren: Durch höheren Gehalt an Eiweiß, an anorganischen Bestandteilen, an Phosphorsäure und an Magnesia, durch höhere Triebkraft, durch niedrigen Gehalt an Glykogen, durch niedrigeres spezifisches Gewicht, durch höheren Gehalt an l. Phosphorsäure, sowohl anorganischer als organischer, und durch höheren Gehalt an l. Magnesia. (Wehschr. f. Brauerei 29. 157—59. 23/3. 174—78. 30/3.) KEMPE.

A. von Lebedew, *Über die Extraktion der Zymase*. Im Hinblick auf die Veröffentlichung von RINCKKLEBEN (Chem.-Ztg. 35. 1149; C. 1911. II. 1834) weist Vf. auf seine Macerationsmethode hin (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 744; C. 1911. II. 889), die in bequemerer und einfacherer Weise die Darst. wirksamer Hefensäfte gestattet. (Chem.-Ztg. 36. 365. 2/4. [Februar.] Moskau.) KEMPE.

P. Rinckleben, *Über die Extraktion der Zymase*. Zu vorstehender Mitteilung bemerkt Vf., daß die Methode von LEBEDEV tatsächlich einfacher und sicherer zum Ziele führt. (Chem.-Ztg. 36. 365. 2/4. [23/2.] Braunschweig. Lab. f. Chem. Technol. II. u. Landwirtschaftl. Chem. Gewerbe der Hochschule.) KEMPE.

A. J. J. Vandeveld, *Über die Proteolyse der Hefe*. Es wurde die Proteolyse von Bierhefe unter der Einw. von H_2O , HCl , $HCl + Pepsin$, Na_2CO_3 , $Na_2CO_3 + Trypsin$ und von Weinsäure in der Weise untersucht, daß man die Hefe sowohl in frischem Zustande, wie auch nachdem sie 16 Stdn. oder 75 Tage lang bei 37° der Einw. der genannten Agenzien ausgesetzt gewesen war, auf ihren Gehalt an Gesamt-N, an koagulierbarem N, an Albumosen-N, an Pepton-N und an Aminosäure-N untersuchte. Die Autolyse der Hefe in rein wässrigem Medium ging mit einer beträchtlichen Verminderung des Gehalts an koagulierbarem N einher, wegen der Gehalt an Pepton-N und Aminosäure-N zunahm. Unter der Einw. von HCl oder Weinsäure bildeten sich zuerst Albumosen, die sich sodann in Peptone umwandelten; Pepsin zeigte nur eine unbedeutende katalytische Wrkg.

Na_2CO_3 begünstigte die Proteolyse, es bildeten sich viel Aminosäuren; Trypsin wirkte deutlich katalytisch. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 107—12. April.) HENLE.

Arthur Harden und Dorothy Norris, *Die bakterielle Erzeugung von Acetyl-methylcarbinol und von 2,3-Butylenglykol aus verschiedenen Substanzen*. Teil II. (Forts. von S. 1045.) Es wurde die Einw. von *Bacillus subtilis* und von *Bacillus mesentericus vulgatus* auf Mannit u. von *Tyrothrix tenuis* auf Glucose u. Glycerin untersucht; ferner wurden nochmals Verss. über die Einw. von *Bacillus lactis aero-*

genes auf Glycerin ausgeführt, letztere unter Luftabschluß. Als Prod. der Einw. von *B. subtilis* und von *B. mesentericus vulgatus* auf Mannit und von *Tyrothrix tenuis* auf Glucose u. auf Glycerin wurde *Acetylmethylcarbinol* erhalten. Bei Einw. von *B. lactis aerogenes* auf Glycerin in Abwesenheit von Luft entsteht kein Acetylmethylcarbinol, wohl aber *2,3-Butylenglykol* und ferner Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, CO₂ und H. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 85. 73—78. 10/4. [29/2.*] Lister Institute.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fr. Croner, *Beitrag zur Theorie der Desinfektion*. Die Frage, die sich Vf. stellte, geht dahin, ob die Verstärkung der Wrkg. eines Desinfektionsmittels bei 37° gegenüber einer solchen von Zimmertemp. eine größere ist, als die Vermehrung der Lebensenergie der Bakterien, vorausgesetzt, daß diese sich in einem günstigen Nährsubstrat befinden. Die Verss. zeigten, daß man bei niedrigen Temp. mit geringeren Mengen Desinfektionsmittel eine ebenso starke Entwicklungshemmung hervorrufen kann, wie bei höheren Temp. mit größeren Mengen oder, anders ausgedrückt: bei Verwendung gleicher Mengen Desinfektionsmittel ist die Entwicklungshemmung bei niedriger Temp. größer als bei höherer. Die Frage, ob man bei Desinfektionsverss. die Bakterien einfach als Moleküle ansehen kann, ist zu verneinen. Innerhalb gewisser Grenzen, die durch die Bakterienart und das Desinfektionsmittel gegeben sind, werden die Bakterien wie Moleküle durch Desinfektionsmittel beeinflußt werden, aber man darf nicht verallgemeinern. Es ist nicht zugänglich, für die Wertbest. von chemischen Desinfektionsmitteln die Gesetze der physikalischen Chemie, die für Moleküle Gültigkeit haben, ohne Einschränkung auf Bakterien anzuwenden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 61. 75 bis 83. Berlin. Inst. f. Infektionskrank. Chem. Abt.) PROSKAUER.

K. Charitschkow, *Über die antiseptischen Eigenschaften des Kreosots*. Um festzustellen, welche Bestandteile des Kreosots die eigentliche antiseptische Wrkg. haben, die Phenole, Naphthaline oder Stickstoffverb. wurden Gelatinekulturen von Pilzarten (*Merulius lacrimans*, *Penicillium glaucum* u. einer Pilzart aus faulen Erdbeeren) mit Kreosotlsgg. versetzt, aus denen einzelne Bestandteile entfernt worden waren. Es zeigte sich hierbei, daß reines Kreosot ebenso antiseptisch wirkt, wie die Phenole und Stickstoffverb. für sich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 345—48. 20/3. II. MENDELEJEV-Kongreß. 28/12. 1911.) FRÖHLICH.

F. M. Litterscheid, *Eine geheime Bleivergiftungsgefahr?* In der Verzinnung der inneren Wandungen kupferner Wasserbehälter („Wasserschiffe“) und in dem zum Abdichten der Falzstellen benutzten Lote konnten 28—48% Pb nachgewiesen werden. Bei Verss., bei denen W. verschiedener Art länger als 24 Stdn. in den Behältern auf 80—90° und schließlich zum Sieden erhitzt wurde, konnte stets Pb im W. nachgewiesen werden. Anschließend wird die Frage, ob solche Gefäße nicht in gesundheitlicher Hinsicht bedenklich erscheinen müssen, aufgeworfen u. bejaht, u. die einschlägigen gesetzlichen Bestst. werden erörtert. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 440—45. 1/5. [13/3.] Hamm i. W. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

W. Henneberg, *Kefir und seine Bereitung*. Vf. weist zunächst auf den Unterschied zwischen Kefir und Yoghurt hin und geht dann des näheren auf die Darst. des Kefirs ein. Hierzu sind lebende Kefirpilze, aber keine Trockenpräparate zu benutzen. Es folgt noch eine Zusammenstellung der aus dem Kefir beschriebenen

Hefen und Spaltpilze. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 170—77. 28/3. 184—85. 4/4. Berlin. Techn.-wissenschaftl. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.) KEMPE.

Costantino Gorini, *Die frischen, gelagerten und getrockneten Rübenschnitzel in Beziehung zur Mikroflora und Sanität der Milch.* Frische und getrocknete Rübenschnitzel enthalten eine reiche Mikroflora hauptsächlich Gas erzeugender u. Fäulnis erregender Keime, die durch den Verdauungsweg in die Faeces übergehen u. von da leicht in die Milch gelangen können. Deshalb wirkt Milch von Kühen, die mit solchen Schnitzeln gefüttert werden, nachteilig bei ihrer Weiterverarbeitung oder bei Verwendung als Nahrungsmittel, und es ist vorderhand ratsam, solche Schnitzel in jeder Form von der Verfütterung an Milchkühe auszuschließen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 34. 35—40. 20/4.; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 241—45. 15/4. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RÜHLE.

O. Gratz, *Die Verfolgung der Proteolyse im Käse mittels der Formoltitrierung.* Um den Umfang und die Tiefe der Spaltung der Eiweißstoffe bei der Käsercifung festzustellen, kann man nach BONDZYNSKI und nach JENSEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 13. 161; C. 1905. I. 397) den in W. l. Stickstoff („Umfang“), die durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren N-Substanzen u. den Ammoniak-N („Tiefe“) bestimmen. Zur direkten quantitativen Messung proteolytischer Zers. eignet sich das Verf. der „Formoltitrierung“ von SÖRENSEN (Biochem. Ztschr. 7. 45; C. 1908. I. 143) vorzüglich, besonders bei Ausführung in mehreren Stadien (vgl. HENRIQUES u. GJALDBÄK (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 485; C. 1911. II. 564).

Vf. hat die Formoltitrierung in vier Stadien bei Extrakten verschiedener Käse ausgeführt, um zu sehen, ob sich dies Verf. zur Messung der Proteolyse im Käse eignet. Die Titrierung geschah nach SÖRENSEN (l. c.) in dem Rückstande von der NH_3 -Dest. (50 ccm Käsextrakt mit 100 ccm W. verd. und mit BaCO_3 destilliert); zur Fällung der Carbonate u. Phosphate wurden zunächst 2 ccm gesättigter BaCl_2 -Lsg. und 5 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Barytlauge zu dem Rückstande gesetzt und auf 200 ccm aufgefüllt. Nach kurzen Stehen wurde filtriert, 100 ccm mit HCl und Lackmus neutralisiert und mit Formol titriert. Die Unterss. wurden an 10 Käsen durchgeführt. Die Ergebnisse der Formoltitrierung sind in % des l. N ausgedrückt, diejenigen des 1. Stadiums auch in % des ganzen formoltitrierbaren N. Zum Vergleiche wurden auch der wasserlösliche N, der Zersetzungs-N (N der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren N-Substanzen) und der Ammoniak-N bestimmt (vgl. Tabelle des Originalen). Es wurde z. B. gefunden für:

	Zers.-N in % des l. N	Formoltitrierung				N des 1. Stadiums in % des ganzen formoltitrierbaren N
		1.	2.	3.	4.	
		Stadium				
Emmentaler	56,60	3,30	13,20	47,87	59,43	5,5
Limburger	27,97	0	4,16	25,06	28,12	—
Edamer	30,88	6,69	12,86	20,58	27,20	21,0
Camembert	14,62	0,70	3,50	7,79	9,91	7
Roquefort	59,67	2,82	7,54	45,16	52,21	5,4
Gorgonzola	44,41	3,65	10,97	42,68	45,12	8
Liptauer	26,95	3,09	9,83	22,18	27,80	11

(Ein Stadium wird stets zu den vorhergehenden addiert, so daß das 4. die Summe der 4 Stadien ist.) Der als Zers.-N angegebene N entspricht etwa dem N der Monoaminosäuren (Phosphorwolframsäure fällt nur NH_3 und Diaminosäuren Hexonbasen); durch die Formoltitrierung werden Mono- und Diaminosäuren er-

faßt; wenn trotzdem der Zers.-N in einigen Fällen etwas größer ist als der N des 4. Stadiums, so liegt dies an besonderen Verhältnissen, die im Original näher erörtert werden. Jedenfalls gibt die Formoltitrierung einen ähnlichen Einblick in die „Tiefe der Proteolyse“ im Käse wie die Fällungsverf. (vgl. auch BAILLY, S. 1640). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 379—84. 15/4. Gärungsphysiolog. Lab. des Dänischen Polytechnikums [Vorstand: O. JENSEN].) RÜHLE.

P. Carles und L. Barthe, *Nachweis von Arsenblei in den Weinen, Hefen und Kernen, welche aus mit Bleiarseniat behandelten Weinbergen stammten*. Weine aus Trauben, die mit überschüssigem Bleiarseniat behandelt worden waren, enthielten nach den Unterss. der Vf. Spuren von As u. Pb, die in chemischer Hinsicht als unwesentlich betrachtet werden können. Weine aus Trauben, die in normaler Weise mit Bleiarseniat behandelt worden waren, enthielten weder As, noch Pb. Die Hefen, welche von den obigen Weinen stammten, enthielten As u. Pb in nicht zu vernachlässigenden Mengen, u. zwar 0,0028 g, bzw. 0,0004 g As pro l. Die Körner der in normaler Weise mit Bleiarseniat behandelten Trauben waren frei von As u. Pb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 413—17. 20/4.) DÜSTERBEHN.

G. Graff, *Zur Beurteilung von Samoswein*. Aus eingehenden Analysen von 16 Samosweinen, unter denen sich 7 von unzweifelhafter Echtheit (sogen. Insel-samos) befinden, bzw. aus dem Alkohol-Glycerinverhältnis geht mit Sicherheit hervor, daß sämtliche Weine derart hergestellt wurden, daß der Most durch Zusatz von Spirit meist frühzeitig stumm gemacht u. an der Weitergärung verhindert wurde. Das Alkohol-Glycerinverhältnis schwankte bei diesen Weinen von 100:1,40 bis 100:3,35; unter der Annahme, daß im Laufe der Gärung auf je 6 Tle. Glycerin 100 Tle. A. entstanden sind, berechnet sich aus dem tatsächlich gefundenen Verhältnis, daß die Menge des durch Gärung entstandenen A. im Mittel knapp 33% des gesamten A. beträgt. Dies entspricht aber dem auf der Insel Samos für die Herst. von Wein üblichen Verf. Im Hinblick auf die Spritung sind Insel-samosweine zwar nicht mehr als naturreine Weine anzusprechen, im übrigen hat sich aber die Beurteilung dieser Weine gemäß unserem Weingesetz vom 15/4. 1909 nach den Heimatsgebräuchen u. den dort gültigen gesetzlichen Bestst. zu richten. Von letzteren kommt in Betracht das samische Weingesetz vom 15/6. 1909, das die Verarbeitung von Rosinen oder *Mistellen* („Mistelion“ und „Mistellewein“, d. i. eingedichter Rosinenmost) oder von fremdem Wein verbietet. Eine rechtliche Handhabe scheint demnach weder dafür zu bestehen, zu sagen, Samoswein sei kein Wein, weil er nur wenig durch Gärung entstandenen A. enthalte, noch dafür, zu verlangen, daß Samoswein wenigstens 6 g durch Gärung entstandenen A. auf 100 ccm Wein enthalten müsse. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 445—52. 1/5. [15/3.] Mannheim. Öffentl. Unters.-Anst. d. Stadt Weinheim.) RÜHLE.

H. Serger, *Verfahren der Begutachtung von Konserven und Hilfsmaterial*. Vf. bespricht Prüfung von Saatgut auf Keimzahl, von in Blechdosen konserviertem Gemüse auf Sterilität, von Farben auf Lichtechtheit, von gegrüntem Gemüse auf Kupfergehalt nach LAKUS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 662; C. 1911. II. 490) und Vf. (Chem.-Ztg. 35. 935; C. 1911. II. 1061), ferner von Gummidichtungsringen, Dosenlack u. Vernierungen. Die Ringe dürfen keinen S abspalten und kein Pb und Zn enthalten; der Lack muß gut haften und darf keine Schwermetalle und gesundheitsschädliche Farben enthalten. Die meisten Vernierungen entsprechen den Anforderungen; treten trotzdem Verletzungen der Vernierung ein, so sind besondere Inhaltsstoffe der Konserve die Ursache. Bei Rhabarberkompott z. B. wird diese Ursache auf den *Oxalsäuregehalt* zurückgeführt. Solche Kompotte

dürfen nur in Gläsern konserviert werden. (Pharm. Zentralhalle 53. 411—13. 18/4. Braunschweig.) RÜHLE.

Geo. A. Olson, *Die Zusammensetzung des trockenen Glutens und seine Beziehung zum Proteingehalt des Mehles*. Im Handel kommen Mehle mit geringem Gehalt an Protein und einem noch geringeren Gehalt an Gluten vor, auch das umgekehrte Verhältnis findet sich. Gluten zeigt einen schwankenden Gehalt an N, Asche, Stärke und Feuchtigkeit. Die Kupferreduktionszahl, die aus dem filtrierten Extrakt des mit S. hydrolysierten Glutens erhalten wird, hängt noch von einer anderen Substanz als Stärke oder Zucker ab. Im Mittel treten ca. 75% des Gesamtstickstoffgehaltes in das Rohgluten über. Mehle mit niedrigem Proteingehalt geben durch mechanische Verluste des Glutens im Mittel weniger als mittel- oder hochproteinhaltige Mehle. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 206—9. März 1912. [30/10. 1911.] Pullmann, Wash., Agric. Exp. Stat.) STEINHORST.

H. Keil, *Maisanalysen der Kampagne 1911/12*. Der Wassergehalt der untersuchten Maisproben schwankte zwischen 11,37 und 23,80%, der Stärkegehalt zwischen 44,23 und 65,13%. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 163—64. 21/3. Analyt. Lab. des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland.) KEMPE.

Medizinische Chemie.

Zangger, *Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die gerichtliche Medizin*. Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die gerichtliche Chemie wird vom Vf. in 3 Abteilungen besprochen: 1. Kritik und Verbesserung der bestehenden analytischen Untersuchungsmethoden. — 2. Die Anwendung der Untersuchungsmethoden der physikalischen Chemie zu speziell gerichtlichen Zwecken. — 3. Verwendung der physikalischen und physikalisch-chemischen Denkmethodik bei der Behandlung gerichtlich-medizinischer Probleme. — Vf. behandelt die Fällungsmethoden, Komplementablenkung, Elektrolyse, Best. des Gefrier- und Siedepunktes, des osmotischen Druckes, die optischen Verff., die katalytischen Vorgänge u. dgl. mehr, indem er die Anwendungsart an Beispielen erläutert. (Vrtljsh. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 43. II. Suppl.-Heft 3—18. März. 1912. [23/9.* 1911.] Zürich. Verhandl. d. VII. Tag. d. Deutschen Gesellsch. f. gerichtl. Med. Karlsruhe.) PROSK.

K. E. Boehncke, *Die Darstellung und Wertbestimmung der Heilsera*. Vf. bespricht die verschiedenen Arten der Darst. der Heilsera, die Vorsichtsmaßregeln, die dabei zu beachten sind, besonders die Injektionstechnik bei der Immunisierung der zum Heilserum ausgewählten Tiere. Den immunisierten Tieren wird durch Einstich in die Halsvene mittels Aderlaß Blut entzogen. Ein Pferd liefert 5—6 l Blut bei jeder Blutentnahme, und diese Menge entspricht ca. 3 l Serum. Das Blut wird in hohen, 1,5 l fassenden Standgefäßen steril aufgefangen und darin 2 Tage bei 10—25° ruhig stehen gelassen. Das abgeheberte Serum wird nach dem Stehen während einiger Tage nochmals in frische, sterile Kolben hinübergesaugt, sein Wert bestimmt und dann zur Verwendung abgegeben. Besser ist es jedoch, derartig vorbehandelte Sera längere Zeit bei niederer Temp. stehen zu lassen, wobei sich Cholesterin abscheidet. Bei kühler, vor Licht und bakterieller Verunreinigung geschützter Aufbewahrung hält sich derartiges Serum jahrelang unverändert; zur Konservierung erhält es einen Zusatz von 0,5% Phenol.

Die amtliche Prüfung der Sera wird im Kgl. Institut für experimentelle Therapie (Direktor: PAUL EHRlich) ausgeführt; sie erstreckt sich auf die Feststellung der

Unschädlichkeit und des Wirkungswertes. Als unschädlich wird eine Serumprobe angesehen, wenn sie völlig klar und frei von größeren Niederschlägen ist, keine bakteriellen Verunreinigungen enthält, bezw. bei den für die Veterinärpraxis bestimmten Seris den erlaubten Keimgehalt nicht überschreitet, nicht mehr als 0,5% Phenol besitzt, frei von Toxinen ist, u. ihr Eiweißgehalt einen bestimmten %-Satz nicht übersteigt. Man unterscheidet die *antitoxischen* und *antibakteriellen Heilsera*. Die ersteren lassen sich nur mit löslichen Bakteriengiften, sog. Filtratgiften erzeugen, während man zur Herst. der antibakteriellen Heilsera die Leibessubstanzen der Bakterien verwendet. Um den Wirkungswert der Antitoxinera zu definieren, mißt man den Gehalt an Antitoxinen durch Feststellung ihrer toxinneutralisierenden Kraft, wogegen der Wert bei den antibakteriellen Seris nach ihren Schutzwirkgg. im Tierexperiment bemessen wird. Wegen der Einzelheiten dieser Wertbest. muß auf das Original verwiesen werden. Eingehend wird die Wertbest. des Diphtherie- und Tetanusantitoxins behandelt. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 865—70. 3/5. [20/1.]* Vortrag im Bezirksverein deutscher Chemiker Frankfurt a/M.) PROSKAUER.

Laquerrière, *Erste Resultate bei der gynäkologischen Verwendung der Elektrolyse der Radiumsalze*. (Methode von HARET.) Die intracervicale und vaginale Applikation verd. Lsgg. von *Radiumbromid* (20 Mikrogramm pro 150 ccm V.) ergeben bei gleichzeitiger Elektrolyse günstige hämostatische und exsudatlösende Effekte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 901—3. [1/4.]*.) GUGGENHEIM.

A. Bonanni, *Einfluß der Temperatur auf die Kohlenoxydglucosurie*. Bei vorzugsweise N-haltiger Nahrung ist es leicht möglich, an Hunden eine *CO-Glucosurie* hervorzurufen. Diese wird durch niedrige Umgebungstemperatur begünstigt, durch Temperaturerhöhung verhindert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 123—38. 1/2. Sassari. Exper. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Miki Kintsi, *Die Diagnose der Schwangerschaft mittels der optischen Methode und dem Dialysierverfahren. Biologische Untersuchungen über Schwangerschaft*. Durch Eindringen blutfremder Stoffe in die Blutbahn, wie sie durch Absonderung von Chorionzottenbestandteilen während der Schwangerschaft gegeben sind, wird das Blut zur B. von Fermenten angeregt, die diese Stoffe durch Abbau unschädlich zu machen haben. Praktisch wurde diese Fermentbildung nachgewiesen durch die Änderung des Drehungsvermögens, welche Blutserum von Schwangeren, mit Placentapepton zusammengebracht, bewirkte gegenüber dem Drehungsvermögen von Lsgg. aus demselben Pepton und Blutserum von normalen Nichtschwangeren. Es gelang auf diese Weise, Blutproben von Schwangeren und Nichtschwangeren sicher zu unterscheiden. Die Hauptschwierigkeit in dem angegebenen Verf. liegt in der Darst. des Peptons aus Placenta. Es wurde als gelbliches Prod. durch partielle Hydrolyse von sorgfältig entbluteten Placenten von Menschen mit 70%ig. Schwefelsäure bei Zimmertemp. gewonnen. Durch wiederholte Reinigung läßt es sich als schneeweißes Prod. erhalten. Durch verschiedene rasche Arbeitsweise erhält man leicht Peptone, die zu weit abgebaut sind und deshalb nicht mehr benutzt werden können. Das Drehungsvermögen des Peptons muß genügend groß sein und beim fermentativen Abbau eine deutliche Änderung zeigen. Nur Unterschiede von 0,05° in der Ablesung wurden als wirkliche Änderungen angesehen, die tatsächlich bis 0,2° und höher gingen. Durch Erwärmen auf 60° wurde das Blut von Schwangeren inaktiv. Bei der Ausführung der Verss. wurde 1 ccm einer 0,5—2,5%ig. Placentapeptonlösung — als Lösungsmittel wurde physiologische Kochsalzlösung gebraucht — mit 1 ccm Serum in das Polarisations-

rohr gebracht und die Drehung der Lsg. festgestellt. Nach einer Stde., in späteren Verss. nach 6—8 Stdn. wurde die Ablesung wiederholt.

Der Abbau der blutfremden Stoffe durch Fermente wurde außerdem durch Dialyse nachgewiesen, indem die Außenflüssigkeit auf biuretgebende Substanzen geprüft wurde. Erbsengroße Placentastücke wurden gekocht, um etwa in der Placenta vorgebildete biuretgebende Körper zu entfernen, und sorgfältig ausgewaschen. Einige davon wurden dann mit 2 ccm Serum in einen kleinen Dialysierschlauch aus Fischblasenkondom gegeben, der in einen kleinen Erlenmeyer getaucht wurde, in dem sich 10—20 ccm W. befanden. Das Dialysat wurde in einem kleinen Reagensglas mit 1 ccm 33%ig. Natronlauge vermischt. Wurde hierzu vorsichtig tropfenweise sehr stark verd. Kupfersulfatlsg. gegeben, so trat bei Anwendung des Serums von Schwangeren, und nur dann, Rotviolettfrärbung ein. Diese Methode bezeichnen die Vf. als Dialysierverfahren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 249—58. 26/3. [25/2.] Halle. Physiol. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

Richard Weil, *Bemerkungen zur Arbeit von Dr. P. Kuschakoff, „Zur Frage über die Verwertung der Widerstandsfähigkeit menschlicher Erythrocyten gegenüber Cobragift für die Diagnose der Syphilis“*. Vf. schließt aus der Arbeit von KUSCHAKOFF (S. 1494), daß die Cobragiftkr. spezifisch für Lues ist, und daß sie eine wichtige Ergänzung der klinischen Hilfsmittel darbietet, indem sie gerade in den Fällen, wo die WASSERMANNsche Rk. im Stich läßt, die Diagnose feststellen kann. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 13. 216—18. 4/5. [11/4.] New-York-Dep. of experim. Therap. Cornell Univ. Med. School.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

A. Gillot, *Pharmazie*. Jahresbericht. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 123—27. 7/4. 176—88. 19/5. Paris. Ecole de Pharmacie.) BUSCH.

W. Mitlacher und O. Tunmann, *Pharmakognostische Rundschau*. Bericht über 1911 IV. (III. vgl. S. 937). (Pharm. Post 45. 245—46. 20/3. 253—55. 23/3. 265—66. 27/3. 273—76. 30/3. 289—91. 3/4. 297—99. 6/4. 309—11. 10/4. 329—30. 17/4. 337—38. 20/4. 349—51. 24/4. 357—58. 27/4. 373—74. 1/5. 381—82. 4/5. 393 bis 394. 8/5. 401—3. 11/5. 413—16. 15/5. 421—23. 18/5. Wien u. Bern.) BUSCH.

Linke, I. *Über die Methoden zur Bestimmung des Gehaltes der vegetabilischen Arzneidrogen an Extraktivstoffen, sowie über ihren Feuchtigkeits- und Aschegehalt.* — II. *Über die Herstellung von Extractum Hydrastis fluidum D.A.B. 5 und Extractum Cascarae Sagradae fluidum D.A.B. 5 bei stark verlangsamter Perkolation.* (Forts. von Apoth.-Ztg. 26. 398; C. 1911. II. 56). Vf. berichtet über seine Erfahrungen bei der Herst. der beiden obigen Fluidextrakte und der Unters. der betreffenden Drogen auf ihren Trockenrückstand, Asche- und Extraktgehalt. Vf. erzielte in beiden Fällen bei einer Abtropfgeschwindigkeit von etwa $1\frac{1}{2}$ Tropfen Perkolat pro Minute tadellose Präparate, ohne daß es nötig war, den Nachlauf über 1000 g pro kg Droge zu verwenden. (Apoth.-Ztg. 27. 321—23. 1/5.; 330—31. 4/5. Berlin. Apoth. d. Städt. allgem. Krankenhauses im Friedrichshain.) DÜSTERBEHN.

Gallois, *Über den Kermes Cluzel*. Der Kodex fordert vom Kermes u. a., daß er frei von Goldschwefel, Fe und Na-Hyposulfit sei, ohne aber anzugeben, auf welche Weise diese Verunreinigungen fernzuhalten sind. Vf. hat 8 Proben von technischem Mineralkermes und ein im Laboratorium dargestelltes Präparat nach

dieser Richtung hin untersucht und gefunden, daß diese Prodd. sämtlich in mehr oder weniger großen, stets aber in nachweisbaren Mengen die drei erwähnten Verunreinigungen enthielten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 431—38. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. (Forts. von S. 1671.) *Luminal* ist Phenyläthylbarbitursäure, weiße, geruchlose, etwas bitter schmeckende Blättchen aus h. W., F. 170—172°, ll. in organischen Lösungsmitteln und verd. Alkalien, fast unl. in k. W., wird durch längere Einw. des Alkalis unter Abscheidung von Phenyläthylacetylharnstoff zers. — *Blenotin* ist ein Antigonorrhoeum in Kapselform; die einzelne Kapsel enthält 0,16 g Ol. santali, je 0,02 g Myrrhe und Campher, 0,12 g Hexamethylentetramin, 0,11 g Borsäure und 0,02 g Champignonextrakt. — *Casein-Hydrol* ist ein neues Diabetesmittel, bestehend aus gleichen Teilen Magnesiumperhydrol mit 15% MgO₂ und Kalkcasein. — *Styptase*, ein neues Hämostypticum, besteht angeblich aus 0,218 tanninchlorsaurem Ca, 0,8 Hamamelis und 0,1 Fluoraten. (Pharmaz. Ztg. 57. 353. 1/5.; 374. 8/5.; 394. 15/5.) DÜSTERBEHN.

K. Feist, Untersuchung der Zusammensetzung von Dr. Foelsings Mucusan. Die Unters. dieses angeblich aus Diborzinkdi-o-oxybenzoat bestehenden Mittels gegen Schleimhauterkrankungen ergab folgendes. Die Zus. des Mucusans entspricht nicht der angegebenen Formel $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{B}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{Zn} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{B}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ und ist wechselnd, da in einer zweiten Probe weniger Salicylsäure gefunden wurde, als in der ersten. Eine lose Verb. von Zinksalicylat, Salicylsäure und Borsäure scheint vorzuliegen. Ein gleiches Verhalten wie Mucusan zeigen Mischungen aus 1,86 g Borsäure, 5,63 g wasserhaltigem Zinksalicylat und 4,13 g Salicylsäure (aus den theoretischen Werten), oder 2,11 g Borsäure, 5,63 g Zinksalicylat und 2,86 g Salicylsäure (aus den gefundenen Werten), wenn sie, in wenig W. gel., zur Trockne gedampft werden. (Apoth.-Ztg. 27. 306—7. 24/4. Gießen. Pharm.-chem. Abt. d. chem. Universitätslabor.) DÜSTERBEHN.

Rud. Kobert, Was ist Yohimbin-Schmidt? Die chemische und biologische Unters. des von der Firma Bengen & Co. in Hannover in den Handel gebrachten Yohimbins des Kreistierarztes Dr. SCHMIDT ergab, daß dieses Präparat neben Yohimbin *Veratrin* enthält. (Pharmaz. Ztg. 57. 332—33. 24/4. Rostock.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturehemie.

Fritz Fleischmann, Veränderungen, welche bei der Dürreubereitung im Grase vor sich gehen. Erkrankungen von Kälbern, die mit Heu gefüttert wurden, legten den Gedanken nahe, daß bei der Umwandlung des Grases in Dürreheu Stoffe verloren gehen, die für den wachsenden Organismus unentbehrlich sind. Die Verss. des Vf. hierüber ergaben tatsächlich, daß bei der Umwandlung des Grases in Heu nach dem Dürreheuverfahren selbst bei günstigen Vorbedingungen tiefgreifende Veränderungen im Grase auftreten. Es ist deshalb unrichtig, das Dürreheu als ein Grünfutter mit geringerem Wassergehalt aufzufassen.

Folgende Veränderungen finden bei der Dürreubereitung statt: Trockenmasse. Bei langsamem Trocknen des Grases treten Verluste an Trockenmasse ein, die um so größer sind, je länger die Trocknung dauert und je höher die bei der Trocknung herrschende Temp. ist. Beim Trocknen bei starkem Sonnenschein kann eine geringe Gewichtszunahme eintreten, die eine Folge der Assimilation der abgeschnittenen grünen Pflanzenteile zu sein scheint. Wird frisches oder welkendes Gras beregnet, so entsteht der Hauptverlust an Trockenmasse durch die Fortdauer

der Lebenstätigkeit der Pflanzenzellen. Bei welkendem Gras und noch mehr bei Heu tragen auch Mikroorganismen zum Verlust an Trockenmasse bei, aber in geringerem Maße. Am kleinsten sind die Verluste durch Auswaschen. — Phosphorverbindungen. Lecithin wird bei der Dürrebereitung nur dann zerstört, wenn die welkenden Pflanzen etiolieren oder wenn Bedingungen herrschen, die die Einw. von Bakterien erleichtern. Die Phosphorproteide erleiden immer einen Zerfall (bis zu 87%), der um so größer ist, je mehr Trockenmasse verloren geht. — Stickstoffverbindungen. Ein Verlust an N wurde nicht beobachtet. Vom Eiweiß wird bei langsamem Trocknen 10—50% zersetzt, und zwar infolge der Lebenstätigkeit der Zellen. — Rohfett erlitt stets Verluste, dagegen Rohfaser und Rohasche nicht. — Die stickstofffreien Extraktstoffe erlitten in allen Fällen der Dürrebereitung Verluste. Die saccharoseartigen Stoffe erlitten in allen Fällen Verluste, die dextrinartigen in den meisten Fällen und die Stärke bei längerer Trocknungsdauer. Die Verluste der gesamtwasserlöslichen Stoffe waren gering.

Bestimmungsmethoden: 1. Wasserbestimmung. Alle untersuchten Trocknungsverfahren führen nach einiger Zeit zur Gewichtskonstanz, d. h. bis zu einem Zustand sehr geringer Gewichtsabnahme. Die verschiedenen Vf. geben verschiedene Mengen Trockenmasse. Gleiche Trockenmasse wurde erhalten durch Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 bei Zimmertemperatur in langer Zeit (10 Tage), im Vakuumtrockenkasten bei 98° und im SOXHLETschen Backofen bei 105° in kurzer Zeit (3 Stdn.). Aus praktischen Gründen führte Vf. die Trocknung im Vakuumtrockenkasten nach v. SOXHLET bei 98° aus (Abbildung cf. Original). — 2. Veraschung. Es erwies sich das Säuregemischverfahren von NEUMANN als recht praktisch, besonders als Vorbehandlung zur Phosphorsäurebestimmung. Es wurde festgestellt, daß weder eintretende Verkohlung noch die Ggw. größerer Mengen von Chloriden Verluste an P_2O_5 verursachen. — 3. Die Phosphorsäurebestimmung wurde vom Vf. nach dem Verf. von N. v. LORENZ (Landw. Vers.-Stat. 55. 183; C. 1901. I. 644) im Anschluß an die Säuregemischveraschung ausgeführt: Die Säuregemischveraschung wird nach einmaliger Zugabe von 5 ccm konz. H_2SO_4 mit HNO_3 ausgeführt. Man hat dann nach Beendigung der Säuregemischveraschung eine annähernd konstante Menge konz. H_2SO_4 , die nach Verdünnen mit W. beim Neutralisieren mit NH_3 10,5—13 g Ammonsulfat in 50 ccm gibt. Man kann nun nach LORENZ Vorschrift die Best. ausführen, muß aber wegen des hohen Gehaltes an Ammonsalzen statt des LORENZschen Faktors den Faktor 0,03392 anwenden.

Trennung und Best. der in den grünen Teilen der Futterpflanzen vorkommenden Phosphorverbindungen. Vf. extrahiert das getrocknete pulverisierte Pflanzenmaterial nacheinander mit A., mit W. und mit $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4 . Aus dem wss. Extrakt wird durch Citratmagnesiummischung nur anorganische Phosphorsäure gefällt. Nicht gefällt wird ein Teil der Phosphorsäure, der sich wahrscheinlich in organischer Bindung befindet. Von diesem läßt sich beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren anorganische Phosphorsäure abspalten. Diese P-Verbb. bezeichnet Vf. als phytinsäureähnliche wasserlösliche Phosphorverbindungen. Ihre Menge bestimmt man, indem man im wss. Pflanzenextrakt P_2O_5 nach LORENZ bestimmt und hiervon das von anorganischer Phosphorsäure stammende P_2O_5 abzieht. P-Verbb., die weder durch das LORENZsche Molybdänverfahren, noch durch Citratmagnesiummischung aus dem wss. Extrakt gefällt werden, bezeichnet Vf. als glycerinphosphorsäureähnliche Phosphorverbindungen. Es beträgt das gesamtwasserlösliche P_2O_5 ca. 70%, das wasserlösliche anorganische P_2O_5 ca. 50%, das wasserlösliche phytinsäureähnliche P_2O_5 ca. 10%, das wasserlösliche glycerinphosphorsäureähnliche P_2O_5 ca. 10%, das säurelösliche P_2O_5 ca. 5% des Gesamt- P_2O_5 des Grases. — Lecithinbestimmung. Es zeigte sich, daß aus den Rückständen der wasser-

haltigen Alkoholextrakte mehr P-Verbb. gel. werden als aus den Rückständen wasserfreier Alkoholextrakte. Daher wird im frischen Gras mehr Lecithinphosphorsäure gefunden als in rasch getrocknetem Gras oder Heu. Die aus dem Rückstand der wasserhaltigen Alkoholextrakte in Ä. l. P-Verbb. lösen sich auch in anderen Lecithinlösungsmitteln und sind der Gruppe der Lecithine zuzuzählen. Von den mit absol. oder wasserhaltigem A. extrahierbaren P-Verbb. ist stets nur ein Teil in wasserfreiem Ä. l. Die Menge der durch A. extrahierbaren P-Verbb. wächst mit der Feinheit des zu extrahierenden Materials. Trocknen bei 98° im Vakuum ist ohne großen Einfluß auf die Menge der durch wasserhaltigen A. extrahierbaren P-Verbb. Nach diesen Beobachtungen bestimmt Vf. das Lecithin folgendermaßen: Das Material wird im Vakuum bei 98° wasserfrei gemacht, staubfein zermahlen und mit wasserhaltigem A. von 88—92 Gew.-% ausgekocht. Der in wasserfreiem Ä. l. Teil des Rückstandes wird versacht und seine Phosphorsäure als Lecithinphosphorsäure bezeichnet. In den Pflanzen vorhandene organische SS. haben auf die Menge der nachweisbaren Lecithinphosphorsäure keinen Einfluß. Alkoholische Pflanzenextrakte können, vor Licht geschützt, monatelang aufbewahrt werden, ohne daß ihr Gehalt an ätherlöslicher Phosphorsäure sich ändert. (Landw. Vers.-Stat. 76. 237—447. 22/2. Weihenstephan.)

KEMPE.

Heinrich Pudor, *Wasserverdunstung und Bodenkultur*. Bemerkungen über die gegenseitigen Beziehungen zueinander. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 147—49. 30/4. [20/4.])

RÜHLE.

E. Blanck, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Roterden*. Vf. veröffentlicht eine Anzahl von Analysen von Roterden des Mediterrangebotes. Zum Vergleich wurden zwei Proben rotgefärbter Erden aus nördlicheren Gegenden, die Vf. zum Unterschied von den eigentlichen Roterden als rote Erden bezeichnet, analysiert. Die Gesamtanalyse zeigte keine prägnanten Unterschiede zwischen den Roterden und den roten Verwitterungsprodd. nördlicher Breiten. Trotzdem dürfen letztere nicht mit den Roterden zusammengestellt werden. Zwar enthalten beide reichliche Mengen von Fe-Verbb., diese dürften aber in den Roterden mindestens zum Teil als freies Oxyd enthalten sein, während bei sonstigen rotgefärbten Verwitterungsprodd. kühlerer Breiten silicatisch gebundenes Fe eine Rolle zu spielen scheint. Leider gibt es kein Verf., das gestattet, freies Eisenoxyd, bezw. Eisenoxydhydrat neben schwach silicatisch gebundenem Fe einwandfrei nachzuweisen. Es ist nun aber anzunehmen, daß die Sesquioxyde, bezw. Hydroxyde zum Teil in kolloidaler Form in den Roterden enthalten sind. Es müßte sich das in einer großen Bodenoberfläche bemerkbar machen. Tatsächlich zeigte eine Best. der Bodenoberfläche (im wesentlichen nach RODEWALD-MITSCHERLICH), daß die Oberfläche der Roterden im Verhältnis zum Gehalt der Erden an Fe_2O_3 und l. Tonerde eine viel größere ist als die Oberfläche der roten Erden. Diese Verschiedenheit glaubt Vf. auf den Zustand der freien Sesquioxyde, bezw. die Bindung des Fe zurückführen zu können. (Journ. f. Landw. 60. 59—73. 26/3. 1912. [August 1911.] Breslau. Agrikult.-chem. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

W. Thaer, *Kolloidchemische Studien am Humus aus gekalktem und ungekalktem Boden*. (Vgl. Journ. f. Landw. 53. 9; C. 1911. II. 718.) Vf. extrahierte die Humuskolloide aus dem Boden (Kompost) mit W. und fällte sie dann mit A. Die Fällung gelingt nur in Ggw. von Elektrolyten. Die Fällungsmethode wirkt sicherer als Reinigung durch Dialyse oder Ultrafiltration. Die Humuskolloide aus ungekalktem Kompost enthalten mehr Asche als die aus gekalktem. Für erstere ist auch der prozentische Kohlenstoffgehalt geringer. Die Teilchen der Humuskolloide

sind amikroskopisch. Durch Dialyse vergrößerte Vf. die Teilchen, bis sie im Ultramikroskop zu zählen waren. Er bestimmte Teilchen von einem Gewicht von $2,6 \cdot 10^{-12}$ mg. Reine elektrolytfreie Humuskolloide wandern nach dem positiven Pol. Das Kolloid ist also negativ geladen. Die Humuskolloide besitzen eine ziemliche Diffusionsgeschwindigkeit. Die innere Reibung von konz. Lsgg. der Humuskolloide ist erheblich. Die Zustandsänderung durch Frost ist in den Kolloidlsgg. viel größer als die durch Austrocknung. Gegen kolloidales Gold verhalten sich die Humuskolloide ähnlich wie die Albumosen. Sie wirken nicht schützend. — Da es nicht möglich ist, ein kalkfreies Humuskolloid darzustellen, so scheint das Calciumsalz einer Humussäure vorzuliegen, und zwar ein dreibasisches Salz, das alkal. reagiert. Durch Dialyse kann man das zweibasische, neutral reagierende Calciumhumat erhalten. (Journ. f. Landw. 60. 1—18. 26/3. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) KEMPE.

Willi Thaer, *Düngungsversuche mit Phonolithmehl (Kalisilicat der Westdeutschen Eisenbahngesellschaft, Brohl a. Rh.)*. Die Düngungsversuche, zu denen Viets- und Pferdebohnen, Tabak und Kartoffeln als Versuchspflanzen verwendet wurden, führten ebenso wie die von anderer Seite ausgeführten Verss. zu einem sehr ungünstigen Resultat für das Kalisilicat. Es ist weder auf eine nennenswerte Wirkung, noch auf eine Nachwirkung des in ihm enthaltenen Kalis zu rechnen. (Journ. f. Landw. 60. 19—30. 26/3. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.) KEMPE.

F. Strohmer, H. Briem und O. Fallada, *Weitere Untersuchungen über das Abblatten der Zuckerrübe*. Früher angestellte Verss. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 175; C. 1908. II. 437) sind ergänzt worden durch Verss. über die Wrkg. des teilweisen Abblattens. Die im Großen durchgeführten Verss. zeigten, daß auch teilweises Abblatten für die Zuckerrübe schädlich ist, und daß ein frühzeitig erfolgendes teilweises Abblatten den Wurzel- u. Zuckerertrag stärker herabsetzt als ein später erfolgendes; ein zeitiges Entfernen von Blättern schädigt mehr den Wurzelertrag, ein späteres mehr den Zuckerertrag. Weitere Beobachtungen lassen darauf schließen, daß es namentlich die mittleren Blätter sind, in denen die Zuckerbildung vor sich geht. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 228—40.) RÜHLE.

Wilhelm Völtz, *Über die Verwendung der Trockenhefe als Kraftfuttermittel für Arbeitspferde und über die mit der Hefe hierbei gemachten Erfahrungen*. Vf. berichtet über Fütterungsversuche von ziemlich langer Dauer (fast bis zu 1 Jahr). Es ergab sich, daß in Rationen für Pferde zum mindesten die Hälfte des Körnerfutters durch die gleiche Nährstoffmenge in Form von Kartoffeln und Trockenhefe dauernd ersetzt werden kann, bei gleichbleibender Leistung der Tiere und bei Erhaltung des gleichen Körpergewichts. Pro 1000 kg Lebendgewicht u. Tag kann bis zu 1 kg Trockenhefe gereicht werden. (Wchschr. f. Brauerei 29. 209—11. Berlin. Ernährungphysiol. Abteil. des Inst. für Gärungsgewerbe der landw. Hochschule.) KEMPE.

J. Paechtner, *Aufgekochte Frischhefe ein vorzügliches Futter für Rindvieh*. Fütterungsversuche mit Milchkühen ergaben, daß Kühe auf die Dauer ganz erhebliche Mengen gekochter Frischhefe anstandslos vertragen u. sich dabei so vorzüglich befinden, daß sie ihre Milchleistung quantitativ u. qualitativ ganz bedeutend verbessern. Neben ihrem Nährwert dürften für die Hefe auch noch ihre heilsamen Wrkgg. bei Infektionskrankheiten sprechen. (Wehsehr. f. Brauerei 29. 225—27. 20/4. Berlin. Inst. für Gärungsgewerbe.) KEMPE.

Gustav Fingerling, *Einfluß organischer und anorganischer Phosphorverbindungen auf die Milchsekretion*. Bei den Fütterungsversuchen des Vfs. mit 2 Ziegen vermochte keine der geprüften P-Verbb. — Lecithin, Phytin, Casein, Nuclein, Nucleinsäure und Dinatriumphosphat — eine spezifische Wrkg. auf die Tätigkeit der Milchdrüse auszuüben, nicht einmal im Vergleich zu einem phosphorsäurearmen Futter. Die geprüften Phosphorträger steigerten weder die Milchmenge, noch die Menge der Milchbestandteile. Auch die Zus. der Milchtrockensubstanz blieb von ihrer Zufütterung unberührt. Sie vermochten weder den absoluten, noch den prozentischen Kalk- und Phosphorsäuregehalt der Milch asche zu beeinflussen. Die organischen P-Verbb. zeigten keine bessere Wrkg. als die anorganischen, so daß Vf. diese Verss. als weiteren Beweis dafür ansieht, daß der tierische Organismus auch mittels anorganischer Phosphate seinen Phosphorsäurebedarf zu decken vermag. Man kann also den Bedarf von Milchkühen an Kalk u. Phosphorsäure durch Beifütterung anorganischer Phosphate decken, wenn die Futtermittel für die Erhaltungs- u. Produktionszwecke nötigen Bedarf an diesen Stoffen nicht vollständig enthält, ohne besorgen zu müssen, daß der Milchbildungsprozeß Schaden nimmt. (Biochem. Ztschr. 39. 239—69. 18/3. [2/2.] Hohenheim. Landw. Versuchsstation.)

KEMPE.

A. Morgen, *Über die spezifischen Wirkungen der Futtermittel auf die Milchproduktion*. (Nach von C. Beger, G. Fingerling und F. Westhauser an der Versuchsstation Hohenheim ausgeführten Unterss. zusammengestellt.) Wie die Literaturübersicht des Vfs. zeigt, ist durch exakte Verss. bewiesen, daß zahlreiche Futtermittel eine spezifische Wrkg. auf die Milchproduktion ausüben. Vf. unterscheidet zweierlei Arten solcher Wrkgs., 1. die Wirkung auf den Ertrag an Milch und Milchbestandteilen, besonders Milchfett, und 2. die Wirkung auf die Beschaffenheit des Milchfettes. Erstere Wrkg. ist hauptsächlich den Reizstoffen, nicht der Beschaffenheit der Nährstoffe zuzuschreiben. Der Einfluß auf die Beschaffenheit des Milchfettes wird in erster Linie durch das Nahrungsfett oder durch einen Mangel daran ausgeübt. Fütterungsverss. des Vfs. und seiner Mitarbeiter bei 3 Schafen und 2 Ziegen scheinen dies zu bestätigen. (Landw. Vers.-Stat. 77. 17—31. 21/3.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fersmann, *Mineralogische Notizen*. IV. *Die quantitative Zusammensetzung der Erdrinde in % der Atomzahl*. Die von WERNADSKI (Mineralogie S. 9. Moskau 1910) für die Verbreitung der Elemente in der Erdrinde angegebenen Zahlen, rechnet Vf. in Atomprozente um; die so erhaltenen Werte werden nach Dekaden geordnet und ergeben eine bessere Übersicht. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 367—72. 1/3. [18/1.] Moskau. Mineralog. Lab. d. Städtischen Univ. v. Schaniawski.)

FISCHER.

S. Kusnezow, *Zur Mineralogie von Transbaikalien*. Vf. beschreibt einen Thorianit von Boschogotscha dessen Analyse ergab: ThO_2 1,2%; UO_2 14,1%; Ceritoxide 6,3%; Fe_2O_3 3,1%; SiO_2 0,8%, sowie einen Monazit vom Flusse Kamenka folgender Zus.: P_2O_5 27,5%; Ce_2O_3 27,1%; La_2O_3 30,8%; Di_2O_3 2,0; ThO_2 8,2%; $\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3$ 2,5%; SiO_2 1,65%; H_2O 0,78%. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 361—66. 1/3. [1/2].)

FISCHER.

Douglas B. Sterrett, *Die Edelsteinproduktion in den Vereinigten Staaten während des Jahres 1909*. Apricotin werden geschliffene Quarzgerölle mit rötlicher

oder gelbroter Farbe genannt. Eine Mischung von rosa bis weißem Dolomit mit grünem Talk aus einem Steinbruch bei Phillipsburg, N. J., erhält die Bezeichnung *Verdolit*. Ein purpurgraues oder braunes Gestein von Brighton bei Boston, Mass., welches mehr oder minder in Epidot umgewandelt ist, wird als *Creolin* eingeführt. (Min. Resources of the United States 1909. II. 739—808; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 38—40. 16/4. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

Austin F. Rogers, *Notizen über Pseudomorphosen, Versteinerungen und Umwandlungen*. Pseudomorphosen: Kupfer nach Cuprit (Calumet-Arizona Mine, Bisbee). Kupfer nach Chalcantit (?) (Carlisle, Arizona). Chalcodon nach Calcit (Guanajuato, Mexiko). Hämatit nach Markasit (Baker Mine, Lake County, Californien). Limonit nach Chalkopyrit (Granby, Missouri). Limonit nach Cerussit (Bunker Hill Mine, Burke, Idaho). Wad nach Calcit (Echo Mine bei Mojave, Californien). Calcit nach Aragonit (Livermore, Californien). Smithsonit nach Calcit (Granby, Missouri), nach Dolomit (ebendaher). Cerussit nach Calcit, Pyromorphit nach Bleiglanz, Calamin nach Calcit (Granby, Missouri). Muscovit nach Turmalin (Pala, Californien). Talk nach Aktinolith (Apperson Creek, Alameda County, Californien). Chryskoll nach Cuprit (Santa Margarita Mine, New Almaden, Californien und Mammoth, Utah), nach Calcit (Arlington, New Jersey und Reward Goldmine, Inyo County, Californien). — Versteinerungen: Koralle durch Sphalerit ersetzt (Galena, Kansas), Aviculopecten durch Pyrit (Leavenworth, Kansas), Gastropoden durch Limonit (Carnegie, Corral Hollow, Californien), Zweige durch Limonit (Bingham, Utah), Cederholz durch Malachit (ebenda), *Productus punctatus* durch Baryt (Elmont, Kansas). — Umwandlungen: Sphalerit in Schwefel (Galena, Kansas). Cölestin in Strontianit (Austin, Texas). Whiterit in Baryt (Northumberland, England). Pyrit in Copiapit und dieser in Limonit (San Jose, Californien). Hypersthen randlich in schwarze Hornblende (Arroyo Bayo bei Livermore, Californien). (Proceed. of the Amer. Phil. Soc. 49. 17—23; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 6—8. 16/4. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

V. M. Goldschmidt, *Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet*. Im ganzen werden 80 Kontaktminerale beschrieben, die primären derselben zerfallen in solche, die ohne, und in solche, die mit Stoffzufuhr entstanden sind. Zur ersten Gruppe gehören beispielsweise die Mineralien der gewöhnlichen Hornfelse (Andalusit, Cordierit, Hypersthen etc.), zur zweiten die pneumatolytisch gebildeten Minerale (die meisten sulfidischen Erze, Fluorit, Axinit, Topas etc.). Hier sei nur auf den *Helvin* (mit 7,65% ZnO) und den intensiv schwefelgelben *Axinit* von Aarvold mit D. 3,334 und der Formel $\text{HMnCa}_2\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{18}$ hingewiesen. Dem Original sind zahlreiche quantitative Analysen beigegeben. (Vid. Selsk. Skr. Mat.-naturv. Kl. 199. 227 bis 478; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 34—38. 16/4. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

E. Geinitz, *Kolloiderscheinungen in Konkretionen*. Im Anschluß an die Verss. von LIESEGANG (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 593; C. 1910. II. 1496) macht Vf. auf die in Diluvialtonen nicht seltenen Konkretionen aufmerksam, welche mitunter im Innern noch einen Pyritkern erkennen lassen, umgeben von konzentrischen hellen und härteren eisenschüssigen Schalen. Hier rückte also die übersättigte Lsg. von innen nach außen und bildete nur sprungweise feste Ndd. Auch in schadhafte, für photographische Zwecke lange benutzten Steingutschalen breitet sich die Silber- und Goldlsg. so aus, daß alternierende weiße und dunkle Zonen entstehen. Schließlich ist noch auf die konzentrischen oder planparallelen Streifungen in Feuersteinen hinzuweisen, die auf ähnliche Weise entstanden sein mögen und für rätselhafte Fossilien gehalten worden sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 282—87. 1/5. Rostock.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Über die Identität des Baumlerit mit dem Chlorocalcit*. Der von RENNER (S. 943) beschriebene Baumlerit ist mit dem Chlorocalcit SCACCHI identisch ($KCaCl_3$ oder $KCl \cdot CaCl_2$), da nicht nur die chemische Zus., sondern auch, soweit sich erkennen läßt, die physikalischen Eigenschaften beider übereinstimmen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 270—71. 1/5. Palermo.) ETZOLD.

A. Bentell, *Über die Isomorphieverhältnisse und die Konstitution der Markasit-Arsen kies- Glaukodotgruppe*. Die Arbeit zerfällt in einen dem Arsenkies, Markasit und Löllingit (Arseneisen) und einen dem Glaukodot u. Glanzkobalt gewidmeten Teil. Jener gelangt wesentlich auf dem Wege vergleichend-kritischer Interpretation der früheren Arbeiten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Zus. der Arsenkiese läßt sich durch die allgemeine Formel: $S_2Fe + nAs_2Fe$ ausdrücken. — 2. Die hohe D. des Normalarsenkieses, sowie die graphische Darst. der Beziehungen zwischen S-Gehalt und Länge der a-Achse beweisen, daß der Normalarsenkies keine isomorphe Mischung von S_2Fe u. As_2Fe darstellt, sondern als selbständige chemische Verb. — nicht als Doppelsalz — angesprochen werden muß. — 3. Die Arsenkiese, welche in der Zus. vom Normalarsenkies abweichen, sind Mischungen desselben mit Markasit einerseits und mit einer labilen Modifikation von As_4Fe_3 andererseits. — 4. Die Zunahme der a-Achse mit zunehmendem S-Gehalt ist verschieden ober- u. unterhalb des S-Gehaltes des Normalarsenkieses, d. h. von 19,63% ab. — 5. Die As-haltigen Markasite sind Mischungen von Markasit mit Normalarsenkies. — 6. Die Molekularformel des Arsenkieses ist mindestens $S_2As_2Fe_2$, ebenso sind die für Markasit u. die labile Modifikation des Eisenarsenids mindestens S_4Fe_2 u. As_4Fe_2 . — 7. Die Konstitutionsformel des Arsenkieses entspricht vollständig der des Glaukodots, nur tritt an Stelle des Co ein Fe. — Über Glaukodot und Glanzkobalt ist bereits früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 411; C. 1911. II. 1172 u. S. 283) berichtet worden. Auf Grund der quantitativen Analysen sind die Glaukodote nicht isomorphe Mischungen von $SAsFe$ u. $SAsCo$, sondern solche von Normalglaukodot, S_2As_2FeCo , mit S_2Fe_2 (Markasit), resp. As_4Fe_2 , dem sich jedoch im allgemeinen noch Arsenkies, S_2As_2Fe , zugesellt. Die Glanzkobalte sind Mischungen von $S_2As_2Co_2$ mit $S_2As_2Fe_2$, zu dem meist noch Pyrit, S_4Fe_2 , hinzutritt und können nicht als Doppelsalze aufgefaßt werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 225 bis 237. 15/4.; 271—82. 1/5.; 299—310. 15/5. Min. Inst. d. Univ. Breslau.) ETZOLD.

G. T. Prior, *Analysen von Seligmannit, zinkhaltigem Tennantit (Binnit) und Fuchsit aus dem Lengenbachbruch im Binnental*. Bezüglich des Seligmannit bestätigen Analysen 1 und 2 die Vermutung BAUMHAUERS, daß derselbe mit dem Bouronit isomorph sei und wahrscheinlich die Formel: $Cu_2S \cdot 2PbS \cdot As_2S_3$ besitze. — Tennantit, stark zinkhaltig, ergab die Zahlen unter 3, D. 4,61. — Grüner klarer Muscovit (Fuchsit) wies die Zus. 4 auf.

	Pb	Cu	Ag	Zn	Fe	As	Sb	S	Summe
1.	46,34	13,09	0,11	0,27	0,06	16,88	0,64	21,73	99,12
2.	48,83	10,51	0,23	—	0,80	16,94	0,71	22,01	100,03
3.	—	42,03	1,24	7,76	0,62	19,80	—	28,08	99,53

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Glühverl.	Summe
4.	47,24	31,86	0,87	0,56	0,58	2,91	10,72	0,16	0,14	5,37	100,41

(Mineralogical Magazine 15. 385—87; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 12. 16/4. Ref. Busz.) ETZOLD.

B. Ježek, *Über die Oberfläche der Moldavite*. Wenn die kosmische Theorie nach SUESS in der Oberflächenbeschaffenheit (tektitähnliche Skulptur) ihre stärkste

Stütze gefunden hat, so stellt Vf. fest, daß sich durch Ätzen mit Flußsäure nicht nur bei den Moldavititen selbst, sondern auch bei Obsidianen eine vollkommen moldavitartige Skulptur erzielen läßt. Was lösende Agentien im Laboratorium tun, könnte in der Natur wohl auch W. in langen Zeiträumen hervorbringen. (Píroda 9. 295—304; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 40—42. 16/4. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

J. Uhlig, *Beitrag zur Kenntnis der Granaten in vulkanischen Gesteinen und Auswürflingen des Niederrheins*. Bei den Analysen, deren Gang ausführlich geschildert wird, wurde des genetischen Zusammenhanges wegen auch auf seltenere chemische Bestandteile geachtet. V und Ni fand sich fast überall wenigstens in Spuren, Cr und Co in gewissen Almandinen, Ce in braunem Aplom von Laach, Alkalien in letzterem und im Melanit, Mn war allverbreitet und teilweise relativ reichlich. Vom Gegensatz in bezug auf chemische Mischbarkeit zwischen den Kalkgranaten einerseits, den übrigen Granaten andererseits ausgehend, wurden der Übersichtlichkeit wegen folgende Abkürzungen aufgestellt: Kalkgranaten $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = (\text{Al})$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} = (\text{Fe})$, $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = (\text{Al},\text{Fe})$, $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Ti},\text{Si})_2\text{O}_{12} = (\text{Ti})$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = (\text{Cr})$, $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = (\text{V})$, $\text{Ca}_3\text{Ce}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = (\text{Ce})$, $(\text{Na}_2)_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = (\text{Na})$, übrige Granaten $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{Fe}$, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{Mg}$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{Mn}$. An diese Symbole werden unten rechts die prozentualen Volumenbeträge als Indizes angehängt und die so ausgedrückten Komponenten zum Unterschiede von chemischen Formeln in eckige Klammern gefaßt. An erster Stelle steht dann die am reichlichsten vorhandene, für die Namengebung maßgebende Verb. Der Almandin erhält danach folgende Formel: $[\text{Fe}_{68,2}\text{Mg}_{19}\text{Mn}_{15,4}(\text{Al},\text{Fe})_{0,4}]$. Analysiert wurden 4 Kalkgranaten und 5 Eisentongranaten. Es ergab sich folgende bemerkenswerte Tatsache: Je mehr in den Kalkgranaten (Fe) auf Kosten von (Al) zunimmt, desto geringer wird die Beimischung von Fe, Mg und Mn. — Außerdem werden noch Analysen von diopsidartigem Augit aus einem Augitplagioklasgestein und von Plagioklas (Andesin Ab_3An_7) aus demselben Gestein mitgeteilt. Die Analysen sind im Original und im N. Jahrb. f. Mineral. nachzulesen. (Verh. d. Naturh. Ver. d. Rheinl. u. Westf. 67. 307—403; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 22—26. 16/4. Ref. UHLIG.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die uranföhrnden (radioaktiven) Niobotantalotitanate der Pegmatite von Madagaskar und ihre häufige Vergesellschaftung mit Wismutmineralien*. Als Fortsetzung früherer Arbeiten (Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 321; C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 559; C. 1911. I. 680. 1240) beschreibt Vf. einige neue Mineralpezies. Bis auf den stets sekundären Autunit sind die sämtlichen Uranmineralien der Pegmatite primär, aber meist bereits stark zersetzt, sowie auch die Pegmatite kaolinisiert sind. Die Uranmineralien lassen sich in eine rhombische und in eine kubische Gruppe gliedern. Letztere bildet stets Oktaeder u. nähert sich in vielen Beziehungen dem Pyrochlor, ohne aber mit ihm vereint werden zu können. Hierher werden gerechnet: 1. *Blomstrandit* von Tongafeno. 3—4 cm große Krystalle in einem blauen Beryll u. Turmalin föhrenden Pegmatit, innen tief grünbraun, außen durch Verwitterung gelb, D. 4,74. (Analyse 1.) — 2. *Betafit* von Ambolotora. D. 4,17, schwarzgrün. (Analyse 2.) — 3. *Samiresit* von Samiresy. Selten über 1 cm große Oktaeder, sehr zerbrechlich, dem Gummi guttae ähnlich. (Analyse 3.) 2 u. 3 sind mit Euxenit, 1 mit Columbit vergesellschaftet, alle drei werden häufig von einem dem Cyrtolith ähnlichen Mineral begleitet. Als *Ampangabeit* werden große rechtwinklige Krystallplatten aus den Beryllpegmatiten von Ampangabe bezeichnet, welche keine Endflächen aufweisen u. im vorliegenden zersetzten Zustande D. 4,29 besitzen. Rotbraune Farbe, muscheliger Bruch, Fettglanz, Analyse 4. Läßt sich mit keinem bekannten Mineral vereinigen. — Eigentümlich ist, daß mit den sämt-

lichen beschriebenen Mineralien gediegen *Wismut* (Tal von Sahatany, Samirosy) oder *Wismutglanz* (Ampangabc) auftritt, ersteres ist bisweilen unverändert, der Wismutglanz immer oxydiert (Bismutit, Bismit, Pucherit). Sowohl das gediegene Wismut wie der Wismutglanz finden sich in 3—4 cm großen Individuen. (PISANI Analytiker.)

	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	ThO ₂	UO ₂	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
1.	23,30	28,50	10,87	0,30	—	18,10	0,40	—	—	1,35
2.	34,80	Sp.	18,30	0,30	1,30	26,60 ¹⁾	—	2,10	2,87	—
3.	45,80	3,70	6,70	0,10	—	21,20	—	0,74	—	1,06
4.	34,80	8,90	4,90	—	2,50	19,40	—	2,10	8,60	—

	(Ce,La,Di) ₂ O ₃	(Y,Er) ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	PbO	K ₂ O	Glühverl.	Summe
1.	2,50	0,30	0,50	0,20	4,00	—	—	9,60	99,85
2.	0,60	0,90	—	0,40	3,45	—	—	7,60	99,22
3.	0,20	—	—	—	—	7,35	0,30	12,45	99,60
4.	0,60	4,00	—	—	1,50	—	—	12,40	100,50

¹⁾ U₂O₅.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1040—46. [22/4.*.]

ETZOLD.

August Haas, Über bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in Versteinerungen der Nordtiroler Kalkalpen. Quarzkryställchen fanden sich in Orthoceratiten des Muschelkalkes. Farbloser *Flußspat* bildet Hexaeder und körnige Aggregate in Höhlungen des großoolithischen Wettersteinkalks. Dunkelblauer *Flußspat* kommt neben *Braunspat* und *Calcit* in kristallinen Aggregaten des Muschelkalks als Ausfüllung von Klüften oder Steinkern von Ptychiten vor. Größere *Calcit*krystalle sind mitunter in Höhlungen des Wettersteinkalks aufgewachsen. *Dolomit* kleidet als kleine Grundrhomboeder die Hohlräume im Wettersteinkalk aus und enthält CaCO₃ u. MgCO₃ im Verhältnis 7 : 4. *Braunspat* bildet kristalline Aggregate und nestförmige Ausscheidungen im Muschelkalk und tritt neben *Calcit* und *Fluorit* als Steinkern von Ptychiten auf. MgCO₃ : CaCO₃ : FeCO₃ = 4 : 4 : 1. Neben den Dolomitrhomboedern sitzt in Höhlungen des Wettersteinkalks bisweilen kristallisierte *Anhydrit*. *Cölestin* bildet in mergeligen Raibler Schichten häufig Steinkerne von Muscheln. *Tonsilicat*, u. zwar Pentasilicat der Formel H₂Mg^{3/5}Fe^{11/5}Al_{1/5}Si_{2/5}O₁₀ mit geringer Härte u. schwacher Doppelbrechung kommt als spärliches, erdiges, dichtes, mattgrünes bis bräunliches Mineral im Muschelkalk, aber nicht in dessen Versteinerungen vor. Der chemischen Zus. nach liegt es zwischen *Pyrophyllit* u. *Gümbelit*, von denen es sich aber durch strukturelle und physikalische Eigenschaften unterscheidet. Für den *Pyrophyllit* läßt sich außer der sauren Formel HAl(SiO₃)₂ auch eine basischere, H₂Al₂Si₂O₁₀, aufstellen, für den *Gümbelit* paßt neben der Formel des neuen Tonsilicats auch HAlSiO₄. (N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 1—20. 16/4. Innsbruck.)

ETZOLD.

E. Blanck, Über die chemische Zusammensetzung des nach der Methode Schloesing-Grandeau gewonnenen Tons. Es scheint bei einigen Autoren die Ansicht verbreitet zu sein, daß der Ton, den man nach dem genannten Verf. der physikalisch-chemischen Bodenunters. erhält, mehr als ein Prod. gleichartiger physikalischer Eigenschaften ist. Die Analysen des Vfs. ergaben nun, daß dieses Prod. zwar eine gewisse konstante Zus. besitzt, daß diese aber doch innerhalb gewisser Grenzen recht schwankend ist und vor allem nichts mit der Beschaffenheit des Kaolins zu tun hat. Höchstens kann dieser Ton als zum Teil kaolinartig angesprochen werden, während der Hauptanteil aus freien Quarzbestandteilen besteht,

wie dies auch schon früher durch SESTINI (Landw. Vers.-Stat. 25. 47) für die ursprüngliche Methode SCHLOESING nachgewiesen worden ist. (Journ. f. Landw. 60. 75—81. 26/3. 1912. [November 1911.] Breslau. Agrikult.-chem. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

Laboratorium des Sprechsaal, *Rohkaolin von Laaber*. Zus. 83,16% SiO₂, 9,88% Al₂O₃, 0,84% Fe₂, 0,20% CaO, 0,29% MgO, 4,58% Glühverlust, 1,05% Alkali (aus der Differenz); nach der rationalen Analyse 34,66% Tonsubstanz, 63,61% Quarz, 1,73% Feldspat. F. bei SK 31—32°; Schwindung bei SK 12—13° zu 4,8%. (Sprechsaal 45. 275. 2/5. Coburg.)

GROSCHUFF.

F. C. Garrett, *Untersuchung einiger bituminöser Mineralien*. Die Best. des W. geschieht durch Trocknen bei 40—50° oder im Vakuumexsiccator über H₂SO₄, des S nach GARRETT und LOMAX (Journ. Soc. Chem. Ind. 24. 1212; C. 1906. I. 396). Zur Verkokungsprobe wurden gewöhnlich etwa 2 g genommen, nur bei Glanzasphalt, Manjak, kubanischem Asphalt und Elaterit, die alle schmelzen, mußte weniger (1—1,5 g) verwendet werden. Der beim Verkoken eintretende Gewichtsverlust wurde, nach Abzug des W., als „flüchtige Substanz“ (a) berechnet; der beim Glühen des Kokes entstehende Gewichtsverlust wurde als „nichtflüchtiger C“

(b) u. der Rückstand als „Asche“ bezeichnet. Der Quotient $\frac{a}{b}$ wurde als „Flüchtigkeitsfaktor“ bezeichnet; er hat sich als wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen Seerasphalt (etwa 5), Landasphalt (4—5), Barbadosmanjak (2) und Trinidadmanjak (etwa 1,6) erwiesen. Trinidadmanjak und Hartasphalt von Cuba sind Grahamit (vgl. RICHARDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1032; C. 1910. II. 1245). Meist werden Naturasphalte durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln untersucht; derjenige Teil der in Bzn. oder Aceton l. ist, wird als „Petrolen“, der in Chlf. l. als „Asphalten“ bezeichnet; beide zusammen bilden das Bitumen. Die verbleibende, in diesen Lösungsmitteln unl. organische Substanz wird als „nichtbituminöse organische Substanz“ bezeichnet, die größtenteils aus Pflanzenrückständen besteht. Das Extrahieren geschieht im SOXHLETSchen App. mit 2 g in Filtrierpapier eingeschlagener Substanz. Es wurde gefunden z. B. für:

	fl. Asphalt	Seerasphalt	Landasphalt	Cubanischer Hartasphalt	Trinidadmanjak	Barbadosmanjak	Glanzasphalt	Elaterit
Feuchtigkeit.	—	1,2	8,6	0	0,46	0,5	0	0
flüchtige Substanz a.	93,0	53,3	47,7	53,55	57,28	64,6	74,8	96,7
nichtflüchtiger C b	7,0	10,25	9,85	45,0	37,36	31,9	24,2	1,1
Asche	0,02	35,25	33,85	1,45	4,89	3,0	1,0	2,2
$\frac{a}{b}$	13,28	5,2	4,85	1,19	1,55	2,0	3,09	87,9
Petrolen	90,95	39,22	35,23	—	17,06	38,72	34,64	—
Asphalten	5,10	16,69	10,42	—	80,70	56,27	64,84	—
nichtbituminöse Subst.	—	8,95	19,64	—	—	4,04	—	—
Asche	—	35,12	34,71	—	2,24	0,97	0,83	—

(Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 314—17. 15/4. [13/3.*])

RÜHLE.

K. Charitschkow, *Die Asphalttheorien über Naphthabildung und neue Arbeiten über die Genesis der Naphtha*. Eine kurze Übersicht der Theorien über die Ent-

stehung der Naphtha und eine Verteidigung der anorganischen Theorie, nach der die Naphtha aus Carbiden sich gebildet haben soll, wobei die zuerst entstehenden KW-stoffe sich polymerisiert u. gespalten hätten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 354—59.)
FRÖHLICH.

John E. Mackenzie und T. M. Finlay, *Rotes Wasser*. Die rote Farbe des stark salzhaltigen Wassers eines Sees in Uganda scheint organischen Ursprungs zu sein. (Chem. News 105. 193—94. 26/4. Edinburgh. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Sir William Ramsay, *Bericht über die Mineralbadewässer*. Zu dem Referat auf S. 1637 sei berichtend bemerkt, daß die Werte für den Emanationsgehalt nicht das Gewicht der Emanation angeben, sondern diejenige Radiummenge bedeuten, welche zur B. der in einer Million Liter W. oder Gas enthaltenen Emanation nötig wären.
BUGGE.

F. Henrich und Günther Bugge, *Beiträge zur Kenntnis der Quellenabsätze (Sinter) der Wiesbadener Thermalquellen*. (Vgl. HENRICH, Chem.-Ztg. 30. 220; C. 1906. I. 1314.) Da die Sinter der Wiesbadener Thermalquellen Radium enthalten, wurden Sinter verschiedener Quellen in Mengen von 15—20 g auf Uran geprüft; ein Urangeh. ließ sich nicht nachweisen. Um festzustellen, ob Proportionalität zwischen dem Eisenoxydgeb. und der Radioaktivität einer und derselben Quelle besteht, wurde eine Anzahl von Sintern quantitativ analysiert. Ein unmittelbar hinter dem Kochbrunnen entnommener Sinter enthielt: 12,44% SiO_2 , 0,22% As_2O_5 , 6,33% Fe_2O_3 , 2,95% Al_2O_3 , 0,22% MnO , 0,37% ZnO , 49,27% CaO , 0,30% organische Substanz. Sinter aus einem Kanal in einer Entfernung von 0,5 m vom Kochbrunnen wies einen Gehalt von 11,72% Fe_2O_3 auf; in 16 m Entfernung von der Quelle betrug der Fe_2O_3 -Gehalt 8,04%, in 40—60 m Entfernung 1,31%. Sinter aus einem Eisenrohr einer alten Quellenleitung enthielt 2,14% Fe_2O_3 , Sinter aus einer anderen Quelle 8,2% Fe_2O_3 . Der Vergleich der erhaltenen Zahlen mit den Werten der gleichzeitig gemessenen Aktivität lehrt, daß mit hohem Eisengehalt hohe Aktivität verknüpft ist, eine genaue Proportionalität aber nicht vorhanden ist. (Chem.-Ztg. 36. 473—75. 27/4.)
BUGGE.

B. Szilard, *Die Radioaktivität der Thermalquellen von St.-Lucasbad (Ungarn)*. Der Vf. untersuchte Gase, Wasser und Schlamm eines von 17 warmen Quellen gespeisten Teiches („Schlambad“) in St.-Lucasbad. Das W. enthält 0,73 g gelöste Substanz (hauptsächlich Kalium-, Natrium- und Calciumsulfat, Calcium- u. Magnesiumcarbonat, Spuren von Natriumsulfid und -chlorid und von Kieselsäure). Der Gehalt des W. an Emanation beträgt $33,5 \times 10^{-10}$ Curie pro l oder $45,9 \times 10^{-10}$ Curie pro g gelösten Salzes. In den Gasen finden sich $90,8 \times 10^{-10}$ Curie Emanation pro l Gas. Die Radiummenge, die nötig ist, um die im W. enthaltene Menge Emanation zu liefern, ist von der Größenordnung 0,3 g. Die Ermittlung des Ra-Gehalts des getrockneten Schlammes ergab pro g eine $9,5 \times 10^{-10}$ g RaBr_2 entsprechende Menge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 982—84. [15/4.*]) BUGGE.

Heinrich Löwy und Gotthelf Leimbach, *Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern. II. Nachweis eines Grundwasserspiegels*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 11. 697; C. 1910. II. 1085). Die Reflexion der elektrischen Wellen von Wasserschichten, die sich durch eine charakteristische Verschiebung der Wellenlänge minimaler Resonanz zu erkennen gibt, wird benutzt, um das Vorhandensein von Grundwasser oberhalb der in Bohrlöchern befindlichen Sender und Empfänger nachzuweisen. Die Verss. sind zwischen Ronnenberg und Weetzen bei

Hannover angestellt. Die Best. der Entfernung des vorhandenen Grundwassers bleibt bis zu einem gewissen Grade willkürlich, da sie sich auf nicht streng bewiesene Annahmen bezüglich der Art der Reflexion stützt. (Physikal. Ztschr. 13. 397—403. 1/5. [März.] Göttingen.) BYK.

C. Benedicks, *Eine Synthese von Meteoreisen*. Durch langsames Abkühlen im Temperaturgebiet des α -Eisens konnte Vf. das eutektoide Aggregat des Meteoreisens, den Plessit, synthetisch darstellen. Durch die Verss. wurde gleichzeitig die Richtigkeit der OSMOND-ROOZEBOOMSchen Theorie dargetan. Eine Legierung von 11,4% Ni wurde nach dem aluminothermischen Verf. hergestellt und langsam bei Temp. unter 360° abgekühlt, sie ergab reichlich Plessit, ferner entstand eine oktaedrische Struktur mit feinsten Lamellen, oktaedrisches Meteoreisen war also künstlich dargestellt worden. Eine Legierung 6,7% Ni, in gleicher Weise behandelt, ergab hexaedrisches Eisen. Ein Vers., bei dem Oxydation nicht völlig abgeschlossen war, zeigte im oxydierten Eisen eine Art WIDMANSTÄTTENSche Figuren. Vom chemischen Standpunkte aus ist das Meteoreisen ein stabiler Körper, kristallographisch muß man es als Pseudomorphose von α - oder β -Eisen nach γ -Eisen auffassen, denn die Kamazitlamellen sind nach den Oktaederflächen des ehemaligen γ -Eisens orientiert. Ein längerer Aufenthalt in dem Gebiet unter 360° zerstört daher diese oktaedrische Struktur. Das Meteoreisen muß also bei sehr niedriger Temp. erkaltet sein. (Internat. Kongr. f. Bergbau, Hüttenwesen, Mechanik und Geologie. Düsseldorf. Ber. d. Abt. f. theor. Hüttenwesen 1910. 3—5; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 44. 16/4. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

H. L. Bowman, *Struktur und Zusammensetzung des Meteorsteins von Chandakapur*. Die Unters. des bereits am 6. Juni 1838 gefallenen und in viele Sammlungen verstreuten Steines ergab als Hauptbestandteile: Olivin, Glieder der Pyroxengruppe, Nickeleisen, andere undurchsichtige Substanzen, wahrscheinlich Glas und spärliche Feldspatkörner, zahlreiche in Form und Struktur sehr abweichende Chondren von 0,8—1,2 mm Durchmesser. Der Pyroxen ist teils rhombischer Augit, eisenarmer Bronzit, teils monokliner Augit mit plagioklasähnlichem, polysynthetischem Zwillingaufbau. In einem Schnitt nahezu senkrecht zur Zwillingsebene wurde 31,5 und 34,5 Auslöschungsschiefe zur Zwillingsgrenze beobachtet, demnach gehört dieser Augit zu den Magnesiumpyroxenen (Klinobronzit), wie sie von EBELMANN u. a. künstlich dargestellt wurden. Der Stein (Gesamtanalyse und Analyse des in SS. I. Teiles im Original) hatte D. 3,53, der metallische Teil bestand aus 90,5 Fe, 9,5 Ni und Co, sowie Cu in Spuren. Die Umrechnung auf Mineralien lieferte 5,80 Metallegierungen, 4,92 Troilit, 1,06 Schreibersit, 0,51 Chromit, 0,30 Magnetit und Rost, 53,47 Olivin, 33,89 Pyroxen und Feldspat. (Min. Mag. 15. 350—76; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 45—46. 16/4. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

E. W. Rice, *Bereitung von Lackmuspapier für Laboratoriumszwecke*. Eine 1,4%ig. Lsg. von chemisch reinem Lackmus stellt man durch einstündiges Schütteln her, nach Absitzen über Nacht wird vorsichtig vom Nd. getrennt und Tropfen für Tropfen so viel H₂SO₄ hinzugegeben, daß für blaues Papier ein mit der Lsg. hergestelltes Lackmuspapier nach einer halben Minute durch $\frac{1}{2000}$ -n. HCl rot gefärbt wird. Für rotes Lackmuspapier wird analog eine 1%ig. Lackmuslg. hergestellt, rotes Lackmuspapier dieser Lag. wird mit $\frac{1}{4000}$ -n. NaOH in einer halben Minute

blau gefärbt. Das in Streifen geschnittene Filtrierpapier wird auf der Oberfläche der Lackmuslsg. angefeuchtet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 229. März.)

STEINHORST.

C. U. Ariëns Kappers, *Zellfärbung in chromiertem Material mittels Holunderbeeren-saftes*. Die Farbstofflsg. gewinnt Vf., indem er die reifen Holunderbeeren zerquetscht, der spontanen Gärung überläßt, koliert, den so gewonnenen Saft kurze Zeit kocht und dann mit CaCO_3 neutralisiert. Als Vorbeize wird Liquor ferri sesquichlorati empfohlen, als Zusatz zu dem Farbstoff Carbol. Der Holunderbeerenfarbstoff erwies sich als typischer Plasmafarbstoff, der sich für Hirnfärbungen empfiehlt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 28. 417—24. 30/3. 1912. [7/12. 1911.] Amsterdam.)

KEMPE.

E. Biddel, *Die Bestimmung des Wertes von Flußspat*. Die Best. des Gehaltes an CaF_2 im *Flußspat*, ermittelt durch die Differenz aus Gesamtkalk und CaCO_3 , ergibt stets zu niedrige Werte. Nach dem Verf. verfährt man folgendermaßen: 1 g feingepulverte Substanz wird in 10 ccm 10%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade im zugedeckten Becherglase gelöst, das erhaltene Prod. wird filtriert, ausgewaschen und das Filter bei möglichst niedriger Temp. verascht. Der Gewichtsverlust — 0,0015 g (unter den Versuchsbedingungen gelöstes CaF_2) ist der Gehalt an CaCO_3 . Zu dem Glührückstand wird 1 g gelbes feuchtes Quecksilberoxyd gegeben und zur dunklen Rotglut erhitzt, nach dem Abkühlen und Wägen werden 2 ccm HF hinzugefügt und getrocknet, unter Zusatz von je 1 ccm HF wird diese Operation wiederholt. Nach nochmaliger Zugabe einiger Tropfen HF, eines Stückchen macerierten Filtrierpapiers, sowie etwas NH_3 wird zur dunklen Rotglut erhitzt und gewogen. Der Verlust ist SiO_2 . Nach Zusatz von 2 ccm HF und einiger Tropfen HNO_3 wird im bedeckten Tiegel $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt und nach dem Glühen gewogen. Der Rückstand ist CaF_2 . Eine Reihe von Analysen bestätigt die Genauigkeit der Methode. Vf. beschreibt eingehend die Reinigung des möglicherweise nicht ganz weißen Rückstands mittels Ammoniumacetat. Der Nachweis, daß der Rückstand reines CaF ist, wird durch Überführung ins Sulfat erbracht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 201—2. März. [2/1.] Golconda, Ill. Lab. Fairview Flourspar and Lead Co.)

STEINHORST.

W. J. Sharwood, *Eine Notiz über Probeentnehmen*. Vf. wendet sich gegen die vom Committee on Standard Specifications (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 861) veröffentlichte Vorschrift für die Probeentnahme von *Chlorkalk*. Auf Grund eingehender Unters. wird nachgewiesen, daß bei genauer Einhaltung der Vorschriften stets zu hohe Werte erzielt werden. Bei Probeentnahme bei einem zylindrischen Kern des Musters muß eine genügende Zahl von Kernen nach verschiedenen Richtungen entnommen werden und dieselben gut vermischt werden. Eine Reihe von Tabellen u. Figg. erläutert die Ansichten des Vf. näher. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 227—29. März 1912. [4/12. 1911.] Lead, S. Dakota.)

STEINHORST.

George S. Jamieson, *Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Hydrazin*. Die Methode beruht auf der Titration von Hydrazin mit Kaliumjodat in einer starken HCl-Lsg. nach der Gleichung:



Sie besitzt den Vorzug, daß sie schnell auszuführen ist und nur eine, sehr beständige Normallösung erfordert. Von einer Lsg. von 3,567 g KJO_3 in 1000 ccm entspricht 1 ccm = 0,000534 g N_2H_4 . — Die hydrazinhaltige Lsg. wird mit W., HCl u. 6 ccm Chlf. versetzt und dann so lange KJO_3 -Lsg. zugesetzt, bis das Chlf. nach dem Zu-

nehmen und folgenden Abnehmen der Farbe gerade entfärbt wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 352—53. April. [Febr.] New Haven. Conn. Sheffield Scientific School.)

BUSCH.

B. E. Curry und T. O. Smith, *Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des löslichen Arsenpentoxyds im arsensauren Blei des Handels*. 2 g des arsenhaltigen Salzes (auf Trockensubstanz berechnet) werden mit 500 ccm W. 18 Stunden bei 20° geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird in 200 ccm der Lsg. unter Berücksichtigung des etwa vorhandenen Gehaltes an As_2O_3 das *Arsenpentoxyd* bestimmt, und zwar mittels der geänderten Methode von MOHR. In bezug auf die Einzelheiten der modifizierten Methode muß im Original eingesehen werden. Praktisch genaue und gut übereinstimmende Resultate, unter Berücksichtigung der Löslichkeit des arsensauren Bleies in W., werden erhalten, indem von dem Resultat der offiziellen A.O.A.C.-Methode 0,605% As_2O_5 und von dem der modifizierten 0,151% As_2O_5 abgezogen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 198—201. März 1912. [23/10. 1911.] Durham, New-Hampshire, Agric. Exp. Stat.)

STEINHORST.

O. Kallauner und I. Preller, *Über die Trennung des Calciums von Magnesium*.

Die eingehenden Erörterungen und Unterss. über die verschiedenen Verss. zur Trennung von wenig Ca neben viel Mg lassen erkennen, daß einfaches Fällen des Ca als Sulfat im alkoh. Medium u. direktes Wägen des Nd. im allgemeinen keine befriedigenden Ergebnisse liefert. Sehr gute Werte können dagegen durch Benutzung des abgeänderten STOLBERG'schen Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 741; C. 1904. II. 152) — wiederholte Fällung des ausgeschiedenen $CaSO_4$, 1. nach STOLBERG oder 2. mit Li-Sulfat als Oxalat — und des MURMANN'schen Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 688; C. 1910. II. 913) erzielt werden. (Chem.-Ztg. 36. 449—51. 23/4. 462—64. 25/4.)

RÜHLE.

Paul Nicolardot, *Einwirkung der Quecksilbersalze und des Quecksilbers auf das Aluminium. Anwendung zur Analyse des Aluminiums*. Vf. hat für analytische Zwecke die Einw. der Hg-Salze und des Hg auf Al von neuem studiert und dabei die Erklärung für die Widersprüche in den Angaben von LEBON und KOHN-ABREST gefunden. Nach LEBON erteilt eine $HgCl_2$ -Lsg. 1:12000 dem Al die Eigenschaft, W. zu zers., während nach KOHN-ABREST eine $HgCl_2$ -Lsg. 1:10000 auf Al nicht einwirkt. Dieser Widerspruch dürfte u. a. auf die größere Reinheit des von LEBON verwendeten Al zurückzuführen sein. — Bringt man 99,2%ig. Al in nicht angesäuerte $HgCl_2$ -Lsgg. von 1:1000 bis 1:10000, so zersetzt ein solches Al das W. augenblicklich. Weit langsamer, aber immer noch sehr deutlich ist die Zers. des W. durch ein Al, welches in einer $HgCl_2$ -Lsg. 1:100000 gelegen hat. Verwendet man noch stärker verd. $HgCl_2$ -Lsgg., so ist eine Oxydation des Al durch das W. nur dann noch bemerkbar, wenn das Al gut abgerieben worden war. Wenn die $HgCl_2$ -Lsg. stark genug war, ist die Oxydation des Al eine vollständige und durch nichts aufzuhalten.

Verwendet man dagegen eine Aluminiumlegierung oder unreines, 98%ig. Al, so findet eine Einw. nicht statt, gleichgültig welche Konzentration die $HgCl_2$ -Lsg. besitzt. So wird eine 3% Cu enthaltende Aluminiumlegierung durch $HgCl_2$ nicht angegriffen. Es ist auf diese Weise möglich, einen Gebrauchsgegenstand aus reinem Al von einem solchen aus Cu-haltigem Al zu unterscheiden, wenn man eine vorher gereinigte Stelle des Gegenstandes mit einer 1%ig. Lsg. von Mercurichlorid oder -cyanid bepinselt. Metalle, welche sich leicht amalgamieren, schützen das Al am besten. — Das gegen $HgCl_2$ anscheinend widerstandsfähige unreine oder legierte Al wird in Wirklichkeit dennoch oberflächlich angegriffen.

Die Oxydation des amalgamierten Al durch W. ermöglicht die Best. der in dem fraglichen Al onthaltenen Erdalkali- und Alkalimetalle. Man filtriert die gebildete Tonerde ab, fällt im Filtrat das Ca durch Ammoniumoxalat und bestimmt in der vom Oxalatniederschlag abfiltrierten Fl. das Alkali. (Bull. Soc. Chim. Paris [4] 11. 410—13. 20/4.) DÜSTERBEHN.

James J. Boyle, *Die Bestimmung von Mangan in Stahl*. 1 g der zu untersuchenden Stahlprobe wird in 100 ccm HNO_3 (D. 1,20) unter Erwärmen bis zum Aufhören der B. brauner Dämpfe gelöst. 100 ccm (0,2 g Stahl entsprechend) der auf 500 ccm verd. Lsg. werden auf dem Wasserbade erwärmt und 15 ccm einer AgNO_3 -Lsg. (1,33 g per Liter), sowie ca. $1\frac{1}{2}$ g Ammoniumpersulfat hinzugegeben. Bis zum Beginn des Verschwindens der Färbung wird erwärmt (1—2 Minuten) und nach dem Abkühlen ein geringer Überschuß von NaCl (6 ccm Lsg., die 1,49 per Liter enthält) hinzugefügt zum Ausfällen des gesamten Ag. Mit einer Standardlsg. von arsenigsaurem Na wird bis zum Verschwinden der Färbung titriert. Der Endpunkt ist sehr scharf und leicht bestimmbar. Das AgNO_3 wird völlig ausgefällt, und eine Rückoxydation der reduzierten Permangansäure ist ausgeschlossen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 202—3. März 1912. [15/12. 1911]. Ambridge, Pa. Testing Lab., American Bridge Comp.) STEINHORST.

H. L. Ward, *Über die Bestimmung von Blei, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate und Titration mit Kaliumpermanganat*. Die Best. des Pb erfolgt durch Fällung mit Ammoniumoxalat oder Oxalsäure in Ggw. großer Mengen Essigsäure u. Titration des gebildeten Oxalats mit KMnO_4 . Bei Ggw. von 50% Eg. in dem Vol. der Lsg. sind die erhaltenen Resultate genau, auch in Ggw. beträchtlicher Mengen von NH_4 - oder K-Salzen, vorausgesetzt, daß der Pb-Gehalt nicht zu klein ist. — Zur Best. von Nickel wird das Salz in sd. wss. Lsg. mit Oxalsäure gefällt, Essigsäure zur Abscheidung des in der Lsg. bleibenden Metalls zugefügt, erhitzt, abfiltriert, das Nickeloxalat in h. verd. H_2SO_4 (1 : 4) gelöst u. die sd. Lsg. mit KMnO_4 titriert. Zur Erkennung des Endpunktes empfiehlt sich ein Zusatz von Cobaltsulfat. Infolge von Einschlüssen in den Nd. und der schweren Erkennung des Endpunktes sind bei dieser Methode Fehler möglich. — Zink kann auf dieselbe Weise wie Nickel bestimmt werden. Da hier in der Lsg. keine gefärbten Salze zugegen sind, sind die erhaltenen Resultate in diesem Falle genauer. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 334—38. April. The Kent Chemical Labor. of Yale Univ.) BUSCH.

George S. Jamieson, *Über eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Quecksilber*. Die Methode beruht auf der Titration von Mercurchlorid mit Kaliumjodat in Ggw. von 15—20% konz. HCl und einer kleinen Menge Chlf. (vgl. ANDREWS, Journ. Amer. Chem. Soc. 25. 756; C. 1903. II. 682) entsprechend der Gleichung: $4\text{HgCl} + \text{KJO}_3 + 6\text{HCl} = 4\text{HgCl}_2 + \text{KCl} + \text{JCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Der Endpunkt wird durch das Verschwinden der violetten Färbung des Chlf. angezeigt. — Da die meisten organ. Substanzen diese Methode nicht störend beeinflussen, ist sie für viele Fälle anwendbar, wie z. B. Verss. mit Milchzucker enthaltenden Calomel-tabletten zeigten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 349—51. April. [Febr.] New Haven. Conn. Sheffield Scientific School.) BUSCH.

Heinrich Pndor, *Die Zuverlässigkeit von Festigkeitsproben bei Baustoffen*. Es wird die Wichtigkeit der Materialprüfung, die sich noch im Anfangszustande befindet, besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 149—50. 30/4. [20/4.]) RÜHLE.

Leon T. Bowser, *Die volumetrische Bestimmung von Kohlensäure*. 1 g Substanz und 50 g W. werden in einen 100 ccm Erlenmeyerkolben gegeben, der Kolben

trägt ein Säureaufsatzrohr ähnlich dem GEISSLERschen *Kohlensäurebestimmungsapparat*. Der Kolben steht mittels eines 2 mm weiten, mit Kühler versehenen Kondensrohres mit einem 12 mm weiten Turm zur Absorption von CO_2 in Verbindung, der Turm ist mit Glasscherben und 10 ccm 50%ig. KOH-Lsg. gefüllt. Durch HCl wird die CO_2 in Freiheit gesetzt und mit einem Teil des W. in den Turm destilliert. Ein aliquoter Teil der Absorptionsflüssigkeit wird nach Zusatz von Phenolphthalein und 10–15 ccm A. zunächst mit n. S. und zum Schluß mit $\frac{1}{10}$ -n. S. titriert, nach Zugabe von Methylorange wird mit $\frac{1}{10}$ -n. S. weiter titriert. Die Differenz beider Titrationsen ergibt den Gehalt an CO_2 . 24 Bestst. lassen sich mit einem App. während 8 Stunden ausführen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 203–5. März. Dayton Ohio.)

STEINHORST.

E. Barral, *Neue Reaktionen der Salicylsäure*. I. Man bringt in ein Reagensglas 2 Tropfen der fraglichen Lsg., z. B. 5%ig. Natriumsalicylatlsg., und 2 ccm konz. reine H_2SO_4 , kühlt ab und läßt unter Schütteln 10%ig. NaNO_2 -Lsg. zutropfen. Die Fl. färbt sich nacheinander orange gelb, orangefrot, blutrot und endlich johannisbeerrot. Das Spektrum dieser johannisbeerroten Fl. ist demjenigen des reduzierten Hämoglobins sehr ähnlich; es ist charakterisiert durch ein einziges Absorptionsband zwischen D und E, dessen Mitte bei etwa $\lambda = 552$ liegt. Salicylsäuremethylester gibt die gleiche Rk., Salol dagegen eine blaue, rote und violett-schwarze Färbung. Sulfosalicylsäure gibt die Rk. nicht. Wenn keine fremden, die H_2SO_4 färbenden Stoffe zugegen sind, nicht mehr als 3 Tropfen der wss. Lsg., bezw., wenn die Substanz in H_2SO_4 unl. ist, nicht mehr als 2 Tropfen W. verwendet werden, und die Substanz nicht mit der H_2SO_4 erhitzt wird, so lassen sich auf die obige Weise noch 0,002 g Salicylsäure nachweisen. — Die Rk. von JORISSEN ist im Vergleich zu der obigen nur für die Lsgg. der Salicylsäure und Salicylate sehr empfindlich, für die leicht verseifbaren Salicylsäureester schon weniger empfindlich und mit den schwer verseifbaren Estern überhaupt nicht zu erhalten. Bei Sulfosalicylsäure fällt die Rk. von JORISSEN positiv aus. Das Spektrum der letzteren Rk. ist von dem eingangs beschriebenen verschieden.

II. Man gibt in ein Reagensglas 2–3 ccm einer 1%ig. Salicylsäurelsg., trägt ein erbsengroßes Stück Ammoniumpersulfat ein und erhitzt zum Sieden. Die Fl. wird nach und nach gelb, dann braun und scheidet endlich einen schwarzbraunen Nd. ab, während der Schaum sich mit einem ebenso gefärbten Nd. bedeckt. Bei länger fortgesetztem Erhitzen in Ggw. von Ammoniumpersulfat entfärbt sich die Fl. wieder. — Einige andere Substanzen geben übrigen analoge Färbungen.

III. Man gibt auf ein Uhrglas einen Tropfen einer verd. Salicylsäurelsg. und einen Tropfen MANDELINS Reagens. An der Berührungsstelle bilden sich blaue Streifen, die rasch olivgrün werden. Wenn man vorher 3–4 Tropfen der Salicylsäurelsg. mit 1–2 ccm H_2SO_4 auf etwa 100° erhitzt und die erkaltete Fl. mit 2 bis 3 Tropfen MANDELINS Reagens versetzt, so entsteht eine schöne, beständige, indigoblaue Färbung. Unter den letzteren Versuchsbedingungen ist noch 1 Tropfen einer 1%ig. Salicylsäurelsg. zu erkennen.

IV. Versetzt man die Lsg. eines Salicylats mit SCHLAGDENHAUFENSchem Reagens, so entsteht in der Kälte nach und nach eine gelbe Färbung. Bei mäßigem Erhitzen geht die Farbe in Orange gelb und Orangebraun über, worauf sich rotes Se unter Entw. von H_2Se und weiterhin ein schwarzer Nd. abscheidet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 417–20. 20/4.)

DÜSTERBEHN.

Th. Hahn, *Zur Frage der Naphthalinbestimmung im Waschöl*. Gegenüber v. STILLIGER (S. 1504) betont Vf. die Brauchbarkeit seines verbesserten App. (S. 531)

zu genauen Naphthalinbestst. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 362. 13/4. [19/3.] Kötzschenbroda.) LEIMBACH.

E. Herzfeld, *Quantitative Bestimmungsmethode geringer Bilirubinmengen*. Die Methode von A. JOLLES, die auf Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. beruht, kann beim Blutserum nicht angewendet werden. Auch nach der Methode von BOUMA, bei der der grüne Farbstoff, erhalten durch alkoh. Eisenchloridlsg., colorimetrisch bestimmt wird, konnten keine einheitlichen Resultate erzielt werden. Dagegen gibt eine alkoh. Bilirubinlsg., mit einigen Tropfen EHRLICHscher p-Dimethylaminobenzaldehydlsg. schwach erwärmt, eine ziemlich beständige grüne Lsg. Der Gehalt an Bilirubin läßt sich durch KÖNIGS Spektralphotometer genau feststellen. 1 cem absol. A., das 0,000132 g Bilirubin, das, wie Vf. bemerkt, aus menschlichen Gallensteinen gewonnen wurde, gelöst enthält, zeigt nach Zusatz von 1 cem EHRLICHs Reagens nach einigen Minuten deutlich grüne Farbe, die beim Auffüllen bis zu 100 cem deutlich erkennbar bleibt. Die Konzentration entspricht dem Verhältnis 1:75000. Die Bilirubinmenge wird auf Grund der durch Absorption erzielten Lichtschwächung berechnet, die eine planparallele, senkrecht durchstrahlte Schicht einer Lsg. in A. bewirkt. Die Lichtschwächung ist durch eine Konstante, den Extinktionskoeffizienten, bestimmt. Zahlreiche Bestst. ergaben, daß diese der Bilirubinmenge proportional ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 280—84. 26/3. [1/3.]; 78. 163. 24/4. [2/4.] Zürich. Chem. Lab. der med. Univ.-Klinik.) FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Rudolf Hanslian, *Über die Verwendbarkeit der Estermethode zum Nachweis von Monoaminosäuren neben Polypeptiden*. Es zeigte sich, daß unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln (vgl. Original) eine Spaltung der untersuchten Polypeptide (dl-Leucylglycin, Glycylglycin, dl-Alanylglycylglycin, Glycyl-dl-leucylglycin, dl-Leucyldiglycylglycin) bei der Veresterung nicht eintritt. Die von PRIBRAM (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 472; C. 1911. II. 569.) geäußerte Befürchtung trifft somit für die von den Vf. befolgten Bedingungen nicht zu. — Vf. haben ferner *Seidenfibroin* unter Kühlung und ohne solche verestert. Es gingen keine stickstoffhaltigen Prodd. in Lsg. Bei 6-stdg. Kochen mit dem mit HCl gesättigten A. wurden beträchtliche Mengen von Aminogruppen freigelegt. Beim *Casein* nimmt während der Veresterung der Aminostickstoff etwas zu. Nach 6-stdg. Kochen des beim Verestern entstandenen Gemisches nahm der Aminostickstoffwert nur unbedeutend zu, im Gegensatz zum Verhalten des Seidenfibroins. Auffallenderweise wurde weniger Aminostickstoff erhalten, wenn die Veresterung ohne Kühlung durchgeführt wurde, es fand in diesem Fall fast gar keine Vermehrung des Aminostickstoffs, verglichen mit dem Aminostickstoffwert des Ausgangsmaterials statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 285—88. 26/3. [28/2.] Halle a. S. Physiol. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. König und Fr. Hühn, *Die Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern*. Hauptzweck der umfassenden Unters. war eine systematische, vergleichende Nachprüfung der verschiedenen Bestimmungsmethoden für Cellulose; speziell war zu untersuchen, ob die namentlich bei den Oxydationsverf. resultierenden Prodd. wirklich in ihrer gesamten Menge aus Cellulose bestehen, da das Rohfaserverf. u. damit das sich auf diesem aufbauende Cellulosebestimmungsverf. nach KÖNIG durchweg geringere Ausbeuten liefern. — Um sich von der allgemeinen Anwendbarkeit eines Cellulosebestimmungsverf. ein zutreffendes Bild machen zu können, ist es erforderlich, das Verf. nicht nur an reiner oder fast reiner Cellulose, wie etwa Baumwolle oder Hanf, sondern an möglichst verschiedenartigen cellulosehaltigen Substanzen nachzuprüfen. Die Unters. der Ausgangs-

materialien erfolgte im Naturzustand oder nach nur mechanischer Vorbehandlung. Es waren die *Rinden* und *Hölzer* von *Buche*, *Eiche* und *Tanne*, ferner ein ungebleichter *Sulfitzellstoff*; von Gespinnstfasern wurden *Baumwollgarn*, *Flachs*, *Hanf* und *Jute* zur Unters. benutzt. Sämtliche Substanzen wurden durch Zerschneiden, Zersägen oder Mahlen möglichst zerkleinert und dann der von HUGO MÜLLER angegebenen Vorbehandlung unterworfen: zunächst mit k., dann mit h. W. völlig erschöpft, dann mit einem Gemisch gleicher Teile Bzl. und absol. A. ausgezogen, auf Hürden im Wassertrockenschrank bei 60—70° vorgetrocknet, im Dampftrockenschrank bei ca. 97° 2 Stdn. nachgetrocknet und schließlich mehrere Tage an der Luft offen liegen gelassen. Beschaffenheit, Zus. und Rkk. der Ausgangsmaterialien, sowie der daraus nach den verschiedenen Verff. dargestellten Cellulosepräparate etc. sind im Original in ausführlichen Tabellen zusammengestellt. Die Angaben beziehen sich durchweg auf die nach obigem Verff. dargestellten, lufttrockenen Materialien.

Trocknen von Cellulosepräparaten. Zur speziellen Prüfung von Trocknungsverff. dienten Proben von Baumwolle und Hanf. In Übereinstimmung mit SCHWALBE wurde gefunden, daß beim Trocknen unter gewöhnlichem Druck bei 103—105° bis zu 12 Stdn. eine Gewichtsabnahme stattfindet, die nach 9 und nach 12 Stdn. sogar größere Differenzen zeigt, als für den Zeitraum von der 3. zur 6. Stde.; nach 15 Stdn. läßt sich überall wieder eine Gewichtszunahme feststellen, die mehrere Stdn. anhält, um bei Baumwolle 9, bei Hanf 6 Stdn. später wieder zu fallen. Wird die Substanz länger als 24 Stdn. bei 103—105° getrocknet, so nimmt sie beständig an Gewicht ab, wobei sie sich mehr und mehr bräunt. Die vorübergehende Zunahme nach 15-stdg. Trocknen ist unzweifelhaft einer Sauerstoffaufnahme zuzuschreiben, während die dann folgende Abnahme auf Zers. als Folgeerscheinung der Oxydation beruhen wird. Nach diesen Resultaten erscheint es als das richtigste, die Wasserbest. in Cellulosepräparaten, falls man kein Vakuum anwenden will, durch 6 Stdn. langes Trocknen bei etwas über 100° auszuführen. — Die Beobachtung von JENTGEN, daß Cellulose hygroskopischer ist als sämtliche gebräuchlichen Trockenmittel und diesen bis zu 3% des Gewichtes der Cellulose an W. zu entziehen vermag, wird bestätigt. Es ist daher ratsam, Cellulosepräparate stets in dichtschießenden Wägegläsern erkalten zu lassen und sofort nach dem Erkalten zu wägen. — Die Angabe von RENKER, daß mit A. und Ä. gewaschene, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Cellulose erhebliche Mengen von A. zurückhält, ist unzutreffend; nach Wasserdampfdestillation derartiger Proben mit oder ohne Zusatz von NaOH ließ sich im Destillat niemals auch nur eine Spur A. nachweisen.

Die durch Ausziehen mit k. und h. W., dann mit A. und Bzl. gereinigte pflanzliche Zellmembran enthält außer wahrer *Cellulose* noch *Hemihexosane*, *Pentosane*, *Lignine* und *Cutin*. — Die wahre Cellulose wird durch verd. SS. u. Alkalien chemisch nur wenig, physikalisch allerdings oft nicht unerheblich verändert unter B. von Prodd., die man nach SCHWALBE als Hydratcellulose bezeichnet. Bei der Einw. von SS. in wss. Lsg. ist mit der B. von Hydrocellulosen zu rechnen; diese Gefahr kann jedoch durch Anwendung von Glycerin-Schwefelsäure nach KÖNIG vermieden werden. — Bei Anwendung von Oxydationsmitteln ist eine teilweise Umwandlung der Cellulose in Oxycellulose kaum zu vermeiden. Die Überführung der Cellulose in eine Pentose kann nur durch sehr stark wirkende Oxydationsmittel, wie etwa Kaliumbichromat und Schwefelsäure, erreicht werden, während schwache Oxydationswrkg., wie sie bei den meisten Cellulosebestimmungsverff. gebräuchlich ist, nur bis zur B. von Oxycellulosen führt. — Die Hydro- u. Oxycellulosen sind weniger widerstandsfähig als die wahre Cellulose; sie sind ihrem Verhalten nach mithin mehr den Hemicellulosen zuzurechnen. Zwischen den

Oxycellulosen aus verschiedenen Substanzen scheinen übrigens noch ziemlich beträchtliche Unterschiede zu bestehen; z. B. wird aus Baumwolle gewonnene Oxycellulose beim Aufbewahren an der Luft gelb, bei 100° bräunlich, während Oxycellulose aus Hanf dauernd weiß bleibt. Bei der Dest. mit Salzsäure liefern die Oxycellulosen kein Furfurol. — Die wahre Cellulose löst sich klar und farblos in Chlorzink-Salzsäure, und zwar in einer Form, die die Ebene des polarisierten Lichtes zunächst nicht dreht; das stark hydrolysierend wirkende Lösungsmittel führt jedoch bald einen Abbau des Cellulosemoleküls herbei. Die Abbauprodukt sind optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend; die Drehung nimmt zunächst mit der Einwirkungsdauer des Chlorzink-Salzsäuregemisches zu, um schließlich wieder zu fallen. Der erreichte Höchstgrad der spezifischen Drehung liegt um so höher, je reiner die Cellulose war. Für die nach dem Verf. von KÖNIG aus Baumwolle gewonnene Cellulose wurde als Maximum eine spezifische Drehung von +82,55 ermittelt, eine Zahl, die von keinem anderen der untersuchten Cellulosepräparate erreicht wurde.

Hemihexosane. Diese haben dieselbe Zus. wie die wahre Cellulose, unterscheiden sich von derselben aber in ihrem chemischen Verh. Sie sind durch SS. leichter hydrolysierbar als die wahre Cellulose und können dadurch bis zu einem gewissen Grad von ihr quantitativ getrennt werden. Durch Oxydationsmittel ist diese Trennung nicht zu erreichen, da wahre Cellulose u. Hemicellulose oxydierenden Einflüssen gegenüber mehr oder weniger das gleiche Verh. zeigen. Die Ggw. von Hemicellulosen erschwert die Beobachtung der Polarisation von Cellulosepräparaten in Chlorzinksalzsäurelsg., da die Hemicellulosen sehr rasch humifiziert u. die Lsgg. infolgedessen getrübt u. gebräunt werden.

Pentosane. Diese werden mit den Hemihexosanen zusammen zur Gruppe der Hemicellulosen gerechnet. Im Buchenholz wurden 29% Pentosane gefunden, im Eichenholz 27%, in den entspr. Rinden annähernd ebensoviel. Die Jute enthielt 19%, Flachs u. Hanf dagegen nur 5—7% Pentosane. — Neben den Pentosanen spielen die Methylpentosane im Holz wie in den Fasern im allgemeinen nur eine unbedeutende Rolle; eine Ausnahme macht das Tannenholz, das 4,48% Methylpentosane enthält, bei einer Gesamtpentosanmenge von 13,72%. — Die Pentosane bilden also einen integrierenden u. oft sehr wesentlichen Bestandteil der Zellmembran. Es erscheint daher angebracht, die Pentosane nicht länger gemeinschaftlich mit den Hemihexosanen einfach als Hemicellulosen zu bezeichnen, sondern ihnen einen besonderen Platz einzuräumen, um so mehr, als auch die Hemihexosane fast stets eine bedeutende Rolle spielen u. in größerer Menge vorhanden sind, als bisher meist angenommen wurde; letztere können die Bezeichnung „Hemicellulosen“ für sich allein beanspruchen. — In ihrem Verh. gegen Hydrolyse u. Oxydation zeigen die Pentosane eine große Ähnlichkeit mit den Hemihexosanen; sie können, wie diese, durch Dämpfen mit Glycerin-Schwefelsäure von der Cellulose getrennt werden, während Oxydation ihnen keinen wesentlichen Abbruch tut.

Lignine. Über die Konstit. dieser Verbb. steht nur so viel fest, daß sie Methoxygruppen enthalten, u. ihre Ggw. daher durch Best. der Methylzahl nachgewiesen werden kann. Eine quantitative Ermittlung der in einer Zellsubstanz enthaltenen Ligninmenge ist jedoch auf diesem Weg nicht möglich, da man nicht weiß, wie viele Methylgruppen dem Ligninmolekül angelagert sind, wie groß überhaupt dies Molekül ist, u. ob die Ligninverbb. die Methylgruppen stets in gleicher Menge enthalten; letzteres wird kaum anzunehmen sein. — Geht man von der Annahme aus, daß die überwiegende Menge der die Cellulose begleitenden Substanzen mit einem 46% überschreitenden Kohlenstoffgehalt Lignine sind, so ist ein Teil derselben durch Hydrolyse (Rohfaserbestimmungsverf.) in Lsg. zu bringen; es die

wären, als „Hemilignine“ zu bezeichnen. Ein anderer Teil der Lignine ist leichter als Cellulose oxydierbar u. nach der Oxydation ll. in verd. Alkalien. Auch auf diese Lignine übt die hydrolytische Vorbehandlung eine spezifische Wirkung aus, insofern, als sie dieselben der Oxydation noch mehr zugänglich macht. Man kommt also mit schwächeren Oxydationsmitteln aus u. kann die Oxydation schneller beendigen, wenn man ihr eine Hydrolyse vorausgehen läßt; angesichts der Gefahr, daß auch die Cellulose selbst oxydierenden Einflüssen verhältnismäßig leicht unterworfen ist, ist eine hydrolytische Vorbehandlung der Zellmembran mithin von großem Vorteil. — Die meisten Ligninverb. sind gelb bis braun gefärbt, ein Teil ist jedoch farblos, so daß aus der Farblosigkeit von Cellulosepräparaten nicht mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Ligninen geschlossen werden kann. — Die qualitativen Ligninreaktionen sind sämtlich unzuverlässig. Die durch Phloroglucin-Salzsäure hervorgerufene Rotfärbung ist überhaupt keine Ligninreaktion, sondern tritt nur ein, wenn Pentosane zugegen sind.

Cutin. Dieser wachsartige Stoff ist vorwiegend oder ausschließlich in den Wandungen solcher Zellen abgelagert, die der Pflanze als Schutz gegen äußere Einflüsse dienen sollen. KÖNIG und MURDFIELD haben das Cutin in Grasheu, Weizen- u. Roggenkleie gefunden, u. durch vorliegende Unters. wurde seine Ggw. in den Rinden von Buche, Eiche und Tanne sichergestellt. Von Suberin ist das Cutin dadurch zu unterscheiden, daß es durch Alkali größtenteils verseifbar ist.

Aus dem oben geschilderten Verh. der die Cellulose begleitenden Substanzen läßt sich zunächst schließen und wird durch Verss. nachgewiesen, daß die ganz oder vorwiegend auf Oxydation beruhenden Verff. zur Cellulosebest. zwar den größten Teil der Lignine entfernen, aber die Hemihexosane und Pentosane nahezu intakt lassen und außerdem den Nachteil haben, daß sie die Cellulose selbst teilweise in Oxycellulose umwandeln. Diese Vorwürfe treffen mehr oder weniger gleichmäßig die Verff. von CROSS und BEVAN, sowie von H. MÜLLER, bei denen Cl, bezw. Br die wirksamen Oxydationsmittel sind, ferner das SCHULZESCHE Macerationsverf., das sich der kombinierten Wirkung von Cl und Salpetersäure bedient. Die direkte Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakal. Lsg. hat sich im Vergleich mit den übrigen Oxydationsverff. als viel schwächer wirkend erwiesen. — Verfahren, die sich einer Hydrolyse mit verd. S. bedienen (Rohfaserbestimmungsverff.), sind wohl zur Entfernung der Hemihexosane, Hemilignine und Pentosane geeignet, lassen aber einen großen Teil der Lignine unangegriffen. Die zur Zeit am meisten in Gebrauch befindlichen Verfahren dieser Art sind das WEENDER Verf. (von HENNEBERG-STOHMANN) u. das Dämpfen mit Glycerin-Schwefelsäure nach KÖNIG.

Das WEENDER Verfahren schreibt ein halbstdg. Kochen mit 1¼%iger Schwefelsäure vor, wodurch zwar der größte Teil der Hemiverbb. und in einigen Fällen auch der größere Teil der Pentosane in Lsg. gebracht wird; völlig ausreichend für den gedachten Zweck ist diese Form der Hydrolyse jedoch nicht. Das der Behandlung mit 1,25%iger Schwefelsäure folgende Kochen mit 1,25%iger Kalilauge kommt zur Entfernung von Hemihexosanen und Pentosanen nicht in Frage, bezweckt vielmehr ausschließlich die Beseitigung von Ligninen, die jedoch ebenfalls nur sehr unvollständig erreicht wird. — Das Dämpfen mit Glycerin-Schwefelsäure nach KÖNIG ist zur Zeit das sicherste und einfachste Verf., um die Cellulose auch in den schwierigsten Fällen praktisch so gut wie vollständig von den Hemihexosanen und Pentosanen zu befreien; auch ein großer Teil der farblosen Lignine wird dadurch in Lsg. gebracht. Zwar ist die Ausbeute durchweg geringer als nach den übrigen Verff., doch ist dieser scheinbare Mangel nur darauf zurückzuführen, daß die Rohfaser nach KÖNIG frei ist von Hemihexosanen u. Pentosanen, die in den nach anderen Verff. gewonnenen Präparaten stets noch

in großer Menge vorhanden sind. Die wahre Cellulose selbst wird durch das Dämpfen mit Glycerin-Schwefelsäure chemisch kaum oder gar nicht angegriffen; jedenfalls wird keine Hydrocellulose gebildet, wie aus den Färbe- u. Polarisationsvers. hervorgeht.

Der einzig mögliche Weg, die Cellulose von ihren Begleitsubstanzen völlig zu trennen, ist der, die Hydrolyse mit einer Oxydation zu verbinden. Es kommen zwei Verf. dieser Art in Betracht: a) Das Verf. von TOLLENS-DMOCHOWSKI, das dem WEENDER Rohfaserbestimmungsverfahren eine Oxydation mit Salpetersäure folgen läßt. Die Beseitigung der Lignine wird hierdurch sehr vollständig erreicht, nicht aber die der Hemihexosane und Pentosane, die das WEENDER Verf. in der Rohfaser zurückgelassen hat. Das Verf. liefert gute Ergebnisse, wo viele Lignine und wenig Pentosane vorhanden sind, ist aber für allgemeine Anwendung nicht zu empfehlen. — b) Das Verf. von KÖNIG, wobei die durch Dämpfen mit Glycerin-Schwefelsäure erhaltene Rohfaser durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd von den zurückgebliebenen Ligninen befreit wird. Form und Art der Oxydation sind so gewählt, daß diese bequem auszuführen ist und auf das äußerste Maß des Notwendigen beschränkt bleibt. Wird durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxyd dennoch etwas Oxycellulose gebildet, so kommt diese mit der Cellulose zur Wägung; der Gewichtsunterschied der beiden Modifikationen kommt praktisch nicht in Frage. — Wegen der Anwendung von Glycerin-Schwefelsäure ist das Verf. von KÖNIG zwar nicht zur technischen Herst. von Cellulose verwendbar, für wissenschaftliche Zwecke aber das einzige, das die Best. der wahren Cellulose, frei von ihren Begleitsubstanzen (unter Umständen ist zu berücksichtigen, daß die hinterbliebene Cellulose Cutin enthalten kann) einfach und sicher ermöglicht. (Ztschr. f. Farbenindustrie 10. 297—300. 1/11. 326—30. 15/11. 344—48. 1/12. 366 bis 370. 15/12. 1911. 11. 4—9. 1/1. 17—29. 15/1. 37—46. 1/2. 57—64. 15/2. 77—81. 1/3. 102—9. 15/3. Münster i. W. Landw. Versuchsstation.) HÖHN.

Oskar Wohryzek, *Zur Theorie und Praxis der Verdünnungsmethode.* (S. 1253.) Es wird eingehend dargelegt, daß das korrigierte Verdünnungsverfahren zum Analysieren auch von Zuckerfabrikprodukt mit noch geringerer Reinheit als jener der Melasse verwendet werden kann, z. B. zu Osmosewässern. FALLADA u. KULP (S. 1261) haben bei ihren Unters. zur Verwendung des Refraktometers bei Unters. von Abläufen, Füllmassen und Melassen das CURÍNSCHE Verdünnungsverfahren zur Ermittlung der scheinbaren Trockensubstanz benutzt; sie führen dabei als Ursachen für die nach diesem Verf. erhaltenen Abweichungen von der pyknometrischen Best., wie Vf. auch, Verdünnung und Kontraktion an. Die damit verbundenen Nachteile entfallen gänzlich bei Verwendung des korrigierten Verdünnungsverf. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 250—59. Bedihoscht. Zuckerfabrik.) RÜHLE.

E. Herzfeld, *Über eine quantitative Zuckerbestimmungsmethode im Blute.* Unter Benutzung der Angaben von A. IHL u. A. HERZFELD (Ztschr. f. anal. Ch. 29. 368; Chem.-Ztg. 12. 25) stellte Vf. fest, daß die Kohlenhydrate in Blut u. Blutserum, aus dem das Eiweiß durch Metaphosphorsäurelsg. entfernt ist, auf Zusatz von Alkali beim Erhitzen mit einer eingestellten Methylenblaulsg. titriert werden können. Durch Vorvers. ergab sich, daß 0,001 g Traubenzucker 1,6 ccm einer wss. Methylenblaulsg. von der Zus. 1:100 000 entfärben, so daß 1 ccm der angewandten Lsg. 0,000 625 g Traubenzucker entspricht. — Zur Ausführung läßt man 3—5 ccm Blutserum oder Vollblut 10 Minuten mit der 3fachen Menge 10%ig. Metaphosphorsäure stehen und filtriert dann. Das wasserklare Filtrat wird nach Neutralisation mit KOH und weiterem Hinzufügen von 0,5 ccm 20%ig. KOH vorsichtig bis zum Eintreten einer gelblichen Farbe erhitzt und dann bis zur schwachblauen Färbung

titriert. — Nach dieser Methode wurden in einer Blutprobe 0,099% Traubenzucker gefunden, in der durch Best. mittels Phenylhydrazin 0,084% Traubenzucker nachgewiesen wurden. Da letztere Best. einen Tag später vorgenommen wurde, so ist die Differenz wahrscheinlich durch die Wrkg. des glykolytischen Fermentes zu erklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 420—24. 3/4. [16/3.] Zürich. Chem. Lab. der med. Univ.-Klinik.) FÖRSTER.

Puppe, *Experimentelle Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Blutes mittels des Haldaneschen Verfahrens bei der gewaltsamen Erstickung*. Das Wesen des Verf. liegt darin, daß aus dem durch eine dünne NH_3 -Lsg. lackfarbig gemachten Blute durch gesättigte Ferricyankaliumlsg. O frei wird, und daß die Menge des entbundenen O manometrisch gemessen wird (Journ. of Physiol. 1900. Nr. 25. 295; Nr. 28. 232). Die Verss. stellten fest, daß die Annahme, wonach bei der gewaltsamen Erstickung aller O im Blut verbraucht wird, nicht zutrifft; vielmehr enthält das Blut des rechten Herzens stets ein zuweilen allerdings geringes Quantum O. Im Blute des linken Herzens fand Vf. durchschnittlich 4%, im rechten Ventrikel nur 2,3%. Es ist nicht angängig, aus dem O-Befund des Blutes allein die Diagnose der gewaltsamen Erstickung stellen zu wollen. (Vrjtshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 43. II. Suppl. Hft. 49—58. März 1912. [23/9.* 1911.] Königsberg i. Pr. Verhandl. d. VII. Tagung d. Deutschen Gesellsch. f. gerichtl. Med. Karlsruhe.) PROSKAUER.

Heine, *Vergleichende Untersuchungen über den forensischen Wert der Häm-in- u. Hämochromogenkrystalle*. Die Prüfung fand mittels des Verf. von DE DOMINICIS statt, das dahin modifiziert wurde, daß statt des getrennten Zusatzes der Reagenzien eine Mischung von 2 Tln. Pyridinum puriss. Merck u. 3 Tln. konz. wss. Hydrazinsulfatlg. in Anwendung kam. Nachdem dem zerkleinerten Untersuchungsmaterial ein Tropfen der Pyridin-Hydrazinsulfatlg. zugesetzt ist, wird das Präparat mit einem Deckglas versehen und über der Abstellflamme eines Bunsenbrenners mäßig erhitzt, bis einige Luftblasen aufsteigen, worauf es einer allmählichen Abkühlung unterzogen wird. Auf diese Weise kommen die Kristalle in Form feiner Nadeln und Spieße zustande. Die längsten Nadeln werden in der Regel bei ganz frischen Blutsorten erzielt. Man kann dem noch flüssigen Blute oder sonstigen flüssigen bluthaltigen Objekten direkt einen Tropfen des Reagens zusetzen. BERGEAT hat die Hämochromogenkrystalle näher untersucht; sie sind doppelbrechend und nicht stark lichtbrechend, von kupferroter Farbe, zeigen Pleochromismus und zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. Darnach würden sie einem tetra-, hexa- oder rhombischen System angehören. Fäulnis des Materials scheint das Zustandekommen der Hämochromogenkrystalle nicht zu verhindern. Ein Jahr altes, in Fäulnis begriffenes CO-Blut ergab unter 10 Prüfungen mittels der Hämprobe nur 2mal ein positives Resultat; die Hämochromogenprobe lieferte 3mal hintereinander sofort ein positives Ergebnis. Die TEICHMANNsche Hämprobe sowohl, als auch die Hämochromogenprobe werden durch Ggw. von Eisenrost beeinträchtigt; die Krystallbildung bleibt in diesem Falle aus. Dagegen findet eine B. von gel. Hämochromogen statt, dessen hellrote Farbe mkr. zu den dunklen Rostteilen auffallend kontrastiert. Mit Hilfe des Mikrospektroskops kann man den Stoff ohne weiteres als Hämochromogen erkennen. Es ist ein entschiedener Vorzug gegenüber der TEICHMANNschen Hämprobe, daß die Hämochromogenprobe auch in den Fällen, wo es zu keiner Krystallbildung kommt, die Diagnose auf Blut zu stellen erlaubt. Bei Rost im Überschuß, oder wenn ersterer längere Zeit auf das Blut eingewirkt hat, sind die Aussichten auf das Gelingen der Hämochromogenkrystallprobe ungünstigere, als im entgegengesetzten Falle. Ungünstig waren die Ergebnisse mit Blut, das an eine mit

Leimfarbe bestrichene Wand u. unter gleichzeitiger Einw. aller Witterungseinflüsse an Ziegelstein und Zementmörtel gebracht war.

Nach allen Verss. steht die Hämochromogenkrystallprobe hinsichtlich des Erfolges der TEICHMANN'schen Probe in keiner Weise nach; in Fällen eines negativen Ausfalles der letzteren sollte die erstere nicht unterlassen werden.

LEERS (Ärztl. Sachverständigen-Ztg. 17. 6) hat zum *Unterschiede der Häminkrystalle von Indigokrystallen* empfohlen, den Eg. eintrocknen zu lassen und dann unverd. Hydrazinhydrat oder Pyridin + Hydrazinsulfatlg. unter das Deckglas zu setzen. Die Häminkrystalle sollen hierdurch unter Beibehaltung ihrer Form zu Hämochromogen reduziert werden und eine rubinrote Farbe annehmen, durch die sie zu den schwachbläulichen Indigokrystallen in Kontrast stehen. Das Verf. ist nach Vf. ein zum Nachweis von Blut bei Ggw. von indigohaltigen Farben entbehrliches Hilfsmittel, da man mit der sofort angewandten Methode der Hämochromogenkrystalle schneller zum Ziele kommt. (Vrtjschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 53. 268—81. April. Königsberg. Inst. f. gerichtl. Med.) PROSK.

Leo Groß und Hans Geismann, *Zur Extraktbestimmung der Gerste*. Vf. prüften eine von PAWLOWSKY (17. Jahresbericht der Lehr- und Versuchsanstalt für Brauer in München) angegebene Vereinfachung der GRAF'schen Methode zur Extraktbestimmung in der Gerste nach. 25 g Gerstenschrot wurden mit 100, bezw. 200 ccm eingeteigt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen wie Malz gemaischt. Die Becher, welche mit 100 ccm Malzauszug eingeteigt waren, werden auf 225 g aufgefüllt; die mit 200 ccm Malzauszug eingeteigten auf 300 g. Der Feinmehlgehalt des Gerstenschrotes betrug ca. 96% bei 12—13% Wassergehalt der Gerste. Es wurden Zahlen gefunden, die mit den nach der GRAF'schen Methode gefundenen gute Übereinstimmung zeigten. Das neue Verf. ist als bequem und brauchbar für die Laboratoriumspraxis zu empfehlen, jedoch unter der Voraussetzung, daß sie nur unter Verwendung von 100 ccm Malzauszug angewendet wird. — Die Beobachtungen von WENGLEIN (vgl. S. 1739), daß die Stärke des Malzauszugs einen sehr wesentlichen Einfluß auf die zu erwartende Extraktausbeute ausübt, konnten Vf. bestätigen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 157—58. 6/4. Brautechnische Versuchsstation Weihenstephan.) KEMPE.

H. Will, *Die biologische Untersuchung von Farbebier, Farbebierextrakten und Farbeextrakten* zeigte, daß in diesen zum Färben von Bier zugelassenen Erzeugnissen sehr häufig reichliche Mengen von Mikroorganismen sich befinden, die Schädigungen des Bieres hervorrufen können. Darauf ist bei einer Begutachtung dieser Erzeugnisse Rücksicht zu nehmen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 137—39. 23/3. 145—49. 30/3. 1912. [Dez. 1911.] München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.) KEMPE.

Else Nockmann, *Zum Nachweis von Safranfälschungen*. Am häufigsten wurden Beschwerden mit mineralischen Stoffen (wie Borax, KNO_3 u. $NaNO_3$) angetroffen, vereinzelt künstliche Färbung. Neuerdings wird auf Beschwerden durch Zusatz von Zucker u. Glycerin hingewiesen. Um für den Nachweis solcher Verfälschungen Unterlagen zu gewinnen, wurden 7 garantiert reine Safranproben analysiert. 5 g Safran wurden mit 200—250 ccm W. völlig erschöpft, der wss. Auszug auf 500 ccm aufgefüllt. In 100 ccm wurde die Menge des wss. Extrakts bestimmt und in je 50 ccm die reduzierende Substanz (berechnet als Invertzucker) nach MEISZL vor u. nach der Inversion (nach der Zollvorschrift) und nach 1-, 3- u. 4-stdg. Invertieren mit 4 ccm HCl (D. 1,19) im sd. Wasserbade. Vor dem Auffüllen auf 100 ccm wurde mit 5 ccm Bleiessig und Na-Phosphatlg. geklärt. Es wurde gefunden in den 7 Proben, berechnet auf Trockensubstanz, für (%):

	Mindestwert	Höchstwert
Wss. Extrakt	70,13	76,01
Invertzucker vor Inversion	22,56	24,35
Invertzucker nach Inversion	23,35	24,92
Invertzucker nach 4-stgd. Inversion .	38,11	39,75

In Anlehnung an diese Werte werden sich selbst kleinere Zusätze der verschiedenen Zuckerarten nachweisen lassen. Der qualitative Nachweis einer Verfälschung mit Glycerin ist mit Sicherheit zu erbringen, wenn das Glycerin aus dem wss. Auszuge zunächst nach der Weinvorschrift isoliert, der danach erhaltene Rückstand nach WOHL und NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1352; C. 99. I. 1272) in Acrolein übergeführt und dieses nach VOISENET (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 214; Journ. Suisse de Chim. et Pharm. 48. 667; C. 1910. II. 1504) nachgewiesen wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 23. 453—56. 1/5. [16/3.] Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

E. Frank, *Bemerkung zu der Arbeit von B. Oppler. Die Bestimmung des Traubenzuckers im Harn und Blut.* (Vgl. S. 380.) Vf. kann in den Deduktionen von OPPLER einen zwingenden Beweis gegen die Richtigkeit der Bestst. von MOECKEL u. FRANK im Gesamtblut nicht erblicken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 165—66. 2/4. [2/4.]) BUSCH.

Leonard K. Hirschberg, *Eine neue Methode, um Saccharose von Dextrin, Pentose, Lävulose, Lactose, Maltose und Invertzucker im Urin, Speichel oder anderen Sekreten zu trennen.* Die zu untersuchende Fl., die nötigenfalls durch 45 Min. langes Kochen sterilisiert wird, wird mit einer gleichen Menge von $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 24 Stdn. lang im Brutschrank gehalten. Da verd. NaOH leicht Dextrose, Mannit, Maltose, Mannose, Lactose, Galaktose und Invertzucker zerstört, so kann die nicht zerstörte Saccharose durch Polarisieren nachgewiesen werden. (Berl. klin. Wchschr. 49. 409. 26/2.) PROSKAUER.

Adolf Jolles, *Eine neue Methode, um Saccharose von Dextrose, Pentose, Lävulose, Lactose, Maltose und Invertzucker im Urin, Speichel oder anderen Sekreten zu trennen.* Das Verf. (vgl. vorstehendes Ref.) hat Vf. bereits früher veröffentlicht (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 631; C. 1911. I. 178); die Resultate sind von BARDACH und SILBERSTEIN (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 21. 540; C. 91. I. 1887) bestätigt worden. Bei Harn kann die Methode unrichtige Resultate liefern. (Berl. klin. Wchschr. 49. Nr. 16. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

G. Meillère, *Prüfung der Colapräparate.* Vf. empfiehlt, die Kaffeinbest. in den Colapräparaten derart auszuführen, daß man die Colaextrakte in Zuckersirup, die Colakügelchen in W. löst, die Lsgg. durch KHCO_3 alkal. macht und mit Chlf. ausschüttelt. — Bei der Prüfung der Colakügelchen auf künstliche Farbstoffe ist zu beachten, daß der natürliche Colafarbstoff spurenweis in Amylalkohol übergeht, und zwar sowohl aus alkal., wie aus saurer Lsg., und tierische Faser nicht färbt. Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 438—40. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Joseph T. Wood und Douglas J. Law, *Vorläufiger Bericht über die Äscherkontrolle bei Oberleder.* Nachprüfung von zur Unters. von Äscherbrühen vorgeschlagenen Verff. und Vorschläge für ein einheitliches Prüfungsverf. (Collegium 1912. 121—30. 6/4. [28/3.]) RÜHLE.

H. V. Tartar und C. E. Bradley, *Eine vergleichende Studie über die Methoden für die Bestimmung des harten und gesamten weichen Hopfenharzes*. Die Methode von BRIANT (Journ. federat. Inst. Brewing 3. 233 [1897]), sowie die von LINTNER (Ztschr. f. ges. Brauwesen 21. 407) ergeben bei der Best. des weichen Hopfenharzes infolge der unvollständigen Extraktion zu niedrige Werte. Die Methoden von BRIANT (l. c.) und MEACHAM ergeben infolge des Gehaltes an weichem Harz für hartes Harz zu hohe Zahlen. SILLERS Methode (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußm. 18. 241; C. 1910. II. 1428) kann nur für völlig reine Hopfensorten angewandt werden und liefert für weiches Harz zu hohe Werte. Die volumetrische Methode von LINTNER (l. c.) ergibt gute Resultate. Vf. beschreiben genau die von ihnen vorgenommenen Änderungen obiger Methoden zur Erzielung einwandfreier Resultate; in bezug auf die Einzelheiten muß aufs Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 209—12. März 1912 [17/10. 1911]. Corvallis, Oregon, Lab. of the Agr. Exp. Stat.)

STEINHORST.

Technische Chemie.

F. G. Cottrell, *Mineralverluste bei Gasen und Dämpfen*. Vf. hat in Fortsetzung seiner Unterss. über die Fällung suspendierter Teilchen mittels Elektrizität (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 542; C. 1911. II. 1969) weitere Verss. über SO₂ und S-Dämpfe angestellt. In bezug auf die Einzelheiten muß aufs Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 182—85. März.)

STEINHORST.

Otto Wendel, *Untersuchungen des Elbwassers bei Magdeburg und Tochheim während der Eisstandperiode Januar-Februar 1912*. Im Anschluß an frühere Unterss. (S. 953) sollte noch aufgeklärt werden, 1. wie sich der Zustand des W. in organischer Beziehung bei Eisdecke und bei niedrigem Wasserstande stellt, u. 2., wie das Durchmischungsverhältnis der Salze im Elbwasser vom linken u. rechten Ufer bei Eisdecke und niederem Wasserstande ist. Es zeigt sich zu 1., daß, da infolge der Eisdecke Luftsauerstoff abgeschlossen ist, die Verbrennung der organischen Stoffe nicht erfolgt u. somit das W. dumpfig u. muffig riechend u. nicht angenehm für den Genuß wird. Eine derartige Kalamität wie in den Jahren 1892—93 und 1902—03 bei gleichen Umständen eintrat, ist allerdings in der Versuchsperiode 1912 nicht zu beobachten gewesen, so daß anzunehmen ist, daß die Elbe zur Zeit auch bei Eisstand an sich nicht so große Mengen von organischen Stoffen mit sich führt wie früher. Zu 2. hat sich ergeben, daß von einer vollkommenen oder auch nur annähernd vollkommenen Durchmischung nicht die Rede ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 122—27. 15/4. 141—47. 30/4. Magdeburg. Chem. Lab. Dr. HUGO SCHULZ.)

RÜHLE.

Hugo Petersen, *Turmsystem oder Kammersystem?* Vergleich dieser beiden Systeme der Schwefelsäurefabrikation (vgl. TH. MEYER, S. 1059 und HARTMANN, S. 382). (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 762—65. 19/4. [21/2.] Berlin.)

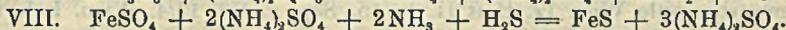
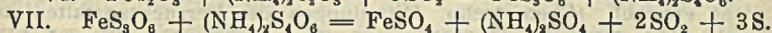
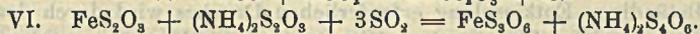
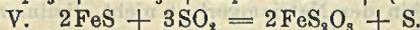
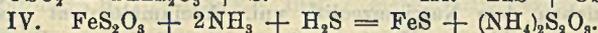
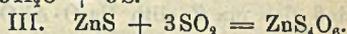
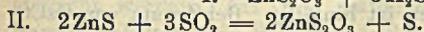
BLOCH.

Walter Feld, *Über die Bindung von Ammoniak allein oder zusammen mit Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsulfat und freiem Schwefel*. Es ist gelungen, bei der Rk. von schwefliger S. mit Ammoniak die B. von Ammoniumsulfat zu umgehen und die beiden Komponenten über Thiosulfat und Polythionat, d. h. über schwefelabgebende Substanzen, direkt in Sulfat überzuführen. Ammoniumsulfat ist wegen seiner Unbeständigkeit für die praktische Anwendung ungeeignet. An der Luft oxydiert sich wahrschein-

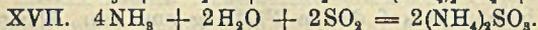
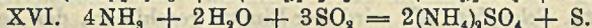
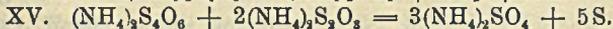
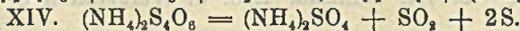
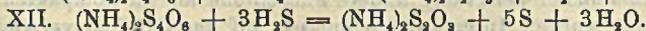
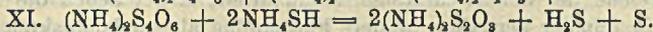
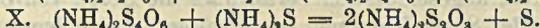
lich nur der (kleine) Teil des neutralen Sulfits zu Sulfat, welcher nicht durch NH_3 -Verlust in saures Sulfid übergegangen war.

Theorie u. Praxis der versuchten Verff. werden auseinandergesetzt. Von ihnen sei folgendes mitgeteilt: Um den bei der Darst. von kohlensaurem Baryt aus Bariumsulfid u. natürlicher Kohlensäure gewonnenen Schwefelwasserstoff zu oxydieren, wurde er in eine *Lsg. von schwefliger S. in teerbasenhaltigen Teerölen* eingeleitet. Dabei entstehen W. und Schwefel, welcher letzterer sich zum Teil körnigkrystallinisch abscheidet (vgl. DRP. 202349; C. 1908. II. 1392). Das Verf. begegnet aber bei Gasen, welche H_2S und SO_2 in großer Verdünnung enthalten, Schwierigkeiten. — Das zweite Verf. beruht darauf, daß *Zinkthiosulfat* *lsgg.* H_2S absorbieren u. so zers. werden, daß Schwefelzink u. freier Schwefel entstehen (I.). So wird aus ammoniakfreiem Leuchtgas 80–90% des H_2S durch Zinkthiosulfat *lsg.* in einem einzigen App. absorbiert. Das Schwefelzink löst sich aber nur langsam in SO_2 auf, und die Zinklsg. enthält nur zum Teil regeneriertes Thiosulfat (II.), zum größeren Teil bildet sich Polythionat (III.). Das Polythionat ist für die Absorption von H_2S nicht brauchbar, vermutlich infolge zunehmender Säurebildung bei Einw. von H_2S , nämlich der B. von Tetrathionsäure, die sich in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{S}$ zersetzt.

Die Zinksalze wurden dann ersetzt durch Eisensalze. Bei Ggw. von NH_3 wirken die Eisensalze ebenso energisch auf H_2S wie die Zinksalze, und das ausgefallene Schwefeleisen löst sich sehr leicht in schwefliger S. (vgl. auch Ztschr. f. angew. Ch. 24. 97; C. 1911. I. 969). Das Verf. besteht nun darin, daß die Gase, welche NH_3 u. H_2S enthalten, mit einer *Eisenthiosulfatlsg.* gewaschen werden. Beide Gase werden absorbiert. Schwefeleisen fällt aus u. wird durch SO_2 wieder zu Eisenthiosulfat gel. Es resultiert schließlich eine Lauge, die auf Ammoniumsulfat verarbeitungswürdig ist. Die Thiosulfate werden durch Behandlung mit SO_2 und gleichzeitiges Kochen in Polythionate und dann in Sulfate übergeführt, wobei ein Teil der schwefligen S. wieder frei wird, und Schwefel in körniger Form sich ausscheidet. Der Schwefel wird zu SO_2 verbrannt. Die Sulfatlauge wird nochmals mit Rohgas behandelt, wobei Eisen als Schwefeleisen gefällt wird. In der Lauge verbleibt Ammoniumsulfat. Die Theorie des Prozesses ist in den Gleichungen IV. bis VIII. wiedergegeben:



Die Anwendung dieses Thionatverf. auf die Auswaschung von H_2S und von NH_3 aus Leuchtgas, Kokerei- und Generatorgasen wird besprochen.



Das *Ammoniumthiosulfat* absorbiert selbst in mäßig konz. Lsgg. SO_2 vollständig und geht damit in Polythionat über (IX.). Das Polythionat setzt sich in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lsg. mit *Schwefelammonium* um in Thiosulfat und Schwefel (X.). Tropft man *Ammoniumhydrosulfid* ein, so entwickelt sich gleichzeitig H_2S (XI.). Läßt man aber das Hydrosulfid unter gutem Umrühren langsam in einen Überschuß einer Polythionatlg. einlaufen, so verläuft wahrscheinlich die Rk. XII. Tropft man verd. Ammoniaklg. in erwärmte Polythionatlg. ein, so erfolgt die Umsetzung nach XIII., und zwar mit um so größerer Geschwindigkeit, je höher die Temp. der Polythionatlg. war. Man hat also im Ammoniumpolythionat (selbst in sehr verd. Lsg.) ein Mittel, um sowohl H_2S und NH_3 allein, wie auch beide gemeinsam aus Gasen auszuwaschen. In allen drei Fällen entsteht aus dem Polythionat Thiosulfat; dieses wird durch SO_2 ganz oder teilweise wieder in Polythionat übergeführt. Die stark an Ammoniumsalz angereicherte Lauge wird zum Teil eingesotten, zum Teil durch Behandlung mit SO_2 und Erhitzen in Polythionat und schließlich in Sulfat übergeführt (XIV. und XV.). Als Endreaktion für die Sulfatbildung aus schwefliger S. und Ammonium ergibt sich die Rk. XVI., welche von der Rk. der Sulfidbildung (XVII.) sich nur durch die Änderung der Molekularverhältnisse der beiden Komponenten unterscheidet. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 705—11. 12/4. [5/1.] Linz a. Rh.)

BLOCH.

H. Kayser, *Über das Kaysersche Verdampfverfahren*. Das Verf. und der App. des Vf. zum Eindampfen von Salzsole (vgl. S. 1156) werden näher beschrieben. Ferner wird auf die Bedeutung des Vf. zur Beseitigung der Endlaugen in der Kaliindustrie hingewiesen. (Chem.-Ztg. 36. 493—94. 2/5. Nürnberg.)

HÖHN.

R. Metzker und F. Russ, *Über die Abscheidung der Kieselsäure aus Aluminatlaugen durch Erhitzen unter Druck*. Vff. geben zunächst eine Charakteristik der Patente über *Entkieselung von Tonerde* u. teilen die Ergebnisse einer Nachprüfung der Patente der Compagnie des produits chimiques in Salindres (DRP. 197881; C. 1908. I. 1810; Franz. Pat. 378539) mit. Durch Behandlung von Aluminatlaugen bei höheren Temp. und Drucken bis 6 Atmosphären gelingt eine praktisch vollkommene Entkieselung. Dabei scheidet sich die Kieselsäure anfangs relativ rasch, später immer langsamer in Form eines unl. *Natriumaluminiumsilicats*, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (stabile Form eines *Natriumzeoliths*) aus. Die Angabe von K. J. BAYER, daß sich ein Zeolith $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ bildet, ist hinfällig. Bei Zusatz von CaCO_3 scheidet sich neben dem Natriumzeolith unl. Calciumaluminat aus; durch den CaCO_3 -Zusatz wird mithin der Natriumverlust nicht eliminiert. Eine Erniedrigung des zur vollständigen Entkieselung erforderlichen Druckes wird durch den CaCO_3 -Zusatz nicht erreicht. (Chem.-techn. Mitteilungen der Versuchsanstalten an der Staatsgewerbeschule Wien 17. Heft II. 1—15. Sep. v. Vff. 17/4. Wien. Lab. f. angew. Ind. der Staatsgewerbeschule.)

GROSCHUFF.

W. Pukall, *Neue Porzellanscharfffeuerfarben*. Durch eine Mitteilung von TH. HERTWIG-MÖHRENBACH (Keramische Rundschau 20. Nr. 12) wird Vf. zur Bekanntgabe noch nicht abgeschlossener Verss. über die Herst. von *Unterglasurfarben*, veranlaßt, welche der Scharffeuertemp. standhalten, u. bei denen die Eigenschaft vieler Stoffe in feinsten Verteilung andere Farbentöne als im kompakten Zustand zu zeigen, benutzt wurde. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Sprechsaal 45. 211—12. 4/4. Bunzlau. Lab. u. Werkstätten d. K. keram. Fachschule.)

GROSCHUFF.

Fritz Kraze, *Selenglas*. Es wird der Einfluß geschildert, den Selen und Selenverbb. auf *Glas*, besonders auf dessen Färbung ausüben. Die rosarote, rote bis

orange Färbung durch Selen wird stark beeinträchtigt oder ganz aufgehoben durch Zusätze, welche Sauerstoff abgeben, bezw. Selen zu Selendioxyd oxydieren. In dieser Dioxydform löst es sich wahrscheinlich im Glase kolloidal. Es bedarf nun eines reduzierenden Einflusses (arseniger Säure), um aus diesem Stadium das Selen metallisch auszuschleiden, durch welche Form das Glas erst gefärbt wird. Bei der Behandlung des Selenglases mit Flußsäure bildet sich unter Wasserstoffentw. Selenfluorid, gleichzeitig aber auch Selenwasserstoff. — Die Selenidbildung beim Schmelzen des Glases mit Selen macht sich je nach dem chemischen Charakter des Glases in einer verschiedenen Färbung bemerkbar. Die Herst. selenroter, getrübler Gläser gelingt nicht bei Ggw. von Phosphorsäure, Zinnsäure und Fluor. (Sprechsaal 45. 214—16. 4/4. 227—28. 11/4. Keram. Inst. Friedrichs-Polytechnikum Cöthen-Anhalt.)

BLOCH.

W. Borchers, *Über die Verarbeitung von sulfidischen oder oxydischen Zinkerzen im elektrischen Ofen*. Nachdem durch Verss. von GRAUMANN (Metallurgie 4. 69) die Möglichkeit eröffnet war, die Zinkblende nach dem Prinzip des Niederschlagverf. ohne vorgängige Röstung auf Zink zu verarbeiten, ließ der Vf. durch EULENSTEIN (vgl. das folgende Ref.) Unterss. von dem Gesichtspunkt aus vornehmen, das zur Rk. erforderliche Eisen in dem während der Umsetzung nach der Formel: $ZnS + Fe = FeS + Zn$ entstehenden, also im Schmelzofen stets in hinreichenden Mengen vorhandenen Eisensulfür zu lösen und innerhalb eines elektrischen Ofens, in welchem die Eisensulfürschmelze als Erhitzungswiderstand dient, der am entgegengesetzten Ende dieses Widerstandes einzutragenden und sich ebenfalls in der Eisensulfürschmelze lösenden Zinkblende entgegenzuführen. Die von EULENSTEIN erhaltenen Resultate sprechen für eine praktische Durchführbarkeit des oben erwähnten Gedankens. — Auch die von der Gangart der Zinkblende herrührende Schlacke erwies sich leitfähig genug, um als Erhitzungswiderstand im elektrischen Ofen mitzuwirken. Es wurde deshalb auch die Verarbeitung oxydischer Erze im elektrischen Ofen nach dem gleichen Prinzip versucht, die entstehende Schlacke als Widerstand benutzt und unter Vermittlung desselben ein Gemisch von Zinkoxyd, bezw. gerösteter Blende und Reduktionskohle auf die Reduktionstemp. gebracht. Die Oxydkohlegemische schwammen auf der Schlacke und konnten von der geschmolzenen, elektrisch erhitzten Schlacke aus zu einer rubigen *Zinkdestillation* gebracht werden. Als Ofen wurde der von THOMAS (S. 1416) beschriebene verwendet. (Metallurgie 9. 153—54. 8/3. Inst. f. Metallhüttenwesen der Techn. Hochschule Aachen.)

BLOCH.

Eulenstein, *Untersuchungen über den Einfluß von Lösungen von Eisen in Schwefeleisen auf Zinkblende*. (Vgl. BORCHERS, vorstehendes Ref.) Die Unterss. hatten folgende Ergebnisse: Lsgg. von Eisen in Schwefeleisen wirken auf Zinkblende derart ein, daß Zink abdest. Die Einw. findet bei Temp. von 1300° aufwärts statt. Mit steigendem Eisengehalt im Schwefeleisen wird die Einw. günstiger. Sie erreicht bei einer Konzentration von 45% Fe in FeS mit geringem Fe-Überschuß über die theoretisch notwendige Menge Fe für event. praktische Zwecke ihre oberste Grenze, da weiterer Fe-Zusatz in nicht annähernd gleichem Verhältnis die *Zinkdestillation* steigert. Die untere Grenze der Einw. liegt bei rund 5% Fe in FeS. (Metallurgie 9. 154—58. 8/3. Institut für Metallhüttenwesen. Techn. Hochschule Aachen.)

BLOCH.

F. Mylius, *Reinheitsgrade von Metallen des Handels*. Für die chemische Prüfung sehr reiner Metalle behufs Vergleichung hinsichtlich ihrer Reinheit sind die bisherigen Methoden nicht ausreichend. Vor der eigentlichen Analyse muß die überwiegende Menge des Hauptmetalles zunächst entfernt und die Verunreinigungen angereichert werden, um eine genauere Best. der letzteren zu ermöglichen. Amorphe

Ndd. (Sulfide) sind dabei zu vermeiden. Am günstigsten ist die Entfernung der „schädlichen Masse“ durch Krystallisation (vgl. Analyse von Blei nach FRESSENIUS, von Kupfer nach HAMPE). Dieses Analysenprinzip ist noch der Ausdehnung fähig.

Vf. untersuchte behufs statistischer Orientierung über die reinsten Metalle des Handels Zink, Cadmium, Blei, Zinn. Auf die Ermittlung der Metalloide, besonders des Sauerstoffs, wird dabei zunächst keine Rücksicht genommen.

I. *Zink*. Die „schädliche“ M. des Zn läßt sich durch Krystallisation als Zinknitrat entfernen, doch ist das Verf. wegen der großen Löslichkeit des Zinknitrates sehr mühsam und zeitraubend, so daß es nur dann zweckmäßig erscheint, wenn es sich um äußerst geringe Spuren fremder Metalle handelt, zu deren Auffindung die übrigen Methoden versagen. Pb, Cd, Fe bleiben, wenn sie in kleiner Menge vorhanden sind, in der Mutterlauge. Kupferniträt bildet zwar mit Zinknitrat Mischkrystalle, läßt sich aber durch wiederholtes Umkrystallisieren ebenfalls beseitigen. Bei dem reinem Zink des Handels genügt zur Erkennung und Best. der Verunreinigungen schon das Sulfidverf. von MYLIUS und FROMM (Ztschr. f. anorg. Ch. 9. 144; C. 95. II. 352), und man kann folgendes kombiniertes Verf. anwenden: Man entfernt die Hauptmasse der Verunreinigungen nach dem Sulfidverf., beseitigt dann die Hauptmasse des Zinks durch Krystallisation als Ammoniumzinksulfat und fällt die in den Mutterlauge angereicherten Verunreinigungen wieder nach dem Sulfidverf. — In dem durch fraktionierte Destillation hergestellten Zink „Kahlbaum“ wurde weniger als 0,01% Verunreinigungen (Pb, Cd, Fe, Cu), in elektrolytischem Zink, das 10 mal so teuer war, etwa 7% Gesamtverunreinigung (Pb, Cd, Fe, Cu, Zinksulfat, ZnO, W.) gefunden.

II. *Cadmium*. Die „schädliche“ M. des Cd läßt sich durch Krystallisation des Nitrates aus verd. HNO_3 entfernen. In W. ist das Cadmiumnitrat ll., in HNO_3 swl. Unter den Verunreinigungen bleibt auch das schwerer l. Bleinitrat in der Mutterlauge. — In dem durch fraktionierte Destillation hergestellten Cadmium „Kahlbaum“ wurden etwa 0,06% Verunreinigungen (Pb, Fe, Zn) ermittelt.

III. *Zinn*. Die Hauptmasse des Sn wird zweckmäßig als Ammoniumzinnchlorid bei Ggw. eines Überschusses von NH_4Cl entfernt. $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_2$ ist in W. ll., bei Ggw. von NH_4Cl swl. Die Verunreinigungen (Cu, Pb, Fe, As, Sb), wenn sie in kleiner Menge vorhanden sind, verbleiben leicht in der Mutterlauge, auch PbCl_2 , wenn ein genügender Überschuß von NH_4Cl vorhanden ist. — In elektrolytisch aus Chlorür gewonnenem Zinn „Kahlbaum“ wurden nur etwa 0,006% Verunreinigungen (SnO_2 , Cu, Pb, Fe, S) aufgefunden.

IV. *Blei*. Das aus reinen Salzen durch Reduktion gewonnene Blei „Kahlbaum“ ergab nach der Methode von FRESSENIUS nur etwa 0,002% Verunreinigungen (Cu, Fe), abgesehen von einem kleinen Oxydgehalt.

Klassifikation der reinen Metalle nach ihrem Reinheitsgrade. Bei einer Vergleichung der Reinheit verschiedener Metallpräparate ist die Angabe der einzelnen Verunreinigungen weniger geeignet als die Angabe der Gesamtverunreinigung, bzw. des „Feingehaltes“ des Metalles. Statt durch so unbestimmte Ausdrücke wie „purum“, „purissimum“ läßt sich die „Reinigungsstufe“ leicht zahlenmäßig bezeichnen, indem man das Verhältnis der M. des Hauptmetalles zu der M. der Gesamtverunreinigung als Zehnerpotenz, bezogen auf die gleich 1 gesetzte maximale Verunreinigung ausdrückt und die Reinigungsstufe durch den Exponenten bezeichnet. Danach gehört ein Metall mit mehr als 10% Verunreinigung der Stufe 0, mit (im Maximum) 1—10% Verunreinigung der Stufe 1, mit 0,1—1 der Stufe 2, 0,01—0,1 der Stufe 3 an. Die reinsten, gegenwärtig im Handel erhältlichen Metalle, sind Au, Ag, Pt, Hg, Cu, Sn, Pb, Cd, Zn; sie gehören der 4. Reinigungsstufe an. Derartige reine Präparate erscheinen zu genauen chemischen und physikalischen Verss., insbesondere auch zur Eichung von Thermometern, bereits hervorragend geeignet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 407—27. 28/3. [17/2.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.)

Hans Strecker, *Zur Stigmatypie*. EDER hat kürzlich behauptet, daß die vom Vf. angegebene Stigmatypie (S. 758) nur die Nachbildung eines vorher von SPITZER angegebenen Verf. sei (Photogr. Korrespondenz 1912. 100). Der Vf. sucht in ausführlicher Erörterung nachzuweisen, daß diese Behauptung falsch ist, wie auch besonders aus den Erteilungsakten des Patentamtes zu ersehen ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 333—35. 1/5. [16/3.] München.) SACKUR.

Vl. Staněk, *Über die Veränderungen von Nichtzuckern bei der Bodenfiltration nach Proskowetz*. Die bei der Entzuckerung von Melassen entstehenden Abfalllaugen wurden mit Zuckerfabriksabwässern gemischt; das Mischwasser sollte dann durch Bodenfiltration nach PROSKOWETZ gereinigt werden. Dies gelang nicht, da das aus der Drainage ablaufende W. noch intensiv roch. Durch Unters. des W. vor u. nach der Filtration hatten abgenommen (berechnet auf ursprüngliche Menge) um %: Abdampfückstand 33,3, organische Substanzen 48,5, Gesamt-N 45,2, Betain 55,1, Kali 58,5, Natron 39,5; zugenommen hatten die flüchtigen SS. (berechnet auf Essigsäure) um 413%. Gestiegen war auch die Gesamtmenge der Asche, namentlich CaO und MgO infolge Auslaugung des Bodens durch die entstandenen organischen SS. Diese SS. sind offenbar durch Zerfall der Kohlenhydrate, vielleicht auch des Betains u. von Aminosäuren durch Mikroorganismen entstanden. Durch den Abbau des Betains ist auch die Ggw. des Trimethylamins in dem filtrierten W. zu erklären. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 441—44. Mai. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Berth. Scheuer und Alex. Oleszkiewicz, *Betriebskontrolle mittels Farbenmaß*. Abgesehen von der entfärbenden Wrkg., die der Kalk und CO₂ im Verlaufe des Fabrikationsvorganges auf die Säfte ausüben, werden noch zum Entfärben des Zuckers verschiedene Entfärbungsmittel und Bleichmittel, wie Knochenkohle, SO₂, Hydrosulfit (Blankit), Spodium, verwendet. Zur Beurteilung der Wrkg. der verschiedenen Klärmittel dient der STAMMERSche Farbenmeßapparat. Es wird eingehend dargelegt, daß eine sachgemäße Farbenkontrolle den Gang des Aussehens der einzelnen Prodd. in den verschiedenen Stationen zu verfolgen und eine völlige Ausnutzung des einzelnen Entfärbungsmittels gestattet. Die Farbenkontrolle ist, besonders für Raffinerien, von großer Wichtigkeit und in bezug auf rationelle Arbeitsweise zu empfehlen (s. auch Vf. S. 166). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 260—71. Bruck a. L.) RÜHLE.

C. Nagel, *Spiritus und Hefe aus Bananenmehl*. (Vgl. Brennerei-Zeitung 1912. Nr. 981.) Das Bananenmehl enthält zwar ein diastatisches Enzym, doch ist die Menge nicht groß genug, um sämtliche Stärke zu verzuckern. In Vers., bei denen zur Verzuckerung Malzauszug verwendet wurde, konnten im Maximum 47,8 l reiner A. aus 100 kg Bananenmehl gewonnen werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 185. 4/4. Berlin. Tech.-wissensch. Lab. d. Inst. für Gärungsgewerbe.) KEMPE.

C. Bleisch, *Eine ungewöhnliche Ausbeuteerhöhung durch die Beschaffenheit des Wassers und ihre Beziehung zum vergorenen Bier*. Bei Benutzung eines stark gipsbaltigen Wassers wurde die Stammwürze (Anstellwürze) um im Mittel 0,52%, B. infolge einer Ausbeutesteigerung von im Mittel 3,4% erhöht. Der scheinbare Vergärungsgrad war bei dem aus Gipswasser hergestellten Bier um 5,6—8,3% niedriger als bei Bier aus anderem Wasser. Es erklärt sich das wohl dadurch, daß in dem vergorenen Extrakt eine Anreicherung an Gips stattgefunden hat, so daß der größte Teil des eigentlichen Extraktes der Stammwürze vergoren ist, während der unberührt gebliebene Gips des Extraktes der gleiche geblieben ist. Die höhere Stammwürze bei dem Gipswasser kam bei der chemischen Analyse noch zum Ausdruck, bei der refraktometischen Analyse aber wurden bedeutend niedrigere Werte erhalten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 166—68. 13/4.) KEMPE.

Ed. Moutang, *Zur Frage der Metalleweißtrübungen*. Es wurde häufig beobachtet, daß Malze, in Reinnickelbechern vermaischt, trübe *Laboratoriumswürzen* lieferten, während die entsprechenden Sude in der Praxis diese Erscheinungen nicht zeigten. Es handelt sich um Metalleweißtrübungen, die schon durch ganz geringe Nickelmengen hervorgerufen werden können. Bei Verwendung von Maischbechern und Rührern aus Porzellan traten die Trübungen nicht auf. (Wehschr. f. Brauerei 29. 196. 6/4. Kirn a. N.) KEMPE.

Ed. Moufang, *Über Wirkungen von Formalin auf Bier*. Vf. berichtet über ähnliche Beobachtungen, wie sie von SCHOENFELD und HIMMELFARB veröffentlicht sind (vgl. S. 1740). (Wehschr. f. Brauerei 29. 173—74. 30/3. Kirn a. N.) KEMPE.

Ed. Moufang, *Ozonwasser als Desinfektionsmittel*. In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. S. 1740) untersuchte Vf. die Einw. von Filtermasse, Pech, Asbest, Baumwolle, organ. Substanzen etc. auf wss. Ozonlsgg. Es ergab sich, daß Ozonlsgg. sich als Desinfektionsmittel verwenden lassen. Voraussetzung hierfür ist eine durch geringen Säurezusatz stabilisierte Lsg. von einem Mindestgehalt wirksamen Ozons, dessen Grenze mit ca. 8—9 mg pro Liter angenommen werden darf. Als weitere Voraussetzung ergibt sich die Notwendigkeit der Abwesenheit solcher Körper, die, wie z. B. A., ihrer reduzierenden Eigenschaften wegen, selbst in sehr geringen Mengen der Ozonlöslichkeit entgegenwirken. Wss. Ozonlsgg., selbst hoher Ozonkonzentration, wirken in kleinen Mengen auf fertige Biere keineswegs nachteilig. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 168—70. 13/4. [März.] Kirn a. N.) KEMPE.

H. Wüstenfeld und Th. Foehr, *Die Gasanalyse im Dienste der Essigfabrikation (Untersuchungen über den Sauerstoffverbrauch und die Kohlensäureproduktion in Schnelllessigbildnern)*. Zur Betriebskontrolle in Schnelllessigfabriken gehört neben Beobachtungen der Temp. auch die Prüfung der „Bildner“ auf „Zug“. Dieser Zug wird bedingt durch den infolge der Oxydation des A. zu Essigsäure stattfindenden Verbrauch an O und das ständige Freiwerden von Wärme hierbei. Theoretisch gebraucht 1 l reinen A. 2,08 cbm Luft zur Oxydation; Vf. wollten aber die wirkliche Luftmenge kennen lernen, die durch die Bildner zieht, und deren Kenntnis von größter Bedeutung für die Beurteilung der Arbeit des Bildners ist. Sie bedienten sich dazu der gasanalytischen Unters. der Bildnergase auf Grund der Überlegung, daß die Feststellung des O-Verbrauchs der Bildner im Verhältnis zu ihrer Säurebildung eine Berechnung der Geschwindigkeit des Luftdurchzugs durch die Bildner zuläßt. Die Ausführung der Verss. wird beschrieben. Die Ergebnisse sind in verschiedenen Tabellen zusammengefaßt; sie zeigen, daß die Gasanalyse der Bildnerluft Aufklärung über den relativen O-Verbrauch des Bildners gibt; ferner gestattet der CO₂-Gehalt der Abzugsgase einen Schluß auf die Größe des C-Verbrauchs der Bildnerorganismen (Atmung) u. auf die Höhe der Verluste der Bildner infolge Überoxydation. In kranken Bildnern ist die Gasanalyse ausschlaggebend für die Diagnose. (Dtsch. Essigind. 16. 115—17. 12/4. 123—26. 19/4.) RÜHLE.

S. A. Hird und L. L. Lloyd, *Die Wirkung der schwefligen Säure auf Öle und deren Säuren*. Eine Anzahl von Ölen (Leinöl, Soyabohnenöl, Maisöl, Baumwollsaatöl, Sesamöl, Erdnußöl, Olivenöl, Ricinusöl [Castor oil], Palmöl, Cocosfett, Wal-fischtran, Talg, Knochenfett) und deren Fettsäuren wurden unter verschiedenen Bedingungen der Einw. der SO₂ unterworfen. Zu dem Zwecke wurde in Flaschen von 200 cem Inhalt, in denen sich je 50 g des getrockneten Öles befanden, für einige Sekunden SO₂ eingeleitet und die Flaschen luftdicht verschlossen. Von den Fettsäuren wurden 20 g der getrockneten Substanz verwendet. Bei manchen der Öle und SS. war während kurzer Zeit eine bleichende Wrkg. der SO₂ festzustellen, bei längerer Einw. der SO₂ (bis zu 2 Monaten) nahmen aber die meisten Öle und SS. eine dunkelbraune oder schwarze Farbe an und wurden sehr viscos.

In allen Fällen, mit Ausnahme von Ricinusöl, Cocosfett und Talg, war bei Einw. von SO_2 und Luft SO_3 gebildet worden, in geringerem Maße bei Ausschluß von Luft. Der zur Oxydation der SO_2 zu SO_3 benötigte O war wahrscheinlich von den oxydierbaren Ölen und Fettsäuren, die als Katalysatoren wirken, geliefert worden. Die Annahme dieser katalytischen Wirksamkeit wird gestützt durch die Tatsache, daß die Dunkelfärbung im Verhältnis zu den trocknenden Eigenschaften der Öle eintritt, je schneller das Trocknen, um so schneller das Färben, und daß der Betrag an gebildeter SO_3 um so höher ist, je schneller die Öle trocknen. Die Fettsäuren geben meist keine so tiefe Färbung als die Fette; es mag dies auf der Einw. der SO_3 auf das Glycerinradikal beruhen. Bei Einw. von SO_2 , im besonderen in Ggw. von Luft, entwickeln die Öle einen unangenehmen Geruch, während die Fettsäuren ihren Geruch kaum ändern.

Wurden je 20 g der Fettsäuren von Leinöl, Baumwollsaatöl und Ricinusöl, sowie Ölsäure des Handels (Jodzahl 86,5) und aus Talg bereitete Ölsäure (Jodzahl 89,2—89,5) 24 Stdn. in luftdicht verschlossenen, mit SO_2 gefüllten Röhren auf 150° erhitzt, so entstand stets, mit Ausnahme von reiner Ölsäure, Dunkelfärbung, Carbonisierung und SO_3 . Letztere war in größtem Betrage entstanden bei den Fettsäuren des Leinöls, weniger bei denen des Baumwollsaatöls und nur sehr wenig bei Ölsäure des Handels; reine Ölsäure war nur wenig gedunkelt und enthielt keine SO_3 . Die Fettsäuren des Ricinusöls gaben ein braunes fl. Prod., H_2SO_4 war erst nach Behandlung mit HCl nachzuweisen, wohl infolge Sulfurierung der Fettsäuren. Bei Abwesenheit von O geben die Fettsäuren des Ricinusöls keine sulfurierten Prodd. Geschah die Einw. der SO_2 auf Lsgg. der Öle oder SS. in Bzn., CCl_4 und PAe., so trat schließlich nach vorübergehender Bleichung (die Verss. wurden bis auf 6 und 12 Monate ausgedehnt) auch Dunkelfärbung der Lsgg. ein, zum Teil unter Abscheidung unl. Prodd. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 317—19. 15/4. [22/1.*]) RÜHLE.

Georg Grasser, *Die Anwendung der Teerfarbstoffe für die Leder- und Pelzfärberei*. Kurze Übersicht der hervorragendsten Teerfarbstoffe mit Angabe ihrer Eignung für bestimmte Zwecke und Leder und der Färbverf. (Vgl. Vf. Collegium, 1911. 379; C. 1911. II. 1751.) (Collegium 1912. 116—21. 6/4. [15/3.]. 233. 1/6. Graz.) RÜHLE.

C. E. Kenneth Mees, *Die photographische Industrie*. Vf. bespricht die Entw. der Industrie, die chemischen Vorgänge, auf denen sie begründet ist, die Organisation einer Fabrik und die in den einzelnen Abteilungen ausgeführten Arbeiten, sowie die Prüfungsverf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 307—12. 15/4. [5/2.*]) RÜHLE.

Samuel Cabot, *Der Wert der höheren Phenole für die Konservierung von Holz*. Vf. hat eine Reihe von Verss. angestellt, um die Ansicht zu widerlegen, daß die Phenole flüchtig und z. T. wasserlöslich sind, woraus eine geringere Verwertungseigenschaft für die Holzkonservierung abgeleitet war. Vf. hat 2 g schweres Kreosotöl und 2 g daraus erzeugter Phenole 200 Stunden bei 50 — 55° stehen lassen und gefunden, daß die Teeröle leichter verdampfen als die Phenole. Die praktische Unlöslichkeit der Phenole hat Vf. ebenfalls nachgewiesen. Die pilztötende Wrkg. der Phenole ist größer als die irgend eines Kreosotproduktes. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 206. März 1912 [28/9. 1911.]) STEINHORST.

A. Wahl, *Untersuchungen über die Steinkohle*. Vf. hat, die Verss. von BEDSON (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 147; C. 1908. I. 1417) fortsetzend, verschiedene Arten von Steinkohle, nachdem dieselben mit einem indifferenten Salz (NaCl , K_2SO_4) gemischt worden waren, im Soxhletapp. mit Pyridin erschöpft, die Pyridinauszüge im Vakuum konzentriert und in sd. verd. HCl eingegossen. Die Resultate waren folgende. Die mageren Kohlen und Anthrazite, welche wenig flüchtige Bestand-

teile enthalten, liefern auch die geringste Ausbeute an Pyridinextrakt. Bei den übrigen Kohlensorten scheint eine direkte Beziehung zwischen dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Pyridinextrakt nicht zu bestehen. Die mit Pyridin erschöpften Kohlen zeigten kaum einen geringeren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen; der aus den mit Pyridin extrahierten Kohlen gewonnene Koks ist kompakter, dunkler und weniger voluminös als der von der ursprünglichen Kohle gelieferte. Die Pyridinextrakte gaben dagegen einen außerordentlich lockeren Koks.

Das den Kohlen durch Pyridin entzogene Prod. ist ein amorphes, braunes Pulver, unl. in W., Alkalien und SS., mit Ausnahme von rauchender HNO_3 , welche aber zugleich oxydiert. In den organischen Lösungsmitteln ist das Prod. teilweise zu gelben bis braunen, stark fluoreszierenden Fl. l. Die elementare Zus. des Prod. ist derjenigen der ursprünglichen Kohle bis auf den H-Gehalt nahezu völlig gleich. Auch die extrahierte Kohle hat ihre ursprüngliche Zus. kaum geändert. Der nach dem Extrahieren mit Pyridin verbleibende Rückstand gibt mit rauchender HNO_3 eine braune Fl., die beim Verdünnen mit W. einen braunen Nd. abscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1094—97. [22/4.*]) DÜSTERBEHN.

Albert Lemmer, *Neues Destillationsverfahren für Stein- und Braunkohlenteer, Petroleumrückstände u. dgl.* Das Verf. beruht darauf, daß der Teer unter hohem Druck durch ein irgendwie beheiztes Rohrsystem gedrückt wird und dann in fein verteilter Form in ein evakuiertes Gefäß tritt. Infolge der plötzlichen Druckentlastung bei gleichzeitiger Zerstäubung tritt eine rapide Verdampfung ein. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 321—23. 6/4. Berlin.) LEIMBACH.

F. Pannertz, *Zur Kontrolle der Naphthalinwäscher.* Es wird die fraktionierte Dest. des in den Naphthalinwäschern benutzten Anthracenöls mit besonderem App. zur Feststellung der Naphthalinfraktion zwischen 200 und 270° mit allen Einzelheiten beschrieben. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 305—7. 30/3. Crefeld.) LEIMB.

Fink, *Steinkohlengas, die am besten regulierbare Wärmequelle.* Anführung einer ganzen Reihe von gewerblichen Verwendungen des regulierbaren Steinkohlengases. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 332—37. 6/4. Berlin.) LEIMBACH.

G. Powarnin, *Praktische Fragen aus der Chemie der Gerbstoffe.* Vf. gibt im großen Umriß eine allgemeine Arbeitshypothese für die wichtigsten Erscheinungen beim Gerbvorgang. Sie stützt sich auf folgende Sätze: 1. Als allgemeine Charakteristika der Gerbstoffe kommen nur die beiden Rkk. der Fällung mittels Eiweiß und Gelatine und mittels neutralem Bleiacetat in Betracht. — 2. Die Gerbstoffe — Tannide — werden eingeteilt in Esterotannide, die eine CO—O-Gruppe enthalten (die „Depside“ E. FISCHERS), und Kotannide, die eine C-Bindung zwischen den einzelnen Ringen enthalten. — 3. Wahrscheinlich sind alle Gerbstoffe in der Pflanze zum Teil als Glucoside — Tannoside — enthalten. — 4. Die Phlobaphene entstehen meist durch Anhydrisation, seltener durch Oxydation und andere Bildungsweisen. — 5. Die Gerbstoffe bestehen in Lsg. in zwei tautomeren Formen (Keto- und Enolform), erstere überwiegt im festen Zustande und in kolloiden Lsgg. hoher Konzentration. — 6. Die Kotannide enthalten häufig heterocyclische Ringe (Furan und Pyron). — Anschließend an vorstehendes bespricht Vf. kurz die neue Einteilung der Gerbstoffe und etwas ausführlicher gewisse Fragen aus der Technologie der Gerbextrakte und der Gerbung. (Collegium 1912. 105—15. 6/4. [4/3.]) RÜHLE.