Chemisches Zentralblatt.

1912 Band II. Nr. 20. 13. November.

Apparate.

Clément Berger, *Elektrisches Heizen im Laboratorium.* Vf. bespricht ausführlich die Vorzüge und Nachteile der Anwendung des elektrischen Stromes als Heizquelle im Laboratorium. Für Betriebe, die nicht zu sehr mit dem Gelde rechnen müssen, empfiehlt er eindringlich die elektrische Heizung. (Revue générale de Chimie pure et appl. **15.** 321—27. 6/10. Paris. Faculté des Sciences.) GRIMME.

Spang, *Gasreinigungs- und Trockentürme.* Der auseinander nehmbare *Trockenturm* besteht aus einem Oberteil, das mittels Schliffes mit dem Unterteil verbunden ist und einen angeschmolzenen durchlöcherten Boden besitzt. Das grobgekörnte feste Trockenmaterial im oberen Teil ruht auf einer dünnen Schicht Glaswolle. Als Trockenturm kann der App. in dem Unterteil mit H_2SO_4 und in dem Oberteil mit Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid, als *Luftreinigungsturm* unten mit Kalilauge und oben mit Natronkalk beschickt werden. Ein ebenfalls auseinandernehmbarer App., der zum gleichzeitigen Reinigen und Trocknen von Gasen dient und sich vorzüglich für C-Beststs. in Eisen und Stahl eignet, besteht ebenfalls aus einem unteren Teil und statt eines aufgeschliffenen Zylinders aus 3 Zylindern, die übereinander so angeordnet sind, daß der höhere jedesmal in den unter ihm befindlichen Zylinder gasdicht eingeschliffen ist. Der unterste Zylinder ist in seinem Innern mit einer Absorptionsvorrichtung ausgerüstet und dient zur Füllung mit fl. Absorptionsmittel. Die darüber befindlichen Kammern mit durchlochten Böden werden mit festem Trockenmaterial beschickt. Beide Apparate (DRGM. angem.) werden von der Firma GUSTAV MÜLLER in Ilmenau i. Th. hergestellt. (Chem.-Ztg. **36.** 1202—3. 12/10.) JUNG.

Cereisenzünder *für Bunsenbrenner.* Der *Cereisenzünder* wird auf dem oberen Rand des Bunsenbrenners mittels einer Schraube befestigt. Durch kurze energische Drehung eines Rädchens sprühen die Funken in den Gasstrom und entzünden ihn. Der App. ist von der Firma Gesellsch. f. Laboratoriumsbedarf m. b. H. BERNHARD TOLMACZ & Co. Berlin NW. 6. Louisenstr. 59 zu beziehen. (Chem.-Ztg. **36.** 1171. 8/10.) JUNG.

G. Preuß, *Neues Absorptionsgefäß für Orsat-Gasapparate.* (Ztschr. f. angew. Ch. **25.** 2112. 11/10. [20/6.]. — C. **1912.** II. 785.) JUNG.

Oskar Nagel, *Waschen und Absorbieren von Gasen mit Hilfe von Flüssigkeiten.* Es wird die Wirkungsweise von *Flüssigkeitsstrahlapparaten* besprochen und der KOERTINGsche Wasserstrahlkondensator näher beschrieben. Dieser App. wird einstrahlig und auch vielstrahlig gebaut. Er diente bisher ausschließlich als Kondensator in Dampfkraftanlagen, kann aber auch als *Gasabsorptionsapp.* verwendet werden, wobei an Stelle des Wasserstrahls irgendein Flüssigkeitsstrahl und an Stelle des Dampfes das zu absorbierende Gas tritt. Verss. zur Absorbierung von

Schwefeltrioxyd in H_2SO_4 mit einem einfachen App. gaben sehr zufriedenstellende Resultate. (Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 2111—12. 11/10. [29/6.] Wien.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. C. Hutchins, *Absorption und Dicke dünner Häutchen.* Zur *Darst. sehr dünner Häutchen*, die in einem radiometrischen App. zwar Luftkonvektionsströme verhindern, aber so wenig wie möglich Licht absorbieren sollten, löst man etwas Schießbaumwolle oder Celluloid in Amylacetat auf und läßt einen Tropfen dieser Lsg. auf W. in einer Krystallisierschale fallen. Der Tropfen breitet sich sofort auf der Oberfläche aus u. kann nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mittels eines Drahtringes herausgehoben werden. Derartige Häutchen absorbierten weniger als 1% des hindurchgehenden Lichtes und besaßen eine Dicke von 0,0000026 cm, also ein Zwanzigstel der Wellenlänge des grünen Lichtes. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **34**. 274—76. September. [1/7.] Bowdoin College.) MEYER.

P. von Weimarn, *Zur Geschichte der Kolloidchemie.* Vf. bringt einige Daten aus der Geschichte der Kolloidchemie. Als Begründer der Krystallinitätstheorie der Kolloide muß FRANKENHEIM (1835) betrachtet werden. ZSIGMONDY konnte diese Theorie nicht experimentell begründen. Dieses geschah erst 1905 durch den Vf., welchem es gelungen ist, eine große Reihe anorganischer Salze im kolloiden Zustande zu erhalten. Zum Schluß bringt Vf. einige Zitate aus dem schwer zugänglichen Werke M. FRANKENHEIMS: „Die Lehre von der Kohäsion" (Breslau, bei AUGUST SCHULZ u. Co., 1835). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 65—74. August. [17/6.] St. Petersburg.) FISCHER.

A. Rakowski, *Zur Kenntnis der Adsorption. IV. Adsorption von in Wasser gelösten Stoffen durch Stärke.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 51—61. — C. **1912**. II. 667.) FISCHER.

D. Reichinstein, *Quantitative Untersuchung über den Einfluß des Säuregehaltes des Elektrolyten auf die chemische Polarisation der umkehrbaren Elektrode Cu/Cu''. Unter Mitwirkung von* **A. Bürger** *und* **A. Zieren**. Es ist durch zahlreiche Arbeiten festgestellt, daß die Polarisation der sogenannten unpolarisierbaren Elektroden keine reine Konzentrationspolarisation ist, sondern auf der Langsamkeit des Elektrodenvorganges beruht. Zur näheren Unters. dieser Erscheinung wurde Kupfersulfat mit verschiedenem H_2SO_4-Gehalt zwischen 2 Cu-Elektroden elektrolysiert u. Anoden- und Kathodenpotential gegen eine Hilfselektrode gemessen. Es ergab sich, daß nicht nur die Polarisierbarkeit der Anode, wie schon bekannt, sondern auch die der Kathode mit steigendem Säuregehalt abnimmt. Vergleicht man diejenigen Stromstärken, die bei verschiedener Säurekonzentration gleiche Polarisation ergeben, so zeigt sich eine lineare Abhängigkeit von der Säurekonzentration, aber keine einfache Proportionalität. Daraus kann man schließen, daß der Elektrodenvorgang sich aus zwei Einzelreaktionen zusammensetzt, von denen die eine auch ohne Anwesenheit von Säure vor sich geht, während die andere durch die Säure katalysiert wird. In starken Säurelsgg. überwiegt die letztere vollständig. (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 850—64. 1/10. [24/8.] Chem. Univ.-Lab. Zürich.) SACKUR.

S. R. Williams, *Ein elektromagnetischer Effekt.* Bringt man eine mit *Quecksilber* gefüllte U-Röhre, die in der Mitte noch eine vertikale Röhre trägt, zwischen zwei starke Magnetpole, und schickt man durch das Quecksilber einen elektrischen

Strom hindurch, so steigt der Meniskus in der vertikalen Röhre an. Für diese Erscheinung wird eine Erklärung zu geben versucht. Ferner wird gezeigt, daß man bei bekannten Röhren aus der Höhe des Anstieges einen Schluß auf die Stärke des magnetischen Feldes ziehen kann. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **34**. 297—303. Sept. [März.] Physikal. Lab. d. Oberlin-College. Oberlin. Ohio.) MEYER.

Heinrich Wilsar, *Über den Ursprung der Träger der bewegten und der ruhenden Intensität der Kanalstrahlen.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Unters. des Dopplereffektes an Kanalstrahlen beobachtet man gewöhnlich neben der bewegten Intensität auch die unveränderte ruhende. Die Erklärung dieser Erscheinung ist auf mehrfache Weise möglich, doch können Verss. eine Entscheidung herbeiführen. Zu diesem Zwecke leitet der Vf. die in einem Gase erzeugten Kanalstrahlen in ein anderes Gas hinein u. untersucht den erzeugten Lichtstrahl spektrophotographisch. Die Ergebnisse führen zu folgender Erklärung der eingangs erwähnten Erscheinung: Die im Kathodenfall beschleunigten Teilchen durcheilen den ganzen Beobachtungsraum mit praktisch unveränderter Geschwindigkeit; sie regen sich an den ruhenden Gasteilchen zum Leuchten an und sind selbst die Träger der bewegten Intensität. Im Vorbeifliegen regen sie auch die ruhenden Teilchen des Beobachtungsraumes zum Leuchten an, und diese sind die Träger der ruhenden Intensität. (Physikal. Ztschr. **12**. 1091—94. 1/12. [22/10.] 1911. Würzburg. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Edward Charles Cyril Baly und **Rudolf Krulla**, *Theorie der Fluorescenz.* Jedes Atom kann als Mittelpunkt eines Kraftfeldes angesehen werden; bei der Verknüpfung von Atomen zu einer Molekel werden sich die unbenutzten Valenzen oder Restvalenzen unter Abgabe von freier Energie zu einem neuen System von Kraftlinien vereinigen, das eine größere Beständigkeit u. eine geringere chemische Reaktivität als das ursprüngliche metastabile System besitzt. Zur Rückbildung des labilen Systems ist Energie erforderlich, die durch Lichtabsorption erhalten werden kann; ist die Absorption selektiv, so sind nur die absorbierten Strahlen wirksam. Stoffe, welche nur in Lsg. absorbieren, werden durch Licht erst dann aufgelockert, wenn sie zuvor durch Einw. des Kraftfeldes des Lösungsmittels unter Solvatbildung in einen angreifbaren Zustand übergeführt sind. Bei großen Molekeln können mehrere Zwischenstufen vorkommen. Wenn eine Molekel durch Absorption des Lichtes λ_2 aus dem stabilen Zustand 1 in 2 übergeführt wird und dann durch Licht λ_3 aus 2 in 3, so wird beim Rückgang in 2 λ_3 emittiert werden; sind aber die Zustände 2 und 3 sehr eng miteinander verknüpft, so muß, da der Vorgang $1 \rightleftharpoons 2$ das ganze System stören muß, auch 3 erreicht werden; dann ergibt sich aber *Fluorescenz*, weil bei der Rückbildung des Systems 2 λ_3 emittiert wird. Ähnlich läßt sich auch die *Phosphorescenz* erklären, bei welcher die Verunreinigungen, die als Verdünnungsmittel wirken, besonders wichtig sind.

Ein erläuterndes Beispiel findet man in den *arom. Aminoaldehyden* u. *-ketonen*, welche, da sie in A. und in Ggw. von wenig HCl verschieden absorbieren (Journ. Chem. Soc. London **93**. 2108; C. **1909**. I. 527), zu zwei verschiedenen Stoffen aufgelockert werden müssen. Tatsächlich fluorescieren nun diese Stoffe in A. mit demselben Licht, das sie in Ggw. von wenig HCl absorbieren. Ebenso fluoresciert *Triphenylcarbinol* in A. mit derselben Farbe, die es in H_2SO_4 absorbiert; es ist also nicht nötig, zur Erklärung der Farbe der schwefelsauren Lsg. eine chinoide Formel aufzustellen. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1469—74. Juli. London. Univ. College. Liverpool. Univ.) FRANZ.

Edward Charles Cyril Baly und **Francis Owen Rice**, *Chemische Reaktivität und Absorptionsspektren.* I. Die im vorst. Ref. entwickelten Anschauungen über mole-

kulare Kraftfelder führen zu der Forderung, daß Rkk. zwischen zwei Stoffen erst nach Auflockerung der stabilen Systeme eintreten, wozu gegebenenfalls die Mitwrkg. eines Katalysators nötig sein kann. Das Auftreten der hiernach erforderlichen Reaktionszwischenstufen läßt sich beim *Sulfonieren von Phenoläthern* spektroskopisch nachweisen. *o-* u. *p-Nitroanisol* zeigen in A. andere *Absorption* als in H_2SO_4; die letztere kommt der in H_2SO_4 aufgelockerten Molekel zu, denn sie geht beim Erwärmen in die Absorption der entstehenden Sulfosäure über. Ähnlich verhalten sich *Nitrohydrochinondimethyläther, Anisol, Resorcindimethyläther* und *Hydrochinondimethyläther.* Wahrscheinlich ist der Verlauf der Rkk. so, daß das Auflockern der stabilen Molekel der Phenoläther durch das Eindringen von Kraftlinien des H_2SO_4-Feldes erfolgt; in dem neuen Felde bewirkt dann das Potentialgefälle eine Verschiebung von Elektronen, welche die B. von Sulfosäuren zur Folge hat. Hervorzuheben ist noch, daß das Fluorescenzlicht der alkoh. Lsgg. von Anisol, Resorcin- u. Hydrochinondimethyläther wieder weitgehend mit der Absorption der Zwischenstufe in H_2SO_4 übereinstimmt. (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1475—82. Juli. Liverpool. Univ.) FRANZ.

M. Tichwinski, *Über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf.* Vf. weist darauf hin, daß die Arbeit von GOLODETZ (Ztschr. f. physik. Ch. **78.** 641; C. **1912.** I. 1084. 1085) auf seine Veranlassung hin ausgeführt worden ist. Die Unters. ist noch nicht abgeschlossen, und die Publikation erfolgte ohne seine Zustimmung. (Ztschr. f. physik. Ch. **80.** 632. 24/9. [28/6.] St. Petersburg.) FISCHER.

Anorganische Chemie.

Ernst Beckmann, *Kryoskopische Bestimmungen in Jod.* Während nach TIMMERMANS (Journ. de Chim. physique **4.** 170; C. **1906.** II. 197) die Gefrierkonstante des Jods in Übereinstimmung mit der aus dem Wert von FAVRE u. SILBERMANN für die Schmelzwärme berechneten Zahl K = 253,5 beträgt, hat Vf. bei denselben Verss. (Ztschr. f. anorg. Ch. **63.** 63; C. **1909.** II. 789) die Konstante K = 210 gefunden. Weitere Verss. (mit **Rudolf Hanslian**) bestätigten die Richtigkeit der kleineren Konstante. — Das Jod wurde in einem Paraffinbad von 135° zum Schm. erhitzt, dann in einem Siedemantel, in welchem durch sd. Toluol die Temp. auf 110° eingestellt war, zum Erstarren gebracht. Je nach der Heftigkeit der Rk., welche sich bei Einw. des geschm. J auf die zu lösenden Substst. zeigte, wurden dieselben entweder pulverisiert und in Tabletten gepreßt (Se, S, CHJ_3, SnJ_4) oder in Tabletten zwischen Jod gebettet. Sn löst sich zu SnJ_4, Sb zu SbJ_5, As zu AsJ_3. Der Mittelwert der mit Sn, SnJ_4, Sb, As, HgJ_2 und CHJ_3 gefundenen Konstanten ist K = 204, in Übereinstimmung mit dem von DEWAR für die Schmelzwärme ermittelten Wert. Aluminium schm. im geschm. J, gerät ins Glühen und brennt mit rötlicher Flamme; die Lsg. enthält das Jodid als Al_2J_6.

Die Jodide der Alkalimetalle liefern abnorm hohe, z. T. mit der Konz. stark ansteigende Molekularwerte, die auf eine Assoziation auch in verd. Lsgg. deuten. Für Kaliumjodid ergab sich ein mittleres Mol.-Gew. 1,6 KJ, für Rubidiumjodid 1,46 RbJ, für Cäsiumjodid 1,45 CsJ, für Natriumjodid 2,97—5,85 NaJ bei Gehalten von 0,11—0,57%, für Lithiumjodid 3,1—5,07 LiJ bei Konzentrationen von 0,27 bis 1,04%. — In Jod erwiesen sich als unl. die Metalle Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Ni, Mg, ferner CaJ_2, SrJ_2, BaJ_2. (Ztschr. f. anorg. Ch. **77.** 200—8. 10/9. [16/6.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) HÖHN.

Friedrich Meyer und **Arthur Stähler**, *Über den Gehalt des Kaliumchlorats an Kaliumchlorid und über die nephelometrische Kontrolle.* Bei Besprechung der

von den Vff. durchgeführten Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von *Kaliumchlorat* und *Kaliumchlorid* gibt GUYE (Journ. de Chim. physique **10.** 145; C. **1912.** I. 1656) die Löslichkeit des AgCl zu 1,8 mg pro l an und behauptet, daß diese Silberchloridmenge der nephelometrischen Beobachtung entginge. Abgesehen davon, daß die Löslichkeit von AgCl in Kaliumchloratlsgg. wahrscheinlich nicht größer, sondern eher kleiner ist als in W., hat GUYE übersehen, daß man im Nephelometer niemals eine Lsg. von AgCl in reinem W. oder reiner Chloratlsg. hat, sondern daß stets entweder Chlorion oder Silberion in großem Überschuß vorhanden ist, wodurch die Löslichkeit des AgCl bedeutend herabgesetzt wird; sie beträgt dann 0,03 mg pro l. Im ungünstigsten Fall kann dann das Chlorat pro g 0,00022 mg KCl oder ca. 0,00011 mg Cl′ mehr oder weniger enthalten als von den Vff. angegeben; eine derartige Verunreinigung beeinflußt erst die sechste Dezimale der *Atomgewichte des Chlors* und *Kaliums.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **77.** 255—56. 10/9. [19/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

G. Léon, *Künstliche Konkretionen von Calciumcarbonat.* Vf. läßt auf einer Glasplatte sich nacheinander dünne Häutchen von kohlensaurem Kalk bilden und beschreibt deren optische Verhältnisse. Wo sich die Kalkhäutchen zufällig von der Glasunterlage lösen, glänzen sie sehr stark u. nehmen schließlich weiße Farbe und Orient der echten Perlen an. Vf. bespricht dann die Möglichkeit der Herst. künstlicher Perlen in Anlehnung an die Kenntnis der natürlichen. (Bull. Soc. franç. Minéral **35.** 172—77. Juni.) ETZOLD.

Wunder und **A. Schapiro,** *Über das Schmelzen einiger seltener Erden mit Alkalicarbonaten und über die Trennung des Wolframs vom Eisen, Beryllium und Aluminium.* Vff. berichten zunächst über die Einw. von schm. Na_2CO_3 und K_2CO_3 auf Cer-, Lanthan-, Didym-, Thorium- und Erbiumoxyd. Irgend welche Schlußfolgerungen lassen sich aus den gewonnenen Resultaten noch nicht ziehen. Weitere Verss. ergaben, daß sich Wolfram vom Fe und Be durch 2-stdg. Schmelzen mit Soda oder Pottasche, Aufnehmen der Schmelze in W. und Kochen der Fl. unter Zusatz von festem Alkalicarbonat trennen läßt. Bei der gleichen Behandlung eines Gemisches von WO_3 und Al_2O_3 wird eine vollständige Lsg. erzielt, in der durch Ammoniumnitrat eine Trennung der beiden Oxyde bewirkt werden kann. (Ann. Chim. analyt. appl. **17.** 323—27. 15/9. Genf. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Paul Wenger und **D. Midhat,** *Versuche zur Reduktion des Kaliumdichromats in Lösung durch Wechselstrom.* (Forts. von S. 484.) Die Verss. wurden in der l. c. beschriebenen Weise ausgeführt; sie hatten folgendes Ergebnis. Reduziert wurden als Funktion der Zeit bei Verwendung von Pt-Elektroden (1. = Zeit in Minuten, 2. = bewegliche, 3. = feststehende Elektroden):

1.	15	30	45	60	75	90	105
2.	24,8	40,5	54,4	60,1	66,0	80,4	100
3.	9,5	18,2	24,3	31,2	35,4	44,8	51,6.

Der Einfluß der Natur der Elektroden (Cu, Al, Pb, Ni, Pt, Ag) gab sich in folgender Weise zu erkennen (1. = Natur der Elektrode, 2. = bewegliche, 3. = feststehende Elektrode, 4. = blinder Vers. ohne Strom). Die Zeit betrug 1 Stde.:

1.	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Pt
2.	95,4	7,3	76,4	45,8	95,4	66,8
3.	47,0	11,0	84,0	28,6	36,3	36,3
4.	22,9	5,5	21,0	17,1	11,0	0.

Bei den Kupferelektroden nahm die Fl. eine bläuliche Färbung an, bei den Bleielektroden entstand ein gelber Nd. von Bleichromat. (Ann. Chim. analyt. appl. **17**. 321—23. 15/9.) DÜSTERBEHN.

Moritz Kohn, *Eine rote Doppelverbindung des Kupferjodürs mit dem Chinolinjodmethylat.* Chinolinjodmethylat bildet mit Cuprojodid eine *Doppelverbindung* $CuJ \cdot C_9H_7N \cdot CH_3J$, die im Gegensatz zu der leichten Zersetzlichkeit der Lsgg. von CuJ in Kaliumjodid gegen W. recht beständig ist. Zur Darst. trägt man eine wss. Lsg. von Chinolinjodmethylat in eine auf dem Wasserbad erhitzte Lsg. von CuJ in konz. Kaliumjodidlsg. ein u. erhitzt noch $^1/_2$ Stde. Dem Antimonzinnober ähnlich, aber etwas dunkler gefärbtes, rotes Pulver, u. Mk. Nädelchen oder glänzend carminrote Nädelchen (aus sd., 50%ig., wss. Kaliumjodidlsg., worin sich beim Kp. ca. 2% des Doppelsalzes lösen). Um das Doppelsalz unter Ausschluß von W. darzustellen, löst man trockenes CuJ in w. Chinolin, gibt Toluol zu, übergießt die beim Erkalten der braunen Lsg. abgeschiedenen, bräunlichgelben Krystalle eines Additionsprod. von Chinolin und Cuprojodid mit CH_3J und läßt ca. 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. — Zur *Bestimmung des Jods* im Doppelsalz gibt man die Substanz zu einer Lsg. von 1—1,5 g $AgNO_3$ in der gleichen Gewichtsmenge W., wobei sich AgJ neben metallischem Ag ausscheidet, fügt dann Chromsäure-Schwefelsäuremischung zu und verfährt weiter nach der Vorschrift von BAUBIGNY und CHAVANNE. (Vgl. EMDE, Chem.-Ztg. **35**. 450; C. **1911**. I. 1652.) (Monatshefte f. Chemie **33**. 919—22. 16/8. [17/5.*] Wien. Chem. Lab. d. Handelsakademie.) HÖHN.

Moritz Kohn und **Artur Klein**, *Zur Kenntnis des Kupferjodürs.* Wie in der roten Doppelverb. mit Chinolinjodmethylat (vgl. vorstehendes Ref.), läßt sich auch im Cuprojodid selbst das *Jod* nach der Methode von BAUBIGNY und CHAVANNE recht genau best. Man löst 1—1,5 g $AgNO_3$ in 40 ccm konz. H_2SO_4 unter Erwärmen, dann vorsichtig 5 g $K_2Cr_2O_7$, trägt in die erkaltete Lsg. ein Wägeröhrchen mit ca. 0,3 g Subst. ein und erhitzt, bis eine langsame Sauerstoffentwickelung beginnt, wobei sich zunächst AgJ ausscheidet, welches beim Umschwenken unter B. von Silberjodat in Lsg. geht; dann gießt man in ca. 80 ccm W., versetzt mit k. gesättigter Natriumsulfitlsg., bis die Farbe durch vollständige Reduktion der überschüssigen Chromsäure grün geworden ist u. kein AgJ mehr fällt, läßt ca. 3 Stdn. stehen, gibt ca. $^1/_4$ des Gesamtvol. an konz. HNO_3 zu u. filtriert schließlich durch den Goochtiegel. — Wie Lsgg. von KBr nehmen auch wss. Ammoniumbromidlsgg. bei gewöhnlicher Temp. nennenswerte Mengen von CuJ auf. 1 l der gesättigten Lsg. von CuJ in 2-, 3- u. 4-n-Ammoniumbromidlsg. enthält bei 20° 1,9068, bzw. 3,6540 und 6,0588 g CuJ. (Ztschr. f. anorg. Ch. **77**. 252—54. 10/9. [27/6.] Wien. Chem. Lab. d. Handelsakademie.) HÖHN.

Arthur Rosenheim und **Johannes Jaenicke**, *Über die Hydrate einiger Heteropolysäuren.* (*Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren.* VI. Mitteilung.) (Vgl. S. 232.) Alle Anionen der Heteropolysalze sind mehr oder weniger leicht hydrolysierbar, demgemäß sehr empfindlich gegen Hydroxylionen und nur in Lsgg. beständig, die keine Hydroxylionen enthalten; dadurch wird es verständlich, daß bisher meist nur saure Heteropolysalze isolisierbar waren, und mithin die wahre Basizität der Heteropolysäuren verkannt wurde. Aus denselben Gründen sind die „freien" Heteropolysäuren nur in den Fällen isolierbar, in denen sehr starke SS. vorliegen, bei denen die Stärke der Dissoziation den hydrolytischen Einfluß des W. überwindet. Die meisten bisher bekannten freien Heteropolysäuren gehören daher zu den als „gesättigten Grenztypen" bezeichneten Derivaten von Oxyden der Zus. $[XO_3]_m$, während nur wenige Derivate von Oxyden der Zus. $[XO_4]_m$ dargestellt

werden konnten. — Wie sich vom Standpunkt der WERNER-MIOLATIschen Hypothese die Heteropolysalze übersichtlich systematisieren lassen, kommt auch die Analogie der Hydrate der freien SS. bei konsequenter Durchführung dieser Anschauungen unzweifelhaft zum Ausdruck; hierzu mußten die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Hydrate der freien SS. kritisch untersucht werden.

12-Wolframsäurephosphorsäure. Nach dem Ausschütteln mit Ä. nach dem DRECHSELschen Verf. krystallisieren aus konz. wss. Lsg. beim Stehen über Schwefelsäure bei Zimmertemp. glänzende Oktaeder der Zus. $H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot 28H_2O$; verliert im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemp. ca. $24H_2O$. Die trockenen Krystalle des 28-Hydrats werden selbst bei 0° sehr schnell trübe und zerfallen zu einem aus kleinen Rhomboedern bestehenden Pulver des Hydrats $H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O$, das man in größeren Krystallen aus schwach salpetersauren Lsgg. der S. erhält. Das 28-Hydrat ist mithin bei gewöhnlicher Temp. metastabil, das 22-Hydrat stabil; der Umwandlungspunkt liegt sehr tief, sicherlich weit unter 0°. — Ein drittes Hydrat der 12-Wolframsäurephosphorsäure, $H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot 19H_2O$, scheidet sich als ein aus kleinen Prismen bestehendes Pulver ab, wenn man die gesättigte wss. Lsg. vorsichtig mit konz. HNO_3 versetzt. — 12-Wolframsäurekieselsäure. Schüttelt man die konz. wss. Lsg. eines Wolframsäuresilicats nach Zusatz von konz. HCl mit Ä. aus und läßt nach Verdunsten des Ä. aus der gebildeten sirupösen Lsg. den Rückstand bei gewöhnlicher Temp. aus W. krystallisieren, so erhält man große Oktaeder des Hydrats $H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 28H_2O$, identisch mit der bisher als 29-Hydrat beschriebenen Verb. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 $24H_2O$. Beginnt bei 33° im Krystallwasser zu schm. und gibt bei 53° eine klare Schmelze; trennt man zwischen 35 und 40° die Schmelze vom Rückstand durch Zentrifugieren, so bleibt das 22-Hydrat zurück; der Umwandlungspunkt des 28- und 22-Hydrats liegt zwischen 28 und 29° bei ca. 28,5°. Das Hydrat $H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O$ entsteht auch bei Krystallisation der Wolframsäurekieselsäure aus stark salpetersaurer Lsg.; F. einheitlich 53°. — Hier ist mithin das 28-Hydrat bis ca. 29°, das 22-Hydrat von 29—53° stabil. Ein wasserärmeres Hydrat der Wolframsäurekieselsäure wurde nicht gefunden.

12-Wolframsäureborsäure. Das Hydrat $H_9[B(W_2O_7)_6]\cdot 28H_2O$ wurde bei genauer Einhaltung der Darstellungsvorschriften von COPAUX erhalten; beginnt bei 45° zu schm., gibt bei 51° eine einheitliche klare Schmelze. Es gelingt nicht, durch vorsichtiges Erhitzen über den F. dieses 28-Hydrat in ein 22-Hydrat überzuführen. Auch aus Lsgg. der S. in verd. HNO_3 krystallisiert kein anderes Hydrat aus, da sich dieselben unter Abscheidung von Wolframsäure sehr schnell zersetzen. Lsgg. der S. in konzentrierter HNO_3 (D. 1,4) jedoch liefern beim Einengen über Ätzalkali mkr. Krystalle des Hydrats $H_9[B(W_2O_7)_6]\cdot 10H_2O$ in weißen Krusten. — Die hexagonale Wolframsäureborsäure (vgl. COPAUX, S. 230) entsteht zu gleicher Zeit aus derselben Lsg. wie das oktaedrische 28-Hydrat; durch Schlämmen mit der Mutterlauge lassen sich die feinen Prismen leicht und vollständig von den großen Oktaedern trennen. Daraus, daß beide SS. bei derselben Temp. aus derselben Lauge krystallisieren, geht schon hervor, daß wahrscheinlich nicht 2 verschiedene Hydrate derselben S. vorliegen; es gelang dementsprechend auch nicht, die hexagonale S. in das oktaedrische 28-Hydrat umzuwandeln. Man muß sie demnach als ein Isomeres der im 28-Hydrat enthaltenen S. betrachten; ihre Zus. entspricht der Formel $H_9[B(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O$. Beim Erhitzen verliert sie das W., ohne zu schm.

12-Wolframsäureaquosäure. Das einzige mit Sicherheit bekannte Hydrat der Metawolframsäure hat die Zus. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O$; es gelang nicht, ein wasserreicheres Hydrat der S. zu isolieren. Wahrscheinlich ist analog den anderen Heteropolywolframsäuren ein 28-Hydrat existenzfähig, doch liegt dann dessen

Existenzgebiet bei sehr tiefen Tempp. — 12-Molybdänsäurephosphorsäure. Nach DRECHSEL dargestellte S. krystallisiert aus konz. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. in Oktaedern mit Würfelflächen; Zus. $H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 28H_2O$; beginnt bei 78° zu schm., gibt bei 98° einen klaren Schmelzfluß. Nach längerem Erwärmen auf ca. 90° und Zentrifugieren hatte der deutlich krystallinische Rückstand annähernd die Zus. $H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 12H_2O$, doch ließ sich nicht bestimmt entscheiden, ob hier wirklich ein individuelles Hydrat oder nur ein Verwitterungsprod. vorlag. Aus einer Lsg. des 28-Hydrats in konz. HNO_3 (D. 1,4) scheidet sich in kleinen Tafeln das Hydrat $H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 22H_2O$ ab. — 12-Molybdänsäurekieselsäure. Nach der DRECHSELschen Methode wird auch hier das Hydrat $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 28H_2O$ erhalten; tiefgelbe Oktaeder mit Würfelflächen, beginnt bei 47° zu schm., gibt bei 55° eine homogene, klare Schmelze; die Überführung in ein 22-Hydrat gelang nicht. Aus Lsgg. des 28-Hydrats in verd. oder konz. HNO_3 krystallisieren kleine, gelbe Tafeln des Hydrats $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 12H_2O$ aus; identisch mit dem 13-Hydrat von COPAUX, gibt beim Erhitzen das W. ab, ohne zu schm.

Die bei allen obigen Heteropolysäuren außer der 12-Wolframsäureaquosäure isolierbaren 28-Hydrate sind sämtlich isomorph. Das Hydrat $H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot 28H_2O$, das für sich nach kürzester Zeit zerfällt, krystallisiert aus Laugen, die nur 1—2% von $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ enthalten, in schwach gelblichen, molybdänsäurephosphorsäurehaltigen Krystallen, die unbegrenzt haltbar sind. — Die 22-Hydrate sind isomorph mit Ausnahme der Verb. $H_9[B(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O$, die nicht in diese Reihe gehört. (Ztschr. f. anorg. Ch. **77**. 239—51. 10/9. [21/6.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.)

HÖHN.

Organische Chemie.

A. E. Tschitschibabin, *Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogenannten „ungesättigten" Verbindungen.* (Vgl. S. 19.) Nach einer kurzen Kritik der bisherigen Hypothesen über die sogenannten „ungesättigten" Verbb. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß keine derselben ohne zahlreiche Hilfshypothesen eine genügende Erklärung der beobachteten Tatsachen erlaubt. Das Streben, soviel wie möglich unbeweisbare Hypothesen zu vermeiden, hat Vf. zu den in der vorliegenden Abhandlung niedergelegten Schlüssen geführt. Die schärfste Definition des Begriffes „Valenz" ist: „Die Valenz eines Atoms ist eine Zahl, welche ausdrückt, wieviel Atome sich in direkter Bindung mit demselben befinden." Eine solche Definition macht die Vorstellung von mehrfachen Bindungen unmöglich. Überhaupt verliert die Vorstellung von mehrfachen Bindungen jeden Sinn, wenn man auf dem Boden der unteilbaren chemischen Energie verbleiben und unbeweisbare Hypothesen von sterischem Charakter vermeiden will. Da die einzige noch mögliche Vorstellung von diesen Bindungen als von solchen, in welchen für die Bindung die zweifache oder dreifache Energiemenge im Verhältnis zur einfachen Bindung verbraucht ist, nicht nur den Tatsachen widerspricht, sondern auch jeden Sinn verliert, nachdem bewiesen ist, daß die einfache Bindung selbst nicht konstant ist, sondern sich mit den Änderungen der übrigen Radikale verändert, so bleibt nur die allgemeine Vorstellung von der Bindung zwischen zwei Atomen übrig, die der ganzen Strukturlehre zugrunde liegt. Hiernach kann die Struktur von Äthylen und Acetylen nur durch die Formeln $CH_2—CH_2$ und CH—CH ausgedrückt werden, d. h. man muß den Kohlenstoff im Äthylen als dreiatomig, im Acetylen als zweiatomig annehmen. Die Zwei-, bezw. Dreiatomigkeit bestimmt aber noch nicht von selbst den Sättigungsgrad, sondern dieser wird nur durch alle mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Radikale bestimmt.

Die Atomigkeit ist nicht mit der üblichen Valenzzahl identisch. So muß das

C-Atom in CO_2 als zweiatomig, in CO oder in den Isonitrilen als einatomig angenommen werden. Zur Vermeidung von Mißverständnissen behält Vf. für die übliche Vorstellung von der Gleichwertigkeit eines gegebenen Atoms einer bestimmten Zahl von H-Atomen gegenüber das Wort „*Valenz*" oder „*Wertigkeit*" bei, bezeichnet aber die tatsächliche Zahl von Atomen, die sich in direkter Bindung mit dem gegebenen Atom befinden durch das Wort „*Atomigkeit*" oder durch den neuen Ausdruck „*Bindigkeit*" oder „*Bindefähigkeit*". Das C-Atom ist also im CH_4 vierbindig, im Äthylen dreibindig, im Acetylen und CO_2 zweibindig und im CO einbindig.

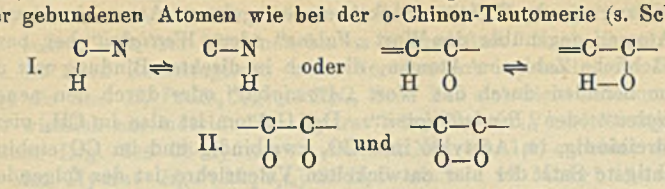
Der wichtigste Satz der hier entwickelten Valenzlehre ist der folgende: „Die Valenz wie auch der Sättigungsgrad, d. h. der Vorrat der chemischen Energie eines einzelnen Atoms, ist eine Funktion der Atome und Radikale, die mit diesem Atom verbunden sind". So gibt z. B. der Schwefel mit Fluor die beständige Verb. SF_6, während mit Chlor die Verb. SCl_4 schon unbeständig und jedenfalls in bezug auf das S-Atom völlig „gesättigt" ist. Schwefel ist also in bezug auf Fluor sechsatomig, in bezug auf Chlor maximal vieratomig. Die Sättigung der Verbb. in bezug auf irgend ein Atom hängt von sehr vielen Bedingungen ab, von denen die folgenden vier die wichtigsten sind. 1. Der Sättigungsgrad ist um so größer, je größer die Zahl der Atome oder Radikale ist, die mit dem gegebenen Atom in Verb. stehen. 2. Bei gleicher Atomzahl ist die Sättigung um so größer, je weiter vom Sättigungszustand die Atome abstehen, die in direkter Bindung mit dem gegebenen Atom stehen. 3. Bei der Verbindung mit Elementen oder Radikalen derselben Gruppe wird die Sättigung früher mit Elementen von höherem Atomgewicht, bezw. mit Radikalen von höherem Mol.-Gew. erreicht. 4. Auf den Sättigungsgrad hat der elektrochemische Charakter der Elemente Einfluß. Wie es scheint, wird die chemische Energie eines Atoms um so mehr ausgenutzt, je verschiedener ihr elektrochemischer Charakter ist. Außer den aufgezählten Ursachen der Sättigung und Beständigkeit der Substanzen sind noch viele Besonderheiten der Struktur: Symmetrie des Moleküls, cyclische Struktur, stereochemische Verhältnisse und andere Ursachen, die zum Teil noch unbekannt sind, von Einfluß.

Vf. geht ausführlich auf die Sättigungsverhältnisse in den sogenannten ungesättigten Verbb. u. in den Verbb. mit sogenannten konjugierten Doppelbindungen, sowie auf die bei den Additionsrkk. dieser Verbb. beobachteten Gesetzmäßigkeiten ein. Er überträgt diese Anschauungen dann auf die aromatischen Kerne. Die hier entwickelte Ansicht über die Ungesättigtheit im Gegensatz zur Hypothese von mehrfachen Bindungen fordert, daß die (Molekel- oder Atom-) Anlagerung in erster Linie nur zu einem Atom stattfinde, daß also mit wenigen Ausnahmen die Anlagerung an das zweite Atom eine sekundäre Erscheinung sein müsse. Diese Ausführungen, sowie diejenigen über die vom Standpunkt der Hypothese des Vf. aus zu erwartenden Eigenschaften der verschiedenen ungesättigten Ketten lassen sich im Referat nicht wiedergeben.

Vf. behandelt dann die Frage, in welchen Fällen man mit Wahrscheinlichkeit unter gewöhnlichen Bedingungen die Existenz von Substanzen erwarten könne, die ein dreiwertiges Kohlenstoffatom enthalten. Er kommt zu der Antwort: Das unpaare dreiwertige C-Atom muß mit mehreren ungesättigten Atomen vereinigt werden, wobei unter sonst gleichen Bedingungen am wahrscheinlichsen die Existenzfähigkeit in solchen Fällen eintritt, wenn die mit dem dreiwertigen C-Atom verbundenen Radikale ein größeres Mol.-Gew. haben. Dem entspricht die relativ große Beständigkeit des Triphenylmethyls.

Die hier entwickelten Ansichten über die Valenz vereinfachen unsere Vorstellungen von der *Tautomerie*. Man kann die Tautomerie als die intramolekulare Konkurrenz zwischen zwei Atomen um den Besitz eines dritten Atoms (meistens Wasserstoffatoms) betrachten, z. B. Schema I.

In einigen Fällen kann diese Konkurrenz nicht Sprengung der früheren Bindung erreichen, sondern führt nur zur B. einer Bindung zwischen zwei vorher nicht aneinander gebundenen Atomen wie bei der o-Chinon-Tautomerie (s. Schema II.).



Auch über die Veränderungen der Reaktivität im Zusammenhange mit Veränderungen der Struktur von „gesättigten" Verbb. lassen sich vom Standpunkte des Vf. aus Voraussetzungen machen, die z. B. mit den bisher festgestellten Leitfähigkeiten homologer SS. und Basen scheinbar übeinstimmen. Bezüglich der üblichen *stereochemischen* Vorstellungen hält Vf. die vielen aufgestellten Hilfshypothesen für verfrüht. Betreffs der Stereochemie des vieratomigen Kohlenstoffs ist die Hypothese der gesonderten, nach den Ecken des Tetraeders gerichteten Valenzen entbehrlich. Es genügt die allgemeine Voraussetzung, daß die mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome im Raume und nicht in einer Ebene gelagert sind. Betreffs der Stereochemie der Äthylenverbb. führt umgekehrt die Annahme des allgemeinsten Falles der Lagerung im Raume ohne beschränkende Hypothesen zu Folgerungen, die den Schlüssen aus den üblichen stereochemischen Hypothesen widersprechen. Einige Folgerungen aus der üblichen Lehre stehen im Widerspruch mit den Tatsachen, so sind schon jetzt Isomeriefälle bekannt, die keine Erklärung finden. Eine neue Hypothese läßt sich hierfür jetzt noch nicht aufstellen, doch ist eine solche auch auf Grund der hier entwickelten Anschauungen möglich. Das *zweiatomige Kohlenstoffatom* im Acetylen und seinen Derivaten ist noch zu wenig untersucht, um hier allgemeinere Schlüsse zu ziehen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 381—424. 12/9. [Januar.] Moskau.) POSNER.

Julius Altschul, *Über „Agfa"-Lecithin. Agfa-Lecithin* wird nicht nach der BERGELLschen Methode mittels $CdCl_2$ dargestellt. Es handelt sich um ein reines Extraktionsverf. unter Vermeidung jeder Anwendung von Metallsalzen oder von sonstigen das Lecithin in seiner Zus. beeinflussenden Substanzen (Pharmaz. Ztg. **1904**. 333). Die Kritik von IVAR BANG in seinem Werk: „Chemie u. Biochemie der Lipoide", die das Agfa-Lecithin, da es nach BERGELLS Methode dargestellt sei, als ungeeignet zu wissenschaftlichen Verss. bezeichnet, entbehrt demnach der Grundlage. (Biochem. Ztschr. **44**. 505—6. 20/9. [19/7.] Berlin. Pharmazeut. Abteil. Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation.) RIESSER.

M. Löw, *Die Produkte der Reaktion von Mercuriammoniumchlorid und Methyljodid.* Indem HAJNÓCI (Magyar Chemidi Folyóirat **17**. 87) $1HgNH_2Cl$ mit $3CH_3J$ im zugeschmolzenen Glasrohr 10—12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzte, erhielt er die neue Verb. $HgJ_2 \cdot NH_2CH_3$. Neben dieser (1) entstehen nach Vf. noch zwei andere Verbb. (2 u. 3). 3 soll wahrscheinlich die Zus. $(NH_4)J \cdot 2HgJ_2$ haben und zersetzt sich mit W. plötzlich unter Abscheidung von HgJ. Über 2 steht noch nichts fest. In Kaliumjodidlsg. sind alle drei Verbb. l., ebenso in A. und Nitrobenzol, u. zwar 1 am wenigsten, 2 besser, 3 sehr gut. In Ä. ist nur 3 ll. 1 und 2 sind beständig und scheiden sich aus der Lsg. in A. wieder aus. — 1 (*Mercurijodidmethylamin*) bildet rhombische Säulen u. Tafeln, 0,5793 : 1 : 0,5164. — 2 bildet gleichfalls rhombische Säulen, Tafeln und Pyramiden, hat aber 0,6168 : 1 : 0,7704. — An den langen Fasern von 3 konnte nur ein Winkel gemessen werden. —

Über das Verhalten beim Erhitzen siehe das Original. (Ztschr. f. Krystallogr. 51. 138—42. 3/9. Budapest.) ETZOLD.

Heinrich Wieland, *Studien über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* I. Zur Oxydation der Aldehyde. Der Übergang von Aldehyd in Säure, $R{\cdot}HC{:}O \longrightarrow R{\cdot}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{:}O$ wird allgemein als eine Einführung von Sauerstoff in das Molekül aufgefaßt. Dies ist für die Form der Autoxydation zweifellos richtig, indem bei diesem Prozeß in der ersten Phase die beiden reaktionsfähigen ungesättigten Gruppen C:O u. O:O sich zusammenlagern u. über eine Persäure, die ein zweites Moleküle Aldehyd oxydieren kann, die Oxydation zur S. vermitteln:

$$R{\cdot}HC{:}O \longrightarrow \left(R{\cdot}HC\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>O\right) \longrightarrow R{\cdot}C\begin{smallmatrix}O{\cdot}OH\\O\end{smallmatrix}$$

$$R{\cdot}C(:O){\cdot}O{\cdot}OH + R{\cdot}C(:O)H \longrightarrow 2RC(:O){\cdot}OH.$$

Dagegen scheinen die übrigen Arten der Oxydation von Aldehyd zu S. nicht auf dem Wege der Sauererstoffeinfuhr zu verlaufen. Nach den Beobachtungen des Vf. handelt es sich hier um eine Dehydrierung des Aldehydhydrats, also um einen der Alkoholoxydation analogen Vorgang (vgl. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 488; C. 1912. I. 993):

$$R{\cdot}HC\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{O} R{\cdot}C\begin{smallmatrix}OH\\O\end{smallmatrix} + H_2O$$

Die Oxydation von Äthylalkohol über Acetaldehyd zu Essigsäure wird bekanntlich durch Palladiumschwarz katalytisch beschleunigt. Beim Schütteln von feuchtem Aldehyd mit Palladiumschwarz erhält man bei Ausschluß der Luft Säure und Wasserstoff, letzteren an Palladium gebunden. Läßt man jetzt Luft hinzutreten, so wird der Wasserstoff verbrannt, und die Dehydrierung des Aldehydhydrats kann weiter gehen. Die Rolle des Luftsauerstoffes können hier auch Benzochinon, Methylenblau oder andere chinoide Verbb. übernehmen. Demnach kann die durch Palladiumschwarz katalytisch beschleunigte Oxydation von Aldehyd zu S. auf dem Wege der Dehydrierung vor sich gehen. Dieser Verlauf beschränkt sich nicht auf die eigentümliche Wirkungsweise der fein verteilten Platinmetalle, auch eigentliche Oxydationsmittel, z. B. Ag_2O, zeigen dieselbe Wirkungsweise. Während trockenes Ag_2O mit wasserfreiem Aldehyd überhaupt nicht reagiert, tritt in Ggw. von W. sofort kräftige Oxydation ein. Chloralhydrat wird von Ag_2O leicht oxydiert, während Chloral längere Zeit nicht mit Ag_2O in Rk. tritt. — Formaldehyd reduziert auch in trockenem Zustande Ag_2O sofort unter B. von CO. Es besteht in diesem Falle keine Ausnahme von der Regel, da *Formaldehyd* vermöge seiner beiden Wasserstoffatome auch als Anhydrid dehydriert werden kann. Durch Palladiumschwarz wird trockener Formaldehyd ebenfalls in CO und H zerlegt. Die Synthese des Formaldehyds aus CO und H kommt in Ggw. von Palladiumschwarz bei tiefer Temp. nicht zustande.

Acetaldehyd gibt beim Schütteln mit W. und Palladiumschwarz unter CO_2 Essigsäure und H. Wird der Vers. in Ggw. von Chinon ausgeführt, so entsteht Chinhydron, bezw. Hydrochinon, indem durch Vermittlung des Palladiums das Chinon den Aldehyd zu Essigsäure oxydiert. In der gleichen Weise kann man Methylenblau reduzieren. Die Reduktion des Methylenblaues spielt eine Rolle bei der *Schardingerschen Rk. auf ungekochte Milch.* Das SCHARDINGERsche Enzym der Milch vermag in Ggw. von Formaldehyd Methylenblau zu entfärben. Die Rk. verläuft mit Acetaldehyd schneller als mit Formaldehyd, daher ist jener vorzuziehen. — *Benzaldehyd* gibt mit Palladiumschwarz in Ggw. von W. unter CO_2 Benzoesäure u. H.

Es scheinen in diesem Falle Nebenrkk. aufzutreten. Führt man den Vers. in Ggw. einer Methylenblaulsg. aus, so wird diese nach einiger Zeit entfärbt. — Betreffs der Verss. mit Ag_2O, die bereits oben besprochen sind, vgl. näheres im Original.

II. Zur Autoxydation der Aldehyde. Es ist festzustellen, ob und in welcher Form Palladiumschwarz die Autoxydation der Aldehyde katalytisch beschleunigen könne. Die Beschleunigung müßte in Ggw. von W. eine besonders starke sein. Beim Benzaldehyd sind die beiden Arten von Oxydation anzunehmen:

1. Die Autoxydation: $2C_6H_5 \cdot CHO + O_2 \longrightarrow 2C_6H_5 \cdot COOH$,
2. Die Dehydrierungsoxydation:

$$C_6H_5 \cdot COH \xrightarrow{H_2O} C_6H_5 \cdot C\begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases} \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH + H_2$$
$$\xrightarrow{O} C_6H_5 \cdot COOH + H_2O$$

Das vergleichende Studium der Kinetik dieses Vorganges unter Ausschluß und bei Ggw. von W. hat ergeben, daß beim *Benzaldehyd* die Geschwindigkeit für beide Rkk. annähernd die gleiche und außerordentlich groß ist. Die starke Beschleunigung, die der Autoxydation durch das Pd zuteil wird, wird man ohne weiteres aus dem Massenwirkungsgesetz abzuleiten haben, indem durch die Adsorption des Sauerstoffs auf dem fein verteilten Metall seine Konzentration außerordentlich gesteigert wird. Während die trockne und die nasse Autoxydation des Benzaldehyds mit angenähert der gleichen Geschwindigkeit vor sich gehen, besteht bei der Autoxydation ohne Katalysator ein kleiner Unterschied (vgl. die Kurventafel im Original). — Bei der durch Pd katalysierten Autoxydation des *Acetaldehyds* — die Autoxydation ohne Katalysator verläuft äußerst langsam — ist bemerkenswert, daß ihre Geschwindigkeit durch W. verzögert wird. Die trockene, durch Pd katalysierte Autoxydation des Acetaldehyds liefert als erstes Oxydationsprod. wahrscheinlich Essigsäureanhydrid.

III. Zur Kenntnis des Verbrennungsvorganges. (Vgl. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 679; C. **1912**. I. 1177). Da die Leuchtgasverbrennung im Bunsenbrenner über das Kohlenoxyd führt, so muß sich in Übereinstimmung mit den früheren Unterss. in der Bunsenflamme *Ameisensäure* nachweisen lassen. Dies gelingt, wenn man die nicht leuchtende Flamme auf stark gekühltes, dest. W. brennen läßt. Die Atmosphäre der Räume, in denen offene Flammen brennen, enthält Ameisensäure. — Methan. In der Methanflamme läßt sich ebenfalls *Ameisensäure* nachweisen. Die normale Verbrennung dieses Gases führt wahrscheinlich über seinen Zerfall in C und $2H_2$. Der Kohlenstoff verbrennt sofort über das Zwischenstadium der Wassergasrk. $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ u. liefert dabei CO, die Quelle der Ameisensäure (vgl. M. MAYER, ALTMAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2134; C. **1907**. II. 29.) Bei der unvollständigen Verbrennung liefert das Methan unter bestimmten Bedingungen Methylalkohol und Formaldehyd (BONE, WHEELER, Proceedings Chem. Soc. **19**. 191; C. **1903**. II. 334). In der Annahme, daß diese Rk. auf eine partielle Wasserstoffabspaltung und nachherige Wasseranlagerung:

$$CH_4 \longrightarrow >CH_2 + H_2; \quad >CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH \longrightarrow H_2CO + H_2$$

zurückzuführen sei, wurde versucht, das Methan mittels Pd bei niederer Temp. zu spalten. Beim Schütteln von Methan mit einer Suspension von Pd in wenig W. wird das Gas reichlich adsorbiert, ohne daß eine Spaltung eintritt. Der Wasserstoff wird dabei nicht aktiviert. Dagegen wird Methan von trockenem Palladiumschwarz bei ca. 250° in C u. H gespalten. Beim Durchleiten von feuchtem Methan unter Luftausschluß durch ein glühendes Quarzrohr entsteht in Abwesenheit eines Katalysators Kohlensäure. — Wie BAKER gezeigt hat, verbrennt *amorpher Kohlenstoff* in trockenem Sauerstoff (wenn auch langlamer als in feuchtem). Der Vf. hat

diesen Vers. wiederholt, indem er wasserstofffreien Acetylenruß mit trockenem Sauerstoft im elektrischen Ofen erhitzte. Der Kohlenstoff verbrannte bei 730° nach und nach vollständig, und zwar ohne Leuchten. Hiernach wird der amorphe Kohlenstoff direkt auf dem Wege der Autoxydation verbrannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 2606—15. 28/9. [9/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

Harry Medforth Dawson und **Frank Powis**, *Die Bedingungen der isodynamischen Umwandlung bei aliphatischen Ketonen.* Teil I. *Die autokatalytische Reaktion zwischen Aceton und Jod.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **99.** 1740; C. **1911.** II. 1913.) Die selbstbeschleunigte Rk. zwischen *Jod* und *Aceton* (Journ. Chem. Soc. London **95.** 1864; C. **1910.** I. 335) in W. verläuft in drei Stufen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow CH_2 : C(OH) \cdot CH_3,$$
$$CH_2 : C(OH) \cdot CH_3 + J_2 \longrightarrow CH_2J \cdot CJ(OH) \cdot CH_3,$$
$$CH_2J \cdot CJ(OH) \cdot CH_3 \longrightarrow CH_2J \cdot CO \cdot CH_3 + HJ.$$

Verlaufen die beiden letzteren Rkk. mit relativ sehr großer Geschwindigkeit, so kann die Menge der gebildeten S., welche die erste Rk. katalysiert, durch die Abnahme der J-Konzentration gemessen werden. Dann gilt auch die Gleichung $\ln x = kct + C$, in der x die Konzentration des HJ nach der Zeit t, c die Anfangskonzentration des Acetons bei kleiner Jodkonzentration, k die Geschwindigkeit der Isomerisation bei 1 Mol. Aceton und 1 Mol. HJ per 1 l und C eine Konstante ist. Diese Gleichung wird durch die Messungen durchaus bestätigt. Durch Extrapolation erhält man jedoch eine viel größere Anfangsgeschwindigkeit, als dem Säuregrad der neutralen Lsg. entspricht; jedenfalls kann das gel. Jod oder die Enolform nicht eine solche Menge S. liefern, die der tatsächlichen Geschwindigkeit entsprechen würde, wenn diese nur durch S. hervorgerufen werden könnte. Drückt man aber unter dieser Voraussetzung die Anfangsgeschwindigkeit durch eine hypothetische Säurekonzentration aus, so findet man, daß diese durch Zusatz von HCl vermindert wird, was so gedeutet werden könnte, daß der Beginn der Rk. durch irgend einen Stoff basischer Natur katalysiert wird. Diese an sich wohl mögliche Annahme ist aber wenig wahrscheinlich, da beim Arbeiten in einer sehr schwach alkal. Lsg., nämlich in einer verd. Natriumacetatlsg., eine von der Salzkonzentration unabhängige Geschwindigkeit gefunden wurde. So bleibt vorläufig zur Erklärung der Anfangsgeschwindigkeit nur die Annahme einer katalytischen Wrkg. des nichtionisierten W. übrig.

In nichtwss. Lsgg. (A., Toluol, CCl_4) bleibt die mit größerer Geschwindigkeit verlaufende Rk. unvollständig; ferner wächst die Geschwindigkeit viel schneller als die Säurekonzentration nach einem noch nicht bekannten Gesetz. (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1503—13. Juli. Leeds. Univ. Phys.-chem. Lab.) FRANZ.

W. A. Drushel und **E. W. Dean**, *Über die Hydrolyse der Ester substituierter aliphatischer Säuren.* (Vgl. S. 704.) Es sollte der Einfluß der Substitution eines H-Atomes im Essigsäureäthylester durch die Hydroxyl- und Oxalkylgruppen auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse dieser Ester untersucht werden. Der *Glykolsäureäthylester* wurde nach SCHREINER (LIEBIGS Ann. **197.** 5) durch Erhitzen von Natriumglykolat, Äthylchloracetat u. absol. A. im geschlossenen Rohr auf 150—160° dargestellt. Die *Äthylester der Methoxy-, Äthoxy- und Propoxyessigsäure* wurden durch Erhitzen des Äthylesters der Monochloressigsäure mit den entsprechenden Natriumalkoholaten gewonnen. Der Kp. des Äthylglykolats ist 160°, der des Äthylmethoxyacetats 130°, der des Äthyläthoxyacetats 152° u. derdes Äthylpropoxyacetats 184,5°. Die Hydrolyse wurde durch 0,1-n. Salzsäure bewirkt und durch Titration

gegen Barytlauge gemessen. Sie verläuft monomolekular. In folgender Tabelle sind die Geschwindigkeitskonstanten, 10^5 *K.*, enthalten.

Temperatur:	25,2°		35°		45°	
Äthylacetat	64,7	64,9	162,7	162,6	374	374
Äthylglykolat	70,4	68,5	172,8	166,2	392	385
Äthylmethoxyacetat . . .	38,1	38,9	90,2	90,0	227	226
Äthyläthoxyacetat	36,2	36,1	87,2	87,5	218	217
Äthylpropoxyacetat . . .	35,8	35,8	85,3	84,0	212	212

Die Temp.-Quotienten sind im Durchschnitt 2,4. Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in die Essigsäure wird demnach die Geschwindigkeit der Verseifung in saurer Lsg. etwas erhöht, während der Eintritt des Alkoxygruppen eine Verzögerung hervorruft. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **34.** 293—96. September. Kent Chemical Lab. d. Yale Univ.) MEYER.

G. A. Linhart, *Über die Hydrolyse von Metallalkylsulfaten.* Nachdem früher (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **32.** 53; C. **1911.** II. 526) die Zers. des äthylsulfonsauren Bariums in verd. Salzsäure kinetisch untersucht worden war, sollte der *Einfluß der Substitution einer Methyl- und Propylgruppe* an Stelle der Äthylgruppe erforscht werden. Die Salze werden durch Umsetzen der *Methyl- und Propylschwefelsäure* mit Bariumcarbonat dargestellt und hatten die Zus.:

$$Ba(CH_3SO_4)_2 \cdot 2H_2O,\ Ba(C_2H_5 \cdot SO_4)_2 \cdot 2H_2O \text{ und } Ba(C_3H_7SO_4)_2H_2O.$$

Die Zers. verläuft nach dem Schema:

$$Ba(KSO_4)_2 + H_2O = BaSO_4 + HKSO_4 + KOH.$$

Ist A die ursprüngliche Esterkonzentration und B die Konzentration der hydrolysierenden S., so wird die Geschwindigkeit der Zers. durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K\left(A - \frac{x}{2}\right)\left(B + \frac{x}{2}\right)$$

wiedergegeben. Die Verss., die bei 60° ausgeführt wurden, ergaben mit Salzsäurekonzentrationen zwischen 0,0625-n. und 1,0-n. HCl gute Geschwindigkeitskonstanten. Es zersetzen sich demnach Alkylbariumsulfate und Alkylschwefelsäuren in wss. Lsg. selbst bei höheren Tempp. sehr langsam. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten fällt, wenn das Mol.-Gew. der Alkylgruppe wächst. Es wurde die Annahme gemacht, daß die Alkylschwefelsäure und ihre Bariumsalze von ähnlicher Beständigkeit sind. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **34.** 289—92. September. Kent Chemical Lab. d. Yale Univ.) MEYER.

Georg Senter, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung.* Unter Hinweis auf BIILMANN (LIEBIGS Ann. **388.** 330; C. **1912.** I. 1747) wird gezeigt, daß HOLMBERG (S. 328) nicht der erste ist, der sich mit *kinetischen Unterss. der Waldenschen Umkehrung* beschäftigt. Wie HOLMBERG für das brombernsteinsaure Natrium gefunden hat, so erfolgt auch bei der Hydrolyse des bromessigsauren Na in W. die B. des Br′ schneller als die B. der S., besonders in konzentrierteren Lsgg. Die von HOLMBERG zur Erklärung dieser Tatsache aufgestellte Lactonhypothese ist aber weder neu (Journ. Chem. Soc. London **95.** 1827; C. **1910.** I. 814), noch die allein mögliche (Proceedings Chem. Soc. **27.** 153); es soll später gezeigt werden, daß sie nicht befriedigend ist, sondern vielleicht besser durch die Annahme von Zwischenprodd. vom Typus der Bromacetylglykolsäure oder Glykolylglykolsäure

zu ersetzen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2318—22. 28/9. [8/7.] London. St. Marys Hospital Medical School. Chem. Department.) Franz.

Emil Fischer und **Annibale Moreschi**, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. VIII. Verwandlungen der d-Glutaminsäure.* (VII. Scheibler, Wheeler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2684; C. **1911**. II. 1433.) Es wurde die *Verwandlung der Glutaminsäure einerseits in α-Oxyglutarsäure* und andererseits *in die α-Chlorglutarsäure* untersucht. Die natürliche d-Glutaminsäure wird durch salpetrige S. in linksdrehende Oxyglutarsäure, durch Nitroxylchlorid, bezw. HCl und salpetrige S. in linksdrehende Chlorglutarsäure verwandelt. Letztere liefert aber eine rechtsdrehende Oxyglutarsäure (ohne wesentliche Racemisation). In diesen Rkk. ist also mindestens eine Waldensche Umkehrung anzunehmen. Beachtenswert ist, daß die Verwandlung der Chlorglutarsäure, ob durch Kochen mit W. oder durch k. verd. NaOH oder durch Silberoxyd und W. bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt, in allen Fällen Oxysäure von demselben Drehungsvermögen ergibt. Der Gegensatz im Verhalten von Chlorbernsteinsäure und Chlorglutarsäure zeigt, daß auch ganz andere Faktoren im Molekül dieselbe Wrkg. in bezug auf Konstitutionsänderungen bei Substitutionsvorgängen haben können, wie die am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftende Isopropylgruppe.

α-Oxyglutarsäure; aus d-Glutaminsäure in H_2SO_4 und einem großen Überschuß von Nitrit; $[\alpha]_D^{18}$ (0,5 g Ag-Salz mit 6 ccm $^1/_1$-n. HCl geschüttelt) = 0,01° nach links. — $Na_2 \cdot C_5H_6O_5$; dargestellt mittels aus Na-Metall hergestellter Lauge; körniges Pulver; $[\alpha]_D^{19}$ in wss. Lsg. (0,3050 g gel. zu 2,0650 g) = —8,65°. — Ba-Salz; ll. körniges Pulver. — *l-α-Chlorglutarsäure*, $C_5H_7O_4Cl$; aus salzsaurer Glutaminsäure und Nitrosylchlorid; Krystalle (aus h. Chlf.); F. 99°; $[\alpha]_D^{18}$ in wss. Lsg. (0,1678 g gel. zu 0,4636 g) = —12,59°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2447—53. 28/9. [23/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) Bloch.

H. Wieland, *Einige Bemerkungen über die Hydrierung aromatischer Verbindungen.* Während der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 484; C. **1912**. I. 993) im Zusammenhang mit seiner Unters. über Dehydrierung die Hydrierung mit Pt oder Pd u. H der Permanganatrk. auf „ungesättigte" Doppelbindungen an die Seite gestellt hat, kommen Willstätter u. Hatt (S. 249) auf Grund ihrer Hydrierungsverss. zu dem Schluß, das zwischen der Permanganatrk. und der Hydrierung mit Pt u. H keine Parallele besteht. Dieser Ansicht kann sich der Vf. nicht anschließen. Der von Willstätter u. Hatt beobachtete „große, quantitative Unterschied" in der Hydrierungsgeschwindigkeit einer ungesättigten und einer aromatischen Verb. wächst bei den vom Vf. angewandten Bedingungen in dem Maße, daß aromatische Verbb. praktisch nicht, Olefenine aber mehr oder weniger rasch reagieren. Auch bei der Prüfung auf ungesättige Verbb. mit Permanganat nach der Baeyerschen Methode sind bestimmte Bedingungen einzuhalten. Ändert man diese, so ändern sich auch die Reaktionsgeschwindigkeiten. Reines Bzl. wird von einer angesäuerten (schwefelsauren) Permanganatlsg. schon in der Kälte ziemlich schnell angegriffen; schichtet man Bzl. auf Ca-Permanganat, das mit verd. H_2SO_4 durchtränkt ist, so beginnt schon nach weniger als einer Minute eine energische Oxydation. Cyclohexan wird in beiden Fällen nicht angegriffen. Unter den Versuchsbedingungen von Willstätter u. Hatt läßt sich Bzl. auch mittels Pd hydrieren. Dieses Metall ist gegen Vergiftung viel weniger empfindlich als das Platin, da auch thiophenhaltiges Bzl. zwar mit verminderter, aber immerhin noch bedeutender Geschwindigkeit H aufnimmt. 4 g reines Bzl. lagern mit 0,8 g Palladiumschwarz in 2 Stdn. 350 ccm, in 4 Stdn. 620 ccm, in 5 Stdn. 750 ccm H an, während thiophenhaltiges Bzl. unter gleichen Bedingungen 150, 250 u. 320 ccm ver-

brauchen. Als Endprod. entsteht Cyclohexan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2615 bis 2617. 28/9. [9/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

S. Tijmstra Bz., *Das Phenylnatriumcarbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäuresynthese.* Antwort an Herrn C. H. SLUITER. Der Vf. unterzieht auf Grund seiner früheren Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1375. **39**. 14; C. **1905**. I. 1465. **1906**. I. 675) die Mitteilungen von SLUITER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 59; C. **1912**. I. 653) einer kritischen Besprechung und kommt zu dem Schlusse, daß die Verss. des genannten Autors keinen Beweis für das V. von Phenylnatriumcarbonat als Zwischenprod. bei der KOLBEschen Salicylsäuresynthese enthalten. Die vom Vf. gegebene Erklärung dieser Synthese ist die richtige. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2837—38. 28/9. [6/8.] Medan [Sumatra].) SCHMIDT.

F. Mauthner, *Berichtigung über die Verkettung der Phenolcarbonsäurem.* Wie Spaltungsverss. ergeben haben, ist bei den früher beschriebenen angeblichen Verkettungen von *Trimethylgalloylchlorid* mit Oxycarbonsäureestern letzterer garnicht in Rk. getreten. Der *Pentamethyldigallussäuremethylester* (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 140; C. **1911**. II. 608) und sämtliche in der zweiten Abhandlung (Journ. f. prakt. Ch. [2] **85**. 308; C. **1912**. I. 1373) beschriebenen Verbb. sind aus der Literatur zu streichen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 432. 12/9. [21/8.] Budapest.) POSNER.

Aristide Rosati, *Krystallographische Untersuchung der 3,4,5-Trimethoxy-o-phthalsäure.* Vf. berichtet über Messungen an der 3,4,5-Trimethoxy-o-phthalsäure von BARGELLINI und MOLINA (S. 1114). Die zur Unters. dienenden Krystalle wurden hergestellt durch langsames Verdunsten der wss. Lsg. im Exsiccator. Nachstehend die erhaltenen Werte: Triklines System pinakoidale Abteilung. a : b : c = 0,3728 : 1 : 0,2994. Die Krystalle sind klein, durchsichtig, farblos, geben in zerstreutem Lichte mit der Fläche (010) eine ziemlich ausgeprägte zweiachsige Interferenzfigur, in weißem geraden Lichte findet bei Drehung um 30° Auslöschung statt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. II. 358—59. 22/9. [21/8.] Rom. Mineralog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Ossian Aschan, *Zur Kenntnis des Pinenhydrojodids (3-Jodcamphans) und Camphans.* Zur Darst. des *Pinenhydrojodids*, $C_{10}H_{17}J$, läßt man wasserfreies Magnesiumjodid bei 100° auf Pinenhydrochlorid einwirken. Nebenbei entsteht etwas Camphan u. Bornylen. Wenn man von stark rechtsdrehendem Pinenhydrochlorid ausgeht, so zeigt das *Pinenhydrojodid* F. —3 bis —5°; bei mehr oder weniger inaktivem Rohmaterial F. bis —12°, Kp.$_6$ 99—100°, D.$^{20}_4$ 1,4553. Beim Erhitzen des Jodids mit Kaliumacetat u. Eg. im Rohr bildet sich *Camphen.* Bei der Oxydation mit Chromsäure oder HNO_3 entsteht keine Camphersäure. Alkoh. KOH wirkt unterhalb 100° fast nicht ein. Dagegen entsteht beim Erwärmen des Pinenhydrojodids mit Silberhydroxyd 48 Stdn. unter Rühren auf 50° ein neuer *Terpenalkohol*, $C_{10}H_{18}O$, Öl, Kp. 208—211°; ungesättigt gegen Br oder $KMnO_4$. Nebenprod.: Camphen.

Die Darst. des *Camphans* aus dem Pinenhydrojodid läßt sich leicht mit HCl-Eg. und Zinkwolle ausführen. Aus Methylalkohol sechsseitige Blätter, F. 152°. Bezüglich der Überführung des Camphans in Derivate der Camphergruppe vgl. HÄMÄLÄINEN, S. 854. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2395—98. 28/9. [13/7.] Helsingfors. Univ.-Lab.) ALEFELD.

Ernst Deussen, *Zur Prüfung der Reinheit optisch-aktiver Verbindungen.* (2. Mitteilung.) Die Brauchbarkeit und Empfindlichkeit der früher (S. 32) angegebenen

Methode (Best. der Rotationsdispersion) wurden an einigen weiteren Beispielen geprüft. Vf. macht auf eine Fehlerquelle aufmerksam. Weder Temp., noch Flüchtigkeit des organischen Lösungsmittels spielen eine erhebliche Rolle, sondern die Best. des Drehungswinkels α. Unterschiede von Hundertstelgraden beeinflussen den Wert des spezifischen Drehungsvermögens sehr merklich. Vf. zeigt an der *d-Camphersäure*, daß sich bei fortschreitender Reinigung sowohl der Differenzwert $\Delta = [\alpha]_{Hg} - [\alpha]_D$ als auch der Dispersionskoeffizient $Q = [\alpha]_{Hg} : [\alpha]_D$ auf einen konstanten Endwert einstellen. Solche gereinigten Verbb. bezeichnet Vf. als chemisch und optisch rein. Vf. hat dann die *Rotationsdispersion* für *Chininhydrochlorid, Morphinhydrochlorid, d-Limonen, Gurjunen, Caryophyllenglykol* und *Caryophyllenitroanilid* bestimmt. Bei den reinen Substanzen ergibt sich als Mittelwert für Q 1,18, während Δ offenbar bei verschiedenen Verbb. einen verschiedenen Endwert annimmt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 425—29. 12/9. Leipzig. Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.) POSNER.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Neue Synthese eines Alkylglucosids mit Hilfe von Emulsin: β-Benzylglucosid.* (Forts. von S. 1029.) Das in analoger Weise durch Einw. von Emulsin auf ein Gemisch von Glucose und mit W. gesättigtem Benzylalkohol erhaltene *β-Benzylglucosid* krystallisiert aus Essigester in geruchlosen, nicht hygroskopischen Nadeln von unangenehmem, sehr bitterem Geschmack, F. 106° (nicht korr.), ll. in W. und A., zl. in Essigester, fast unl. in Ä., $[\alpha]_D$ in 1,255%ig. wss. Lsg. = — 49° 78, reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch Emulsin in seine Komponenten gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 523—24. [9/9.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **6**. 298—301. 1/10.) DÜSTERB.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über das Chlorophyll. XX. Über die zwei Komponenten des Chlorophylls.* Von **Richard Willstätter** und **Max Isler**. (XIX. vgl. WILLSTÄTTER, STOLL, LIEBIGS Ann. **387**. 317; C. **1912**. I. 2020.) Theoretischer Teil. Trennung des Chlorophylls. Aus dem nach WILLSTÄTTER und HUG (LIEBIGS Ann. **380**. 177; C. **1911**. I. 1592) in reinem Zustande isolierten Chlorophyll erhält man nach der Entmischungsmethode, am besten bei Verwendung von wasserhaltigem Holzgeist und PAe. die vollkommen einheitlichen Komponenten. Aus der petrolätherischen Chlorophyllösung verbleibt nach 20 Ausschüttelungen mit wasserhaltigem Holzgeist in der petrolätherischen Schicht das blaugrüne bis grünblaue Chlorophyll a, dessen Spaltung zum reinen Phytochlorin e führt, aus der holzgeistigen Lsg. geht nach weiterer Entmischung das vergleichsweise gelbstichiggrüne Chlorophyll b hervor, aus dem reines Phytorhodin g erhalten wird. Die beiden Chlorophyllkomponenten sind gänzlich von farbigen und farblosen Begleitstoffen, sowie von den durch Allomerisation sich bildenden Umwandlungsprodd. frei. Durch die Überführung in Phytochlorin und Phytorhodin konnte festgestellt werden, daß die Ergebnisse der Entmischung nicht auf einer Veränderung des Chlorophylls während der Entmischung beruhen, was durch Vergleich der Absorptionsspektra nicht erreicht werden kann. Nach WILLSTÄTTER und HUG dargestelltes Phäophytin ist die entsprechende Mischung der Mg-freien Komponenten, was von dem Chlorophyllan der Literatur nicht gilt. Die Stufen des Abbaus der einzelnen Komponenten sind aus umstehender Tabelle zu ersehen.

Die Phytylverbb. der b-Reihe sind sauerstoffreicher; im Mg- und Phytolgehalt stimmen beide Komponenten überein; mit dem Phytochlorin sind sie nahe verwandt.

Zur Geschichte. Es wird eine ausfürliche Übersicht der bisherigen Unterss. über die Zerlegung des Chlorophylls in seine Komponenten gegeben. Hervorzuheben ist folgendes: Nach der Methode von MARCHLEWSKI u. SCHUNCK (Journ. Chem. Soc. London **77**. 1088; C. **1900**. II. 769) ist eine Trennung des Chlorophylls

von den gelben und farblosen Begleitern nicht zu erreichen; auch kann die Allomerisation nicht vermieden werden. Phylloxanthin und Phyllocyanin, die das aus der alkoh. Chlorophyllösung mit HCl-Gas erhaltene Prod. bei der Behandlung mit Ä. und konz. Salzsäure liefert, sind schon von TSWETT als verschieden weite Abbauprodd. des Chlorophylls erkannt worden, Phylloxanthin als das erste Spaltungsprod. des Chlorophylls b, Phyllocyanin als sek. Spaltungsprod. des Chlorophylls a. Das Chlorophyllan HOPPE-SEYLERS (Ztschr. f. physiol. Ch. **3.** 339; **4.** 193; **5.** 75; C. **79.** 633; **80.** 410; **81.** 153) ist durch Pflanzensäuren zersetztes und bei der Behandlung mit Lösungsmitteln mehr oder weniger weit allomerisiertes Chlorophyll.

a Chlorophyll b

1. Austritt von Magnesium . . . . . $\xrightarrow[\text{Säure}]{\text{mit}}$

a Phäophytin b

2. Verseifung der Phytolestergruppe . . . . . $\xrightarrow[\text{Säure}]{\text{mit starker}}$

a Phäophorbid b

3. Verseifung der Methylestergruppe . . . . . $\xrightarrow[\text{Alkali}]{\text{mit}}$

a [Phäophorbin] b

4. Umlactamisierung in der gelben, bezw. roten Phase

Phytochlorin e Phytorhodin g.

Das Verhältnis der Komponenten im Chlorophyll, das durch quantitative Bestst. der Ausbeuten der beiden Verbb. beim Abbau festgestellt wird, wird durch colorimetrischen Vergleich mit den bekannten reinen Substanzen ermittelt. In der ersten Versuchsreihe wurde das Verhältnis der beiden Komponenten bei der Darst. aus frischen wie getrockneten Blättern im allgemeinen konstant gefunden = 2,5, d. h. auf 1 Mol. Phytorhodin, Komponente b, kommen 2,5 Mol. Phytochlorin, Komponente a. Scheinbare Ausnahmen — die Phäophytinpräparate aus Pinus u. Melisse zeigten einen höheren Gehalt an der Komponente b — verschwanden, wenn folgende Bedingungen sorgfältig eingehalten wurden: Vollständige Extraktion des Farbstoffs, seine verlustlose Überführung in Rohphäophytin, dessen möglichst glatte Verseifung und die quantitative Isolierung von Chlorin und Rhodin. Die Wägung des Phäophytins, also eine Reinigung wurde nicht vorgenommen. Das Mittel der Abweichungen betrug gegen 10%, die größten Abweichungen waren 0,4—0,5. Der Chlorophyllgehalt der Blätter wurde zumeist = 0,7—1% des Trockengewichts gefunden.

Experimenteller Teil. Das Verhältnis der Chlorophyllkomponenten. Daß bei unvollständiger Extraktion des Chlorophylls schon eine Fraktionierung der beiden Komponenten stattfindet, wurde durch einen Vers. mit Brennnesselmehl festgestellt. Nutschenextrakt, der auf gewöhnliche Weise erhalten war, hatte den Quotienten 2,55; die Nachextrakte, lieferten den Wert 1,57. Am leichtesten werden Fehler bei der Best. durch unvollständige Abscheidung des Farbstoffs bedingt. Durch Oxalsäure aus alkoh. Lsg. erhaltenes Phäophytin hatte das Komponentenverhältnis 0,93 (0,94), der in der Mutterlauge gebliebene Rest 2,27 (2,56). Zur Erhärtung dieser Tatsache sind noch mehrere Verss. angegeben.

Eine weitere Fehlerquelle ist durch unvollständige Umscheidung gegeben,

wobei eine abermalige Fraktionierung stattfindet; auch durch Umkrystallisieren aus A. tritt eine Verschiebung der Komponenten ein.

Methode der Bestimmung. Die in der XIV. Abhandlung (WILLSTÄTTER, ISLER, LIEBIGS Ann. **380** 154; C. **1911**. I. 1590) beschriebene Methode für die colorimetrische Best. des Komponentenverhältnisses muß für die Chlorophyllbest. dahin abgeändert werden, daß das gesamte Chlorophyll durch aufeinanderfolgende Einw. von S. und Alkali in Phytochlorin und Phytorhodin übergeführt wird. Hierbei erhält man das Phäophytin mit einer großen Menge Begleitstoffen verunreinigt, die die vollständige Hydrolyse selbst unter energischen Bedingungen erschweren. Beim Durchgang durch die braune Phase erfolgt leicht die Verseifung der Phytolestergruppe, schwerer die der Gruppe $COOCH_3$ β. Bleibt letztere unvollkommen, so sind dem normalen Spaltungsprod. schwächer basische Prod. beigemischt.

Extraktion der Pflanzenbestandteile. Durch Einlegen der frischen Blätter in sehr viel A. läßt sich der Farbstoff quantitativ extrahieren; doch wird hierbei 300 mal so viel A. verbraucht wie bei der nachfolgenden Methode. 10 g frisch gepflückte Blätter, entsprechend einem Chlorophyllgehalt von 0,05—0,1, die von Stielen und Rippen befreit waren, wurden im Vakuum über H_2SO_4 und KOH bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach staubfeiner Pulverung wurde das Blattmehl in ganz kleinen Percolatoren mit Sprit ausgezogen, bis dieser farblos ablief. Die Percolate läßt man direkt in wss.-alkoh. Oxalsäurelsg. einfließen, aus der das Phäophytin mit W. fast vollständig abgeschieden wird. Das unreine Prod. wird in 1 ccm Pyridin gelöst, heiß mit 5—10 ccm kochender methylalkoholischer Kalilauge versetzt, das Gemisch kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wird angesäuert; die Spaltungsprodd. werden mit Ä. ausgezogen und durch Behandlung mit 12%ig. Salzsäure von farblosen und gelben Begleitern befreit. Nach dem Ausziehen der Hauptmenge des Phytochlorins durch 3%ig. Salzsäure wird mit 5%ig. Salzsäure eine Zwischenfraktion gebildet, die einer erneuten Fraktionierung unterworfen wird. Das Phytorhodin wird den roten ätherischen Lsgg. durch sehr häufiges Schütteln mit 9%ig. Salzsäure entzogen. Die salzsauren Lsgg. des Rhodins u. des Chlorins werden auf 500 ccm aufgefüllt, wozu nur äthergesättigte S. derselben Konzentration genommen werden darf, da die Farbe der Chlorophyllderivv. nur in Lsgg. von genau gleicher Konz. vergleichbar ist.

Für den colorimetrischen Vergleich dienen Lsgg. von $^1/_2 \cdot 0{,}0596$ g Phytochlorin e und $^1/_2 \cdot 0{,}0610$ Phytorhodin g im l, in 3%ig. bezw. 9%ig. Salzsäure, die auf dem Umweg über ihre ammoniakalischen Lsgg. hergestellt sind. Die Best. des Komponentenverhältnisses wurde an Gymnospermen, Monocotyledonen, Dicotyledonen und Brennesseln vorgenommen, die zu verschiedenen Zeiten gesammelt waren. Die Exemplare waren teils im Sonnenlicht, teils im Schatten gewachsen. Die Zus. des Chlorophylls bei verschiedenen Pflanzen und verschiedenen Wachtumsbedingungen derselben Pflanze erwies sich als annähernd konstant. Mit der Best. des Komponentenverhältnisses ist gleichzeitig die quantitative Best. des gesamten Chlorophylls gegeben.

Isolierung der Komponenten des Chlorophylls und Phäophytins. Die Grundlagen der Methode. Bei systematischer Fraktionierung des gemischten Chlorophylls zwischen wasserhaltigem Holzgeist und PAe. läßt sich die Komponente b im Holzgeist, die Komponente a im PAe. anreichern. Die derartig gewonnenen Komponenten sind nicht ganz rein: b enthält hartnäckig Beimischungen von Xanthophyll, a ist mit farblosen Begleitstoffen vermischt. Man nimmt daher die Trennung der beiden Komponenten erst vor, wenn das Gemisch in der PAe.-Lsg. mit 90%ig. Methylalkohol gewaschen und durch Überführen in 95%ig. Holzgeist einen hohen Reinheitsgrad erhalten hat.

Methode der Trennung. Das Verf. ist derart ausgearbeitet, daß es in

12 Stunden von der Extraktion des Brennesselmehls bis zur Isolierung der beiden Komponenten gebracht werden kann, wodurch die Möglichkeit einer Allomerisierung sehr vermindert wird. Zweckmäßig werden sehr kleine Säuremengen zur alkoh. Lsg. des Chlorophylls gegeben, wodurch eine Veränderung verhütet wird. Die Gewinnung der Komponenten a u. b, die Darst. von Phäophytin a, die Gewinnung von Phäophytin b als Nebenprod. werden ausführlich beschrieben, woraus folgendes hervorgehoben sei. *Chlorophyll a*, das aus der PAe.-Lsg. beim Auswaschen des Methylalkohols mit W. in feinster Verteilung ausfällt, wird durch Schütteln mit Talk niedergeschlagen, aus dem es nach sorgsamer Entfernung des PAe. mit reinstem Ä. extrahiert wird. Durch Versetzen des möglichst weit eingedampften Ä. mit leichtflüchtigem PAe. und Stehenlassen im Eisschrank wird das Chlorophyll meist grobkörnig krystallinisch erhalten; durch Trocknen im Exsiccator bilden sich spröde Klumpen, die sich zu einem blauschwarzen Pulver zerreiben lassen. Die Ausbeute aus 4 kg feinem Brennesselmehl an a beträgt 1—1,25 g. *Chlorophyll b*, das nach der Reinigung in geeigneter Weise in PAe. übergeführt wird, wird durch Auswaschen des Methylalkohols mit W. ausgefällt und analog der Komponente a gewonnen. Die Ausbeute beträgt 0,1—0,4 g. *Phäophytin a* läßt sich aus der holzgeisthaltigen PAe.-Lsg. des Chlorophylls nach vollständiger Abtrennung der Komponente b durch Zusatz frisch bereiteter alkoh. Oxalsäure gewinnen. Nach restloser Verjagung des PAe. ist das abgeschiedene Phäophytin dichtflockig. Nach dem Umscheiden aus Chlf. mit A. beträgt die Ausbeute 1,4—2,1 g. Aus dem Chlorophyll a, das beim Überführen des gemischten Chlorophylls in 95 %-ig. Methylalkohol zurückgeblieben war, läßt sich durch Zers. mit Oxalsäure noch Phäophytin a darstellen, dessen Menge nach mehrmaliger Reinigung 0,8 g ausmacht. Phäophytin b wird aus unreinen Lsgg. der Komponente b nach Waschen mit PAe., Überführung aus Methylalkohol in PAe., wobei das meiste Xanthophyll ausgeschieden wird, u. Abspaltung des Mg. mit alkoh. Oxalsäure erhalten in einer Menge von 0,3—0,45 g, der allomere Subst. beigemischt ist.

Bei der Fraktionierung des Phäophytins nach der Methode von WILLSTÄTTER und MIEG bleibt das schwächer basische Phäophytin b bei Behandlung der ätherischen Lsg. der beiden Komponenten mit 29 %-ig. Salzsäure im Ä. zurück und entzieht sich der Verseifung. Es werden auf diese Weise aus 2 g Phäophytin 0,5 g Komponente b erhalten, d. i. ungefähr 60 % der Theorie. Die Isolierung des Phäophytins b mit Hilfe von Zinkhydroxyd, die MARCHLEWSKI (Biochem. Ztschr. **16**. 3; C. **1909**. I. 923) empfohlen hat, ist umständlich und hinsichtlich der Reinheit des Prod. unzuverlässig.

Chlorophyllkomponente a (*Phytylchlorophyllid a*) $[C_{32}H_{30}ON_4Mg](COOCH_3)(COO C_{20}H_{39}) + {}^1/_2 H_2O$. Die Formel der Phytylverb. steht im Einklang mit der des Methylchlorphyllids; die Phasenprobe gab einen Umschlag des Präparates in reines Gelb; sie wurde hier so ausgeführt, daß die Ä.-Lsg. des Chlorophylls mit methylalkoholischem Kali vorsichtig unterschichtet wurde, wobei zunächst an der Trennungszone, beim Umschütteln in der ganzen Fl. die charakteristische Farbe auftrat. Nach Rückkehr der Chlorophyllfarbe bleibt nach Zugabe von W. der Ä. farblos; die alkal. Lsg. gibt beim Ansäuern hauptsächlich Phytochlorin g. Chlorophyll a ist mikrokrystallinisch ohne Krystallform; blauschwarzes, leichtverreibliches Pulver; gibt grünen Strich u. erhält stahlblauen Glanz beim Reiben. Schm. zwischen 117° und 121° zu einer zähen Fl. und sintert vorher; bei längerem Erwärmen erweicht es niedriger Temp.; bei 1tägigem Erwärmen im Toluolbad bleibt es unversehrt; bei höherem Erhitzen Zers. unter B. eines Teers, der sich aufbläht u. viel schwer verbrennliche Kohle zurückläßt.

Chlorophyll a ist sll. in Ä. u. absol. A., wl. in k., zll. in h. Methylalkohol; wl. in 80 %ig. A., wl. in h. 90 %ig. Methylalkohol, beinahe unl. in 80 %ig.; sll. in Aceton,

Chlf., CS_2, Amylalkohol, Methylal, Bzl. u. CCl_4; zll. in h., wl. in k. Lg.; swl. in h. PAe. Die alkoh. Lsg. ist blaugrün, tiefrot fluorescierend; durch Zugabe von W. entsteht hellgelblich grüne, opalisierende, kolloidale Lsg.; die ätherische Lsg. ist fast blau, die CS_2-Lsg. ist gelbstichig. In ätherischer Lsg. tritt beim Schütteln mit 6%ig. Salzsäure allmähliche, mit 20%ig. augenblickliche Zers. ein; mit überschüssiger ätherischer HCl sofortige B. von Phäophytinchlorhydrat von blauer Farbe.

Chlorophyllkomponente b (*Phytylchlorophyllid b*), $[C_{32}H_{28}O_2N_4Mg](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$. Bei Spaltung von Chlorophyll b mit sd. alkoh. Kalilauge wird glatt Phytorhodin g erhalten; bei der Phasenprobe tritt Farbumschlag in leuchtendes Rot ein, das sich langsam über eine braune Mischfarbe in die ursprüngliche Farbe zurückbildet. Die Löslichkeit von Chlorophyll b ist im allgemeinen eine etwas geringere wie die von a. Die äth. Lsg. ist leuchtendgrün; die CS_2-Lsg. gelbgrün; in der Durchsicht sind die Lsgg. grünlichbraunrot; die Fluorescenz ist braunstichig rot. Chlorophyll b ist sll. in Chlf., CS_2, Aceton, Amylalkohol, Methylal u. Pyridin, ll. in Bzl. u. CCl_4; sll. in absol. A. u. Ä., zwl. in k., zll. in h. Methylalkohol. Im Sonnenlicht wird die Bzl.-Lsg. zuerst prächtig rot; dann bleicht sie aus. Aus äth. Lsg. wird Chlorophyll b durch PAe. als dunkelgrünes bis grünschwarzes, nach dem Trocknen glänzendes Pulver ausgeschieden, das u. Mkr. krystallinisch ist; leicht verreiblich; sintert bei langsamem Erhitzen zwischen 86 u. 92°, wird ohne festen F. bei 120—130° zähflüssig, beginnt dann sich aufzublähen. Die äth. Lsg. gibt an wss. Alkalien nichts ab; kurzes Schütteln mit 10%ig. HCl bewirkt keine Rk., 15%ig. S. langsame, 20%ig. rasche B. von Phäophytin; mit äth. HCl sofortige Zers. unter B. der grünen Lsg. von Phäophytinchlorhydrat.

Phäophytin a (*Phythylphäophorbid a*), $[C_{32}H_{32}ON_4](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39}) + {}^1/_2H_2O$; beim Umscheiden in groben Flocken gefällt, die getrocknet blauschwarze, zähe, schwer zu pulvernde Klumpen bilden; aus A. bei raschem Abkühlen grobflockig, bei langsamem körnig; u. Mkr. baumartig verzweigte krystallinische Gebilde ohne scharfe Begrenzung; sintert bei 110—114°, wird bei 120° zähflüssig; wl. in k., zll. in h. absol. A. mit sepiabrauner Farbe; in W.-haltigem A. weit weniger l.; swl. in Methylalkohol; ll. in Ä. (wenn auch langsam!), sll. in Chlf., Pyridin, Bzl., Aceton, CCl_4, Methylal u. Anilin; starke Lsgg. sind olivbraun, verd. olivgrün und schwach rot fluorescierend; in PAe. wl., zll. in k., ll. in h. Lg.; zwl. in k. Eg., l. in w. Eg. mit violettstichig brauner Farbe; sll. in Ameisensäure mit indigblauer Farbe, die beim Verd. mit Ä. olivgrün wird.

Mit konz. methylalkoh. Kalilauge gibt Phäophytin a die gelbe Phase, die rasch in Chlorophyllgrün übergeht unter B. eines Komplexes, in dem das Kalium dieselbe Funktion hat wie das Magnesium im Chlorophyll. Aus der äth. Lösung wird an 25%ig. HCl nichts, an 29%ig. Säure ${}^2/_3$, an 32%ig. fast die gesamte Menge abgegeben; die saure Lsg. ist rein blau. Beim Unterschichten der Ä.-Lsg. mit konz. HNO_3 färbt sich der Ä. schön violettblau. Mit den Acetaten von Zn, Cu und anderen Metallen bilden die reinen Phäophytinkomponenten a und b in Eg. sehr leicht intensiv blaue bis grüne komplexe Metallverbb.

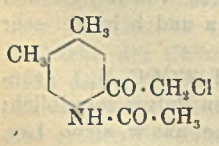
Phäophytin b (*Phytylphäophorbid b*), $[C_{32}H_{30}O_2N_4](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$, grünschwarze M., spröder als a und leichter zu einem grauschwarzen Pulver zerreiblich; beim Trocknen im Toluolbad erhält es bläuliche Oberflächenfarbe; aus w. alkoh. Lsg. feinkörnig, u. Mk. dendritische Aggregate oder rundliche Körper; sintert zwischen 148 u. 152°, wird zähflüssig u. bläht sich bei 160—170° auf; wl. in k., zwl. in h. absol. A. mit grünlichgelb tingierender, rotbrauner Farbe u. schwacher, bräunlichroter Fluorescenz; swl. in 95%ig. A. u. Methylalkohol, zll. in w. Amylalkohol; sll. in Ä., swl. in PAe., auch in der Wärme; im übrigen ist die Löslichkeit ähnlich wie bei a. Auf Zusatz von äth. HCl wird die äth. Lsg. unter Salzbildung prächtig

grün; beim Unterschichten mit konz. HNO_3 Veränderung der Farbe über Grün in Rotbraun; in Methylalkohol gibt b mit HCl eine fluorescierende, blaue Lsg.; durch Schütteln der äth. Lsg. mit 30%ig. HCl geht sehr wenig, mit 35%ig. S. $^2/_3$ der Substanz in die S.; gleichzeitig rasche Verseifung des Phytolesters.

Chlorophyllan nach Hoppe-Seyler. Frisches Gras wurde nach Waschen mit Ä. 2-mal mit A. erwärmt, der abfiltrierte olivgrüne Extrakt, der etwas dunklen Schlamm abschied, im Vakuum unter gelindem Erwärmen eingeengt, wobei die Farbe der Lsg. infolge Zers. des Chlorophylls dunkelbraun wurde; das in reichlicher Menge erhaltene Chlorophyllan wird wiederholt aus sd. A. umgeschieden; kugelige Aggregate ohne deutliche krystallinische Struktur von wachsartiger, klebriger und zäher Konsistenz, ll. in Chlf. u. Ä., wl. in Äthyl- u. Methylalkohol. Während 1 g Phäophytin an 100 ccm PAe. nur 0,06 g abgibt, gehen von 1 g Chlorophyllan durch halbstündiges Schütteln mit PAe. 0,58 g in Lsg. Der l. Anteil (I.) zeigte im Vakuum eingedunstet salbenartige Konsistenz, der nach dem Verseifen u. Ansäuern viel Fettsäure enthielt; der wl. Anteil war spröde u. schwarzglänzend. Nach der Spaltungsprobe wurden in beiden Präparaten neben Phytochlorin u. Phytorhodin eine große Menge schwacher basischer Verbb. u. ziemlich viel unl. amorphe Flocken gefunden. Fraktion I zeigte beim colorimetrischen Vergleich $^1/_8$ des Farbwertes, Fraktion II ung. den halben Farbwert von reinem Phäophytin. (LIEBIGS Ann. **390**. 269—339. 25/7. [30/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

O. Piloty und **H. Fink**, *Über die Molekulargröße des Hämins und Hämoglobins.* Wie NENCKI u. ZALESKI gezeigt haben, entsteht bei der Reduktion des Hämins mit HJ, Eg. und Jodphosphonium das *Mesoporphyrin*, das sich in Form seines Hydrochlorids quantitativ abscheiden läßt, in 32% Ausbeute. Die Vff. haben die Wrkg. der HJ dadurch gelinder gestaltet, daß sie geringere Mengen dieses Reagenses und statt Jodphosphonium roten P anwendeten. Sie erhielten eine Maximalausbeute von 39,2% salzsauren *Mesoporphyrins.* Wahrscheinlich ist nur die eine Hälfte des Häminmoleküls an der Mesoporphyrinbildung beteiligt. Die Vff. nehmen daher an, daß das bisherige Mol.-Gew. des Hämins zu verdoppeln ist und ca. 1303 beträgt. Aus dem Hämingehalt des *Hämoglobins* berechnet sich dann für dieses die Molekulargröße zu ca. 30000. — Das *Mesoporphyrin* erhält man in der obigen Ausbeute, wenn man 10 g Hämin mit 150 ccm Eg., 20 ccm HJ (D. 1,96), 15 g rotem P und 30 ccm W. kocht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2495—98. 28/9. [2/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

Franz Kunckell und **Hanns Schneider**, *Über den 4,5,4',5'-Tetramethylindigo.* (Vgl. KUNCKELL und BLUMENREUTER, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **22**. 104; C. 1912. I. 1214.) *1,2,4-Acetxylid* liefert mit Chloracetylchlorid u. Aluminiumchlorid in CS_2 *Chloracetyl-1,2,4-acetxylid*, $C_{12}H_{14}O_2NCl$ (wahrscheinlich von nebenstehender Formel). Gelbrote Nädelchen aus A. F. 166—167°; ll. in A., wl. in Ä. Liefert beim Kochen mit Salzsäure das Hydrochlorid des *Chloracetyl-1,2,4-xylidins.* Die freie Base $C_{10}H_{12}ONCl$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NH_2)(CO \cdot CH_2Cl)$ schm. bei 124°; ll. in A., zwl. in Ä. — $C_{10}H_{12}ONCl, HCl$. Grünliche Nädelchen. Zers. sich über 300°, ohne zu schm. — *Nitrochloracetyl-1,2,4-acetxylid*, $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl$. Aus dem Chloracetylacetxylid mit rauchender Salpetersäure. Weißgelbe Nadeln aus A. F. 180°; ll. in A., zwl. in Ä Chloracetyl-1,2,4-acetxylid liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge und Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd *4,5,4',5'-(?)-Tetramethylindigo.* Dunkelblaue, kupferglänzende Flocken. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 429—32. 12/9. [August.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.



Lucien Vallery, *Studie über die Hitzekoagulation des Eiweißes und über dessen Fällbarkeit durch Kaliumquecksilberjodid. Schlußfolgerungen hinsichtlich seiner gravimetrischen und volumetrischen Bestimmung.* Differenzen, welche sich zwischen der gravimetrischen Best. des Eiweißes mittels des ESBACHschen Reagenses und des Reagenses von TANRET (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 1243; C. **1912**. I. 530) ergeben hatten, beruhen auf einer unvollständigen Eiweißkoagulation, die beim ESBACHschen Reagens durch die Ggw. der verd. Essigsäure oder Trichloressigsäure bedingt ist. Die schwache S. bewirkt eine geringe Hydrolyse. Verwendet man eine S., deren Dissoziationskoeffizient fast Null ist — Capronsäure —, so werden durch beide Fällungsreagenzien fast identische Werte erhalten. — Die bei der Koagulation des Harneiweißes gefundene Gesetzmäßigkeit, ausgedrückt durch die Formel $\frac{1}{x} \log \frac{H}{H-h} = K$ (x = Eiweißmenge, H = verwendete Hg-Menge, h = adsorbiertes Hg, K = Konstante) gilt in gleicher Weise für die *Koagulation des Ovalbumins und des Milchcaseins.* Ist H = 0,2 g. und verd. man nach der Fällung auf 200 ccm, so hat man beim Serumalbumin für K 0,54, beim Ovalbumin 0,52. Harnstoff und NaCl haben keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurve, die Phosphate erniedrigen jedoch die Konstante bedeutend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 417—20. [5/8.*].) GUGGENHEIM.

Hugo Fasal, *Über eine colorimetrische Methode zur quantitativen Tryptophanbestimmung und über den Tryptophangehalt der Horngebilde und anderer Eiweißkörper.* Die Rotviolettfärbung, die bei Einw. von Glyoxylsäure (2 ccm) und konz. H_2SO_4 (6 ccm) auf eine abgewogene Menge trockner Hornsubstanz etc. entsteht, wird colorimetrisch mit der Farbintensität der unter gleichen Bedingungen mit Tryptophanstandardlösung erhaltenen Rk. verglichen. Die Methode ergibt: für verhornte Ochsenhaut (*Keratin*) 0,3%, *Casein* 0,65%, *Edestin* 0,378%, *Lactalbumin* 3,068%. (Biochem. Ztschr. **44**. 392—401. 20/9. [25/7.] Wien. L. SPIEGLER-Stiftung.) RIESSER.

Physiologische Chemie.

Jacques Loeb und **Reinhard Beutner**, *Die Ursachen des Verletzungsstroms.* Die früheren Verss. (S. 521) der Vff. zur Erklärung des Verletzungstroms am Apfel werden ergänzt u. erweitert. Der Verletzungsstrom ist kein Konzentrationsstrom, bedingt durch die verschiedene Konzentration der gleichen Lsgg., sondern wird durch eine chemische Rk. bestimmt. Der Sitz dieser Rk. ist in der Schale anzunehmen. Wahrscheinlich befindet sich beim unverletzten Apfel an der Innenschicht der Rinde u. der benachbarten Zellen eine Substanzschicht, die S. enthält oder wenigstens elektromotorisch wie eine S. wirkt. Durch Verletzung tritt an Stelle dieser Schicht Preßsaft des Apfels, der sich wie eine Salzlsg. von derselben Leitfähigkeit verhält. Daher tritt in solchem Fall eine Herabsetzung der normalerweise an dieser Stelle bestehenden Negativität und, bei völliger Verdrängung der Säureschicht, eine starke Herabsetzung der EMK. ein. Leitet man am unverletzten Apfel eine Stelle mit einer Salzlsg., eine andere mit einer gleich konz. Säurelsg. ab, so entsteht eine EMK. von der Größenordnung des Verletzungsstroms, was die genannte Theorie zu stützen geeignet ist. (Biochem. Ztschr. **44**. 303—17. 20/9. [11/7.] New-York. ROCKEFELLER-Inst.) RIESSER.

C. Ravenna und **G. Bosinelli**, *Über die Anwesenheit von freier Blausäure in den Pflanzen. III. Mitteilung* (II. Mitteilung vgl.: RAVENNA und BABINI, S. 196). Vff. berichten über neuere Unterss. ausgeführt mit Kirschlorbeer, Mondbohne und

Mandelkeimlingen. Der Nachweis wurde geführt in dem mit Weinsäure hergestellten Destillate als Berlinerblau, mit Pikrinsodapapier und durch Titration mit $AgNO_3$. Der Kp. der zum Abtöten des Enzyms benutzten stark verd. KOH wurde durch Zusatz gewisser Salze variiert auf 100°, resp. 110°. Aus den in mehreren Tabellen zusammengestellten Resultaten ergibt sich, daß die Berlinerblaurk. bei so kleinen Mengen stets versagt, die Färbung des Pikrinsodapapieres fällt oft aus. Der Gehalt an freier Blausäure ist um so geringer, je höher die Abtötungstemp. des Enzyms ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 353—58. 22/9. [7/8.] Bologna. Landwirtsch. chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Auswahl der Hefe bei der Anwendung der biochemischen Methoden zum Nachweis der Zucker und Glucoside. Antwort an L. Rosenthaler.* In Erwiderung auf die Bemerkungen von L. ROSENTHALER (S. 273) bezüglich der Spaltung des Amygdalins durch Invertin, weisen Vff. darauf hin, daß Amygdalin durch reines Invertin nicht angegriffen werde, und daß eine Spaltung des Amygdalins durch das genannte Enzym nur auf eine Beimengung von Amygdalase zurückzuführen sei. Für ihre Verss. stellten sich Vff. 3 verschiedene Präparate von Invertin her, indem sie 1. frische Bäckerhefe in üblicher Weise durch starken A. abtöteten, 2. eine andere Probe derselben Hefe mehrere Stdn. mit der 100 fachen Menge dest. W. bei 22° macerierten, sodann abfiltrierten, auswuschen u. bei 33° an der Luft trockneten, 3. eine Probe von untergäriger Bierhefe wie bei 2. behandelten. Diese Hefepräparate wurden 24 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temp. mit der 100 fachen Menge Thymolwasser maceriert und die Fl. sodann filtriert. Es ergab sich, daß das Invertin 1. auf Amygdalin völlig wirkungslos war, während die beiden anderen Invertine das Glucosid mehr oder weniger hydrolysierten. Benutzt man ein gegen Saccharose so gut wie indifferentes Emulsin, so kann man das Amygdalin auch direkt in dem zuckerhaltigen Extrakt charakterisieren.

Von den 3 erwähnten Invertinpräparaten wurde Salicin in keinem Falle angegriffen, woraus folgt, daß das die Hexobiose des Amygdalins abspaltende Enzym von dem gewöhnlichen Emulsin verschieden ist. — Von den 3 oben erwähnten Invertinpräparaten wirkten die beiden letzteren auf Maltose, das erstere dagegen nicht; dieses enthielt also keine Maltase. — α-Äthylglucosid wurde lediglich von dem aus untergäriger Bierhefe gewonnenen Invertin hydrolysiert. — Bei den nach ihrer Methode dargestellten Emulsinlsgg. der üblichen Konzentration haben Vff. merkliche Linksdrehung nicht beobachtet; ev. ist dieselbe in Rechnung zu ziehen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 246—53. 16/9.) DÜSTERBEHN.

E. C. Teodoresco, *Einfluß der Temperatur auf die Nuclease* (vgl. S. 1294). Die mit jungen Blättern von Pteris aquilina und dem Pilzgewebe von Evernia prunastri angestellten Verss. ergaben, daß die Nuclease dieser Pflanzen erst dann ihre enzymatische Wrkg. vollständig verliert, wenn die Temp. über 90° gesteigert wird, und daß das Optimum der Wrkg. bei etwa 34° liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 554—57. [16/9.*].) DÜSTERBEHN.

Frederick B. Power und **Arthur H. Salway**, *Chemische Untersuchung der Rinde von Erythrophlöum Guineense.* Der alkoh. Extrakt der giftigen Rinde von Erythrophlöum Guineense zerfällt bei der Behandlung mit Wasserdampf in einen l. und einen unl. Teil. Der entstehenden wss. Lsg. entzieht Ä. *Luteolin*, $C_{15}H_{10}O_6$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 323° (Zers.); *Acetylderivat*, $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$, farblose Nadeln aus Essigester, F. 222—224°. Hierauf wird die wss. Lsg. mit Amylalkohol ausgeschüttelt, mit Na_2CO_3 neutralisiert, dann mit Na_2CO_3 stark alkal. ge-

macht und ausgeäthert; das so isolierte Alkaloid *Erythrophlein* hat im wesentlichen die von HARNACK (Arch. der Pharm. **234**. 561; C. **97**. I. 300) angegebenen Eigenschaften; eine Formel läßt sich kaum aufstellen, da die amorphe Base keine krystallisierten Derivate liefert. Der in W. unl. Teil des alkoh. Extraktes ist ein dunkelbraunes Harz. Durch PAe. wird ihm neben den Fetten, aus denen Cerotin-, Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure isoliert wurden, ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O$, Blättchen mit $1H_2O$ aus A., F. 130—133°, durch Ä. darauf sehr wenig Ipuranol u. Luteolin, das anscheinend zum Teil als Glucosid vorliegt, entzogen. (Amer. Journ. Pharm. **84**. 337—51. August. London. WELLCOME Chem. Research Laboratories.)
FRANZ.

C. Bianchi, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Samen, deren Schale aus starkverdickten Zellen gebildet ist.* Die Arbeit des Vf. befaßt sich mit der Beschleunigung des *Keimens sog. harter Samen.* Zu diesem Zwecke wurden die Samen zahlreicher Pflanzenarten der verschiedenen Familien mehr oder weniger lang in konz. H_2SO_4 liegen gelassen und nach dem Abspülen zum Keimen ausgelegt. Als Vergleich dienten nicht mit H_2SO_4 behandelte Samen. Aus den zahreichen Tabellen ergibt es sich, daß die Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei harten Samen durchweg eine schnellere und erhöhte Keimung hervorruft. Der Mechanimus der Säurewrkg. wird botanisch-physiologisch erklärt. Zwecks Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. **45**. 681—715. [Juli.] Parma. Botan. Inst. d. Univ.)
GRIMME.

W. Palladin und **N. Iwanow**, *Über die Bildung und Assimilation von Ammoniak in abgetöteten Pflanzen.* Die Verss. verfolgten den Zweck, die bei der B. und dem Verbrauche des Ammoniaks in abgetöteten Pflanzen obwaltenden Bedingungen festzustellen, wie auch den Zusammenhang dieser Vorgänge mit den Prozessen *der alkoh. Gärung und der Atmung.* Speziell kamen in Betracht die Erscheinungen während der Autolyse sowohl von oxydierenden Rkk., wie auch von Kohlenhydraten und Phosphaten. Es wurde hauptsächlich mit abgetöteter Hefe gearbeitet (Zymin, glykogenarmes Zymin, Hefanol). Folgende Resultate seien erwähnt. 1. Die Autolyse in W. ist von beträchtlicher B. von NH_3 begleitet, sowie von Stoffen, die NH_3 leicht abspalten; 2. Zusatz von Phosphaten zum W. hält die B. von NH_3 zurück; KH_2PO_4 wirkt stärker als K_2HPO_4; 3. Glucose hält die B. von NH_3 noch stärker auf; 4. die B. von NH_3 ist ein reversibler Prozeß; 5. brenzweinsaures u. brenztraubensaures Ammonium werden nicht assimiliert; saures äpfelsaures Ammonium begünstigt nur die Assimilation des in dem Hefanol enthalten gewesenen Ammoniaks; 6. Leucin übt keinerlei Wrkg. auf die Menge des sich bei der Autolyse von Hefe in W. bildenden NH_3 aus; 7. Milchzucker hält die B. von NH_3 nur wenig auf; 8. die Rolle des Sauerstoffs bei der B. von NH_3 ist nicht festgestellt; 9. ein Teil der CO_2, die während der Gärung und Atmung ausgeschieden wird, könnte aus Aminosäuren entstehen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1912**. 573—94. 1/5. [11/4.]; Biochem. Ztschr. **42**. 325—46. Petersburg.)
FRÖHLICH.

W. Palladin, W. Alexandrow, N. Iwanow und **A. Lewitzki**, *Der Einfluß verschiedener Oxydationsmittel auf die Wirkung des proteolytischen Fermentes in abgetöteten Pflanzen.* Die Verss. führten zu folgenden Resultaten: 1. Proteolytische Fermente sind anaerobe Fermente; verschiedene Oxydationsprozesse heben deren Wrkg. mehr oder weniger auf; im lebenden Organismus sind Schutzwrkgg. vorhanden. — 2. Luftsauerstoff wirkt nicht direkt auf die Autolyse ein. — 3. Geringe Mengen Perhydrol sind ohne Wrkg. auf die Autolyse; größere Mengen halten sie völlig auf. — 4. Dioxybenzole, Methylenblau, Isatin und selenigsaures Natrium halten sie gleichfalls auf. — 5. KNO_3 ist ohne Wrkg. — 6. In der Takadiastase

ist ein sehr aktives proteolytisches Ferment enthalten, dessen Wrkg. durch Citronensäure stark stimuliert wird. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1912**. 677—95. 1/6. [25/4.] Petersburg.) FRÖHLICH.

W. Palladin, *Über die Bedeutung der Atmungspigmente in den Oxydationsprozessen der Pflanzen.* (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **30**. 104—7. — C. **1912**. I. 1842.) FRÖHLICH.

M. Montéverdé und **W. Lubimenko**, *Untersuchungen über die Bildung des Chlorophylls in Pflanzen.* II. (vgl. C. **1911**. I. 899). *Über gelbe Pigmente, welche mit dem Chlorophyll in Chloroleuciten zusammen auftreten.* Aus den vielfachen spektroskopisch ausgeführten Unterss. geht folgendes hervor: 1. Die B. von Chlorophyll geht in Etappen vor sich: erstens entsteht ohne Mitwirkung von Licht aus einem Leukophyll ein Chlorophyllogen, das zweitens durch Belichtung oder durch chemische Einw. in Chlorophyll übergeht. — 2. Bei den Coniferen und anderen, auch im Dunkeln grün werdenden Pflanzen wird letztere Umwandlung durch vorläufig unbekannte chemische Rkk. hervorgerufen; beim größten Teil grüner Pflanzen ist eine Lichtwirkung anzunehmen. — 3. Durch Lichtwirkung entsteht äußerst rapid ein Zwischenprod., das dem Licht gegenüber sehr stabil ist und nur langsam in Chlorophyll übergeht. — 4. Das Chlorophyllogen und das erwähnte Zwischenprod. häufen sich in bemerkbarer Weise nur in etiolierten Pflanzen an — 5. Die photochemische Umwandlung des Chlorophyllogens in das Zwischenprod. erfolgt sowohl in lebenden, als auch in abgetöteten, die B. von Chlorophyll aus dem Zwischenprod. dagegen nur in lebenden Pflanzen. — 6. Etiolierte und lange im Dunkeln verbliebene Pflanzen verlieren die Umwandlungsfähigkeit des Zwischenprod. in Chlorophyll. — 7. Die Wrkg. des Lichtes ist kompliziert und variiert von Pflanze zu Pflanze. — 8. Ein Überschuß von Licht hält das Grünwerden zurück. — 9. Das in den Blättern gebildete Chlorophyll ist starker Belichtung gegenüber recht stabil; das Zwischenprod. dagegen zersetzt sich bei starker Belichtung. — 10. Es existiert eine quantitative Beziehung zwischen dem Chlorophyll und den dasselbe begleitenden gelben Pigmenten. — 11. Es ist wahrscheinlich, daß das Chlorophyll und die gelben Pigmente sich aus denselben farblosen Substanzen bilden, die sich in den Chloroleuciten ansammeln. — 12. Das Chlorophyll und die gelben Pigmente existieren jedoch für sich gesondert und sind nicht chemisch verbunden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1912**. 607—30. 15/5. [29/2.] Jalta. Botanisches Lab.) FRÖHLICH.

A. Guilliermond, *Über die Bildungsweise des Pigmentes in der gelben Rübe.* Die mkr. Beobachtung von Transversal- und Longitudinalschnitten junger Rüben ließ die Bildungsstätte des *Carotins* und *Xanthophylls*, die Chromoplasten als ein Differenzierungsprod. des Metachondriums erscheinen. Dieses entwickelt sich in einer 1. Phase zu Leucoplasten, welche je ein Stärkekorn bilden. In einer 2. Phase bildet der Leucoplast in seinem Innern ein krystallinisches Pigment. Die Stärkekörner werden resorbiert, die Chromoplasten verschwinden fast völlig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 411—14. [5/8.*].) GUGGENHEIM.

F. Port, *Die Resistenz der Erythrocyten.* Von einigen Autoren war ein Antagonismus zwischen *der osmotischen Resistenz* u. *der Saponinresistenz der Erythrocyten* festgestellt worden, derart, daß die roten Blutkörperchen der verschiedenen Tiere um so resistenter gegen Saponin sind, je weniger resistent sie sich gegen hypotonische Lsgg. erweisen. Es sollte festgestellt werden, ob die bei einigen Krankheiten auftretenden konstanten Veränderungen der osmotischen Resistenz von einer entsprechenden konträren Änderung der Saponinresistenz gefolgt sei. Nach

den von **Sandaya** ausgeführten Unterss. bleibt jedoch die Saponinresistenz konstant. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 307—13. 29/8. Göttingen. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Carl Neuberg und **Omer Schewket**, *Über einen einfachen Nachweis des Vorkommens von gepaarter Glucuronsäure im normalen Harn.* Die Unsicherheit, mit der die bekannten Rkk. auf *Glucuronsäure*, die Orcin- u. die Naphthoresorcinprobe (TOLLENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1788; C. **1908**. II. 448), bei der Anstellung mit Harn wegen der möglichen Anwesenheit von Pentosen u. anderen die gleichen Reaktionen gebenden Substanzen behaftet ist, kann vermieden werden, wenn man die Rk. mit dem ätherischen Auszug des angesäuerten Harns vornimmt. Der Ä. nimmt die gepaarten Glucuronsäuren auf. Ausführung: In einem kleinen Scheidetrichter versetzt man 10 ccm (oft genügen 5 ccm) möglichst frischen Harns mit etwa 2 ccm H_2SO_4, fügt sofort 10 ccm A. und 20 ccm Ä. hinzu und schüttelt mehrfach durch. Die Trennung der Ätherschicht kann durch Zugabe einiger ccm W. oder NaCl-Lsg. gefördert werden. Der Ä. wird mit 2—3 ccm W. oder NaCl-Lsg. gewaschen, filtriert und verdunstet. Mit dem Rückstand werden die erwähnten Proben angestellt. (Biochem. Ztschr. **44**. 502—4. 20/9. Berlin. Chem. Abt. tierphysiol. Inst. Landwirtsch. Hochschule.) RIESSER.

H. Bierry, *Über die Verdauung von Inulin.* Vf. studiert die Frage, ob auch bei den Tieren ein spezifisches Ferment existiert, das *Inulin* zu Lävulose abbaut, analog der in inulinhaltigen Pflanzen vorkommenden Inulase. Für die Organe von Hund und Kaninchen muß die Frage verneint werden. Weder die Macerationen der verschiedensten Organe, noch der Pankreassaft der Tiere, selbst nach vorangegangener Fütterung mit inulinreichem Futter, vermögen Inulin zu spalten. Dagegen spaltet Magensaft energisch, was jedoch lediglich auf die Salzsäure, nicht auf das Pepsin, zurückzuführen ist. — Im Gegensatz zu diesem Befunde bei Wirbeltieren ließ sich zeigen, daß der Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke Inulin, wenn auch langsam, hydrolysiert. (Biochem. Ztschr. **44**. 402—14. 20/9. [10/6.] Paris. Physiol. Inst. d. Sorbonne.) RIESSER.

H. Bierry, *Saccharose spaltende Fermente.* Pankreassaft enthält mit oder ohne Kinase kein Invertin, ebensowenig klarer, zellfreier Darmsaft (vgl. BIERRY u. A. FROUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 1565; C. **1906**. II. 349). Trübe, zellhaltige *Darmsäfte*, sowie Macerationen der Darmschleimhaut enthalten das Ferment, letztere in sehr reichlicher Menge. Das V. des Invertins ist in diesen Fällen von Bakterien völlig unabhängig und muß als ein in den Darmschleimhautzellen lokalisiertes, physiologisches Ferment betrachtet werden. Gegen destilliertes W. dialysiert, verliert es seine Wirksamkeit und wird durch Zusatz eines Alkali- oder Erdalkalichlorids wieder aktiviert; die Ggw. eines elektronegativen Ions scheint für die Wrkg. des Ferments Bedingung zu sein. (Biochem. Ztschr. **44**. 415—25. 20/9. [10/6.] Paris. Physiol. Inst. d. Sorbonne.) RIESSER.

H. Bierry, *Über Raffinose und Gentianose spaltende Fermente.* Die Resultate dieser Arbeit sind mit denen der folgenden Arbeit in nachstehendem Ref. zusammen behandelt. (Biochem. Ztschr. **44**. 426—45. 20/9. [10/6.] Paris. Physiolog. Lab. Sorbonne.) RIESSER.

H. Bierry, *Über Stachyose und Manninotriose spaltende Fermente.* Die Resultate dieser und der voranstehenden Arbeit sind folgende: Die höheren Tiere sondern keine löslichen Fermente ab, welche die Triosen Raffinose und Gentianose

oder die Tetrose Stachyose zu spalten vermögen. Dagegen besitzen einige Wirbellose (Crustaceen und Mollusken) im Magendarmkanal Fermente, die jene Polysaccharide aufspalten. Bei der Wirkung auf die Hexotriosen wird in einer ersten Phase Lävulose abgetrennt unter Bildung einer Biose; in einer zweiten Phase wird dann auch die Biose langsam gespalten. Beim Abbau der Hexotetrose (Stachyose) ist die Wirkung von drei Fermenten anzunehmen. Zunächst wird wieder das Lävulosemolekül abgespalten, und eine Triose bleibt zurück; von dieser spaltet das zweite Ferment Galaktose ab. Endlich spaltet ein drittes Ferment die restierende Biose. Aus dem gleichen Verlauf der primären Lävuloseabspaltung kann, gemäß dem Gesetz von der Spezifität der Fermente, auf eine gleiche Art der Bindung der Lävulose an den Restkomplex bei den drei untersuchten Polyosen geschlossen werden.

Experimentelles. Osazon der *Melibiose*, l. in wss. Aceton, l. in w. W. F. 190—192° auf d. Maquenneblock. — Darst. der *Manninotriose*. Stachyose wird mit Hefe bis zum Verschwinden der Lävulose vergoren. Nach dem Aufkochen mit Tierkohle und Filtrieren wird im Vakuum bis zum Sirup eingedunstet. Dieser wird am Rückflußkühler mit absolutem, dann mit 90%-ig., kochendem A. behandelt. Die Alkoholösungen werden wiederum im Vakuum eingedunstet und nochmals mit kochendem, absolutem A. extrahiert. Die Manninotriose fällt beim Erkalten aus. — *Manninotriosazon*, F. 122—124° auf dem Maquenneblock, l. in 50%-ig. wss. Aceton u. in h. W. — *Manninotriose-Harnstoff*, $C_{18}H_{32}O_{15} \cdot N \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$. Darst. aus Stachyose, Harnstoff und verd. H_2SO_4 bei 12tägigem Stehen bei 50°. Amorph, hygroskopisch. $[\alpha]_D = 127{,}4°$. (Biochem. Ztschr. **44**. 446—71. 20/9. [10/6.] Paris. Physiolog. Lab. Sorbonne. RIESSER.

Kohshi Ohta, *Zur Frage der Hitzebeständigkeit von Trypsin und Pepsin*. Die Angaben von E. W. SCHMIDT (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 314; C. **1910**. II. 986), daß Trypsin in Ggw. löslicher, kolloidaler Substanzen, wie Pepton, Gelatine, auf 100° erhitzt werden kann, ohne seine Wirksamkeit einzubüßen, wurden nachgeprüft, aber nicht bestätigt. Eine Erklärung der divergenten Ergebnisse kann nicht gegeben werden. (Biochem. Ztschr. **44**. 472—80. 20/9. [20/7.] Berlin. Chem. Abt. tierphysiol. Inst. landwirtsch. Hochschule.) RIESSER.

M. Kaschiwabara, *Über den Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Autolyse bei Anwendung verschiedener Antiseptica*. Bei Anwendung von Chlf. als Antisepticum wurde gefunden, daß bei alkal. Rk. die Mischungen vollkommen steril blieben, und daß in Übereinstimmung mit den vorliegenden Angaben ein Gehalt der Mischungen an 0,2% Na_2CO_3 die Autolyse, resp. die Proteolyse stark hemmt, ein Gehalt von 0,5% Na_2CO_3 die Autolyse ganz aufhebt oder aufs äußerste behindert. Der hemmende Einfluß von Alkali tritt auch bei Anwendung von *Senfölwasser* hervor, das durch 1-stdg. Schütteln von 5 g Senföl in 1 l W. u. Filtration gewonnen war; jedoch waren die Mischungen mit einem Alkaligehalt von 0,5% Na_2CO_3 nicht steril geblieben, da offenbar eine stärkere Alkalescenz die Entw. von Fäulnisbakterien begünstigt. Bei den Verss. über den Einfluß von Säure wurde Schwefelsäure in der Konzentration gewählt, die von ARINKIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 192; C. **1907**. II. 1858) als Optimum bezeichnet wird. Die befördernde Wrkg. der S. tritt bei Anwendung von Senfölwasser nicht so stark auf wie bei Chlf., da die Quantität des nicht koagulierbaren Stickstoffs im ersten Falle größer ist. Daß die Beförderung durch einfache Säurehydrolyse bewirkt wird, ist wegen der Existenz eines Optimums unwahrscheinlich. Bei Anwendung von *Formaldehyd* war in den mit Alkali versetzten Mischungen Sterilität nicht zu erreichen. Das Optimum für N-Schwefelsäure 4,62 ccm (von 100 g Leber $4{,}62 \times {}^{10}/_{3} = 15{,}4$ ccm)

wurde mit Formaldehydlsg. bei derselben Konzentration gefunden, wie von ARINKIN mit Chloroformwasser. Die Steigerung, welche die einzelnen Gruppen der Spaltungsprodd. bei der Formaldehydautolyse gegenüber der Chloroformautolyse erfahren, ist ungleichmäßig. Setzt man die bei der Chloroformwasserautolyse erhaltenen Werte = 100, so lauten die Zahlen bei der Formaldehydautolyse für Gesamt-N = 141,3, Albumosen-N = 83,3, Monoaminosäuren-N = 138,6, Purinbasen-N = 96, Diaminosäuren-N = 194,3. Die hydrolytische Spaltung geht also offenbar viel weiter. (Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 45—63. 2/8. [25/6.] Berlin. Chem. Abt. d. path. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

M. Tschernoruzki, *Über die gegenseitige Wirkung von Nucleinsäure und nukleinspaltendem Ferment im tierischen Organismus.* Die Zufuhr von Nucleinsäure, sei es per os oder auf verschiedenen Wegen parenteral, bewirkt beim Hunde eine Vermehrung der Leukocyten, Temperatursteigerung und Erhöhung des Stoffwechsels. Die Menge resp. Energie der *Nuclease* im tierischen Organismus wird durch Nucleinsäurezufuhr erhöht, am stärksten bei Verfütterung, am schwächsten bei subcutaner Injektion; intravenöse und intraperitoneale Zufuhr ergeben Mittelwerte. Thymus, Pankreas, Leber und Blut zeigen die stärkste Vermehrung des Nucleasegehalts, in der gegebenen Reihenfolge abnehmend. Relativ am stärksten steigt die nucleolytische Funktion der Leukocyten, u. es scheint, als ob der Gehalt an diesen Zellen die nucleolytische Funktion der Organe allein bedingt. (Biochem. Ztschr. **44**. 353—91. 20/9. [22/7.] Paris. Instit. PASTEUR.) RIESSER.

Hermann Taegen, *Über die Abführwirkung des Schwefels.* Es wird gezeigt, daß die BOEDECKERsche Rk. *zum Nachweis von schwefliger S. in tierischen Organen* (Rotfärbung einer mit sehr wenig Nitroprussidnatrium vermischten, reichlich Zinksulfat enthaltenden Lsg., besonders bei Zusatz von wenig Ferrocyankalium) nicht geeignet ist, da sie auch mit Cystein positiv ist, welches nach V. ARNOLD (Ztschr. f. physiol. Ch. **70**. 314; C. **1911**. I. 902) alle tierischen Organe enthalten. Auch mit koaguliertem Ovalbumin fällt die Rk. positiv aus. — Weiter wird nachgewiesen, daß nach Einfuhr von Schwefel sowohl im Dünndarm als auch im Dickdarm des Hundes *Schwefelwasserstoff* gebildet wird. Demnach ist die Abführwrkg. des Schwefels nicht, wie FRANKL (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **65**. 303; C. **1911**. II. 480) will, durch die B. von schwefliger S., sondern, wie bisher immer angenommen wurde, durch die Umwandlung in Schwefelwasserstoff zu erklären. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 263—67. 29/8. Pharmak. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

L. Klocman, *Über die Wirkung einiger Arzneimittel auf den gesunden Magendarmkanal.* Es wurden die Wrkgg. beobachtet, die ein aus 50 g Brötchen und 400 g W. bestehendes Probefrühstück auf die Magenentleerung und die damit zusammenhängenden Prozesse hat. Nach der auf Freßreiz erfolgenden Pankreas- und Gallenausscheidung lief aus der Dünndarmkanüle eine Fl., die hauptsächlich aus neutralem oder schwach alkal. reagierendem W. bestand. Die darauf folgende Breiausscheidung fand unter reichlicher Darmsekretion statt. Der Brei, anfangs dünn und farblos, wird gegen Ende dicker und durch Vermischung mit Galle stark gelb. Zum Schluß wurden Gallen- und Pankreasschüsse und ein zäher alkal. Schleim ausgeschieden.

Zur Unters. des Einflusses, den sie auf den oben beschriebenen normalen Verlauf der Magenentleerung besitzen, wurden gewählt: Salicylsaures Natrium, Chinin, Antipyrin, Eisen, Arsen, Digitalis, d. h. solche Stoffe, die zu anderen Zwecken verordnet werden und möglicherweise eine Wrkg. auf den Verdauungstraktus ausüben. Durch *salicylsaures Natrium* wurde eine Verminderung der Sekretmenge

um ca. 50% erzielt, während die Einführungsdauer in den einzelnen Verss. verschieden ist; die Magenacidität ist teilweise erhöht, teilweise niedriger und auch gar nicht beeinflußt. Bei Eingabe von *Antipyrin* trat eine Hypersekretion des Magensaftes ein. Die Gallensekretion, die ebenfalls sehr reichlich stattfand, wie scheinbar auch die Pankreassekretion, trat erst nach längerer Verzögerung auf. Der Darmzustand scheint in dem Sinne beeinflußt zu werden, daß ein vermehrter Darmtonus statthat. Durch *Chinin* wird eine Verminderung der Sekretmenge um ca. 60% bewirkt; die anfängliche Wasserausscheidung wird nach Hälfte des Ablaufes der normalen Zeit von der Breiausscheidung unterbrochen. *Ferrum lacticum* erniedrigt die Sekretion auf ca. 70% des normalen Wertes. Die Ausscheidungszeit wird in der Weise beeinflußt: auf leeren Magen < mit dem Frühstück < auf vollen Magen; die Gallensekretion war ebenfalls verringert und fand 10 Minuten später als gewöhnlich statt.

Arsen, als Liquor Kali arsenici 1 : 100 gegeben, bewirkt starke Hypersekretion, die nach Erneuerung der Arsendosis nicht anhält. *Digitalis* ruft im allgemeinen eine nicht konstante Hyposekretion hervor. Es wurden bei den einzelnen Tieren recht verschiedene Resultate erhalten; allgemein trat jedoch die Tendenz zur Verminderung der Sekretion deutlich hervor. Die verwendeten Mittel wirken immer außerordentlich schnell. In den Verss., die ungefähr 15 Minuten nach der Darreichung der Arzneistoffe ausgeführt wurden, war sofort die mehr oder weniger intensive Wrkg. zu sehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 17—34. 2/8. [17/6.].)
FÖRSTER.

R. Metzner und **E. Hedinger**, *Mitteilungen über Wirkung und Verhalten des Atropins im Organismus.* 2. Mitteilung. *Über die Beziehungen der Schilddrüse zur atropinzerstörenden Kraft des Blutes.* (1. Mitt. METZNER S. 46.) Die Verschiedenheiten, welche das mkr. Bild der Schilddrüse von Kaninchen verschiedener Provenienz zeigt, ließen sich, im Gegensatz zu den Befunden FLEISCHMANNS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 518; C. **1910**. II. 674) nicht in Beziehung bringen zu dem unterschiedlichen *Atropinentgiftungsvermögen des Kaninchenblutes.* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 272—91. 29/8.
GUGGENHEIM.

H. Busquet, *Vergleichende Herzwirkung des physiologischen Digitalisextraktes und anderer Digitalispräparate.* Die am Kaninchen, Katze und am Hund kymographisch betrachteten Blutdruckwrkgg. und Kontraktionseffekte auf Ventriculum und Auriculum cordis des nach PERROT u. GORIS (Bull. Soc. de Thérap. [4] **14**. 517—25) hergestellten physiologischen, d. h. ohne Erhitzen und fermentative Veränderungen hergestellten *Digitalisextraktes* ergab, neben den mit den üblichen Digitalispräparaten übereinstimmenden Wrkgg., folgende Abweichungen: Abwesenheit einer primären Verlangsamung des Herzschlags, wahrscheinlich beruhend auf der Abwesenheit von Digitalin, Abwesenheit von Extrasystolen, Eintritt des Herztodes ohne vorausgehende fibrillare Zuckungen. Diese erheblichen Unterschiede beweisen die Bedeutung des neuen Extraktionsverfahrens. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 509—12. [2/9.*].)
GUGGENHEIM.

N. Krasnogorski, *Zur Frage des toxogenen Eiweißzerfalls.* Der Organismus von Kaninchen reagiert auf intravenöse Zufuhr von Toxinen mit einer größeren oder kleineren Steigerung des Eiweißzerfalls, und zwar bei verschiedenen Toxinen in verschiedenem Grade. Bei Diphtherie ist der Eiweißzerfall bedeutend kleiner als bei Toxikose, die durch Heuinfus und Pollenextrakt hervorgerufen wurde. Die Kohlenhydrate sind fähig, die toxogene N-Ausscheidung im Harn zu vermindern; aber in fast allen Verss. war das Defizit trotz kohlenhydratreicher Ernährung in den Vergiftungsperioden größer als in den Vorperioden. Die Giftigkeit des Toxins steht nicht in einem direkten Zusammenhang mit der Größe des Eiweißzerfalls.

Die Menge des Diphtherietoxins, welche das Kaninchen am 4. Tage tötete, ruft verhältnismäßig unbedeutenden Eiweißzerfall hervor, dagegen war derselbe bei den anderen Toxikosen, bei welchen die Kaninchen sich rasch erholten und weiterlebten, ein bedeutend größerer. Während der Toxikose ist auch die N-Ausscheidung im Kot vermehrt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 239—62. 29/8. München. II. Med. Klinik. der Univ.) GUGGENHEIM.

Kohshi Ohta, *Über das Verhalten der Äpfelsäure im Tierkörper.* Vf. studiert das Schicksal der natürlichen, l-Äpfelsäure im Tierkörper bei Verfütterung und subcutaner Einspritzung. Bei oraler Zufuhr können größere Mengen des neutralen Na-Salzes giftig wirken. Kaninchen zerstören bis zu 20 g der per os eingeführten Säure vollständig; bei höheren Dosen werden bis zu 5% im Urin ausgeschieden. Bei subcutaner Verabreichung können schon 10 g bis zu 6% unverbrannt den Organismus passieren. Hunde von ca. 7 kg verwerten 10—20 g der subcutan gegebenen S. bis zu 1 oder 1,5%, höhere Dosen bis zu 4%. — Die *Best. der Äpfelsäure im Harn* wurde auf polarimetrischem Wege vorgenommen, unter Benutzung der von WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2889; **32**. 2849; C. **98**. I. 168; **99**. II. 1088) gemachten Beobachtung, daß die an sich geringe spezif. Drehung der Äpfelsäure durch Zusatz von Uranylacetat sehr stark erhöht wird. Der Urin wird mit Essigsäure angesäuert u. mit Uranylacetat im Überschuß ausgefällt; das Filtrat kann direkt polarisiert werden. (Biochem. Ztschr. **44**. 481—90. 20/9. [20/7.] Berl. Chem. Abt. tierphysiol. Inst. landwirtsch. Hochschule.) RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ernst Pribram, *Über Diastase. II. Mitteilung. Weitere Versuche zur Herstellung von Reindiastase und deren Eigenschaften.* Das von S. FRÄNKEL und MAX HAMBURG (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 389; C. **1906**. II. 807) geschilderte Verf. wurde vereinfacht. Das eiweiß- und zuckerfreie Präparat ergibt bei der groben Hydrolyse ein abiuretes, koagulierbares Peptid und eine N-freie polymere Kohlenhydratsäure. Die geläuterte Maische von 5 kg lichtem Darrmalz mit 20 l W. wurde mit 500 g reiner Ansatzhefe unter Zusatz von 500 g $CaCO_3$ vergoren. Nach dem Einengen im Vakuum wird von dem aus milchsaurem Ca bestehenden Krystallbrei abgesaugt. Die Lsg. enthält das Ferment als hochdisperses Kolloid, das selbst bei der Filtration durch ein 4%-ig. BECHHOLDsches Kollodiumfilter unter Druck leicht ins Filtrat übergeht (Beschreibung u. Abb. eines vereinfachten und praktischen Kolloidfiltrationsapparats s. Original). Die Reinigung mittels Dialyse ergibt, nach dem Einengen im Vakuum, ein zu braunem Pulver verreibbares reines Präparat. N 7,703%, Asche (Fe und Ca) 1,49%. Die wss. kolloidfiltrierte Lsg. dreht in starker Verdünnung schwach links. Beim Aufkochen einer wss. Lsg. erhält man 15% eines Koagulums, das kräftige MILLONsche Rk., aber weder Biuret-, noch Tryptophanprobe gibt, und das Verf. als tyrosinhaltiges Peptid betrachtet. Das Filtrat reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, gibt starke α-Naphthol- und Orcinreaktion, jedoch weder Hydrazon noch Osazon. Nach 1-stünd. Erhitzen mit 20%-ig. H_2SO_4 reduziert die Lsg. stark und liefert ein Ba-Salz, dagegen kein Osazon; Verf. nimmt daher die Existenz einer komplexen Kohlenhydratsäure im Diastasemolekül an. (Biochem. Ztschr. **44**. 293—302. 20/9. [7/6.] Wien. L. SPIEGLER-Stiftung.) RIESSER.

Felix Gál, *Untersuchungen über das Virulenzproblem.* Gärungspilze u. Extrakte chemisch abgetöteter Gärungspilze erhöhen die Virulenz einiger Bakterienarten.

Enzyme, wie z. B. Trypsin, Erepsin erhöhen die Virulenz des Colibacillus. Die Bakterienfiltrate, Extrakte, Aggressine u. dgl. sind ihrem Wesen nach die Endprodd. einer Proteolyse; ihre infektionsbefördernde Wrkg. findet in der Reversibilität der enzymatischen Prozesse eine einheitliche Erklärung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap. I. Tl. **14**. 685—706. 30/9. [26/6.] Budapest. Bakteriol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

J. F. A. **Pool**, *Die biologische Arsenreaktion mit Monilia sitophila Saccardo.* Monilia sitophila Saccardo, ein u. a. auf Reis vorkommender Schimmelpilz, erwies sich als fähig, aus gewissen As-Verbb. (As_2O_3, $Mg_2As_2O_7$, As_2S_3, Na-Kakodylat) bei Ggw. eines Kohlenhydrats das charakteristisch riechende Diäthylarsin, $AsH(C_2H_5)_2$, zu bilden. In 15 g Untersuchungsmaterial ließ sich unter Verwertung dieser Rk. durch den Geruch noch 0,00001 g As_2O_3 nachweisen; doch muß man bei Ausführung der Rk. einen Säure- oder Alkaliüberschuß vermeiden, da der Schimmel gegen SS. und Alkalien sehr empfindlich ist. (Pharmaceutisch Weekblad **49**. 878 bis 886. 28/9. Weltevreden.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. **Siegfeld**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des Butterfettes.* Bezugnehmend auf seine früheren diesbezüglichen Arbeiten (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 177; C. **1909**. I. 1181) teilt Vf. die Ergebnisse von Unterss. einer größeren Anzahl von Butterfetten mit, die zu denselben Schlüssen, wie die früheren Unterss. führen. Die Untersuchungsverff. sind im wesentlichen dieselben wie früher. Der Hauptteil der Arbeit bestand in der Trennung der flüchtigen l., flüchtigen unl. u. nichtflüchtigen Fettsäuren u. der Best. ihrer Mengen und ihrer mittleren Mol.-Geww. Zu den Unterss. dienten Butterproben, die eine möglichst verschiedenartige Zus. erwarten ließen. Die Ergebnisse der Unterss. sind in einer Tabelle zusammengefaßt; sie werden eingehend erörtert. — Flüchtige Säuren. Das mittlere Mol.-Gew. der flüchtigen löslichen Fettsäuren schwankt bei den untersuchten Proben von 93,2—105,2, es liegt zwischen dem Mol.-Gew. der Buttersäure 88 und der Capronsäure 116. Nach JENSEN bestehen die flüchtigen l. SS. hauptsächlich aus *Buttersäure* u. *Capronsäure*, in geringem Maße aus *Caprylsäure*, die den Hauptteil der flüchtigen unl. SS. neben *Caprinsäure* bildet. Somit macht das in den vorliegenden Fällen gefundene mittlere Mol.-Gew. auch das V. von Ameisensäure u. Essigsäure im Butterfett zum mindesten sehr wenig wahrscheinlich, da diese SS. mit den Mol.-Geww. 46 und 60 das mittlere Mol.-Gew. stark herabdrücken müßten. Das mittlere Mol.-Gew. der flüchtigen unlöslichen Fettsäuren schwankt bei den untersuchten Proben von 189,4—207,1. Die Mol.-Geww. der hier in Frage kommenden SS. sind: Caprylsäure 144, Caprinsäure 172, Laurinsäure 200, Myristinsäure 228, Palmitinsäure 256. Es können demnach die gefundenen mittleren Mol.-Geww. nur zustande kommen, wenn entweder in den flüchtigen unl. Fettsäuren Capryl- und Caprinsäure nur in ganz verschwindender Menge vorhanden sind, oder die Myristin- und vielleicht auch die Palmitinsäure gehen bei der Dest. bei Best. der REICHERT-MEISZLschen Zahl in verhältnismäßig beträchtlichen Mengen mit über. Letzteres ist das wahrscheinlichere. Das nahe Zusammenfallen des mittleren Mol.-Gew. mit dem Mol.-Gew. der Laurinsäure ist noch kein unbedingter Beweis für deren Ggw., immerhin wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die *Laurinsäure* nicht nur in Spuren im Butterfette vorkommt.

Nichtflüchtige Säuren. Das mittlere Mol.-Gew. der festen nichtflüchtigen SS. schwankt bei den untersuchten Proben von 236,4—246,9; diese Werte liegen

zwischen dem Molekulargewicht der Myristinsäure und der Palmitinsäure, weshalb die festen nichtflüchtigen SS. entweder ganz oder doch zum überwiegenden Teile aus diesen SS. bestehen müssen. Die Stearinsäure fehlt entweder ganz oder ist nur in untergeordneter Menge vorhanden. Auch von anderen Seiten (HEHNER u. MITCHELL, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 32 und FLEISCHMANN und WARMBOLD, Ztschr. f. Biologie **50**. 375; C. **1907**. II. 1812) ist wahrscheinlich gemacht worden, daß die *Stearinsäure* im Butterfette von untergeordneter, die *Myristinsäure* von großer Bedeutung ist. Das Fehlen der Stearinsäure scheint also für das Butterfett charakteristisch zu sein; es ist dies auch von großem praktischen Werte, nämlich für den Nachweis fremder tierischer Fette. Allerdings bedarf es dazu noch der Ausarbeitung eines Verf. zum raschen u. einwandfreien Nachweise der Stearinsäure, bezgl. deren quantitativer Best. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 453–63. 1/10. [17/8.] Hameln Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

H. Witte, *Sulfithaltige Zuckerwaren.* Vf. weist auf die Möglichkeit eines Sulfitgehaltes von Zuckerwaren hin, die darin besteht, daß die Kochapparate zur Reinigung mit einer wss. Lsg. von SO_2 behandelt werden. Hiergegen ist an sich nichts einzuwenden, nur muß durch gründliches u. sorgfältiges Nachspülen mit reinem W. die vollständige Beseitigung auch der letzten Reste SO_2 gewährleistet sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 463–65. 1/10. [18/8.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

A. Beythien und H. Hempel, *Über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1911.* Ein als „bester Vollmilchersatz" (Kronolinmilch) bezeichnetes Prod. erwies sich als etwas eingedickte Magermilch; ein Milchpulver zeigte folgende Zus. (%): W. 3,92, Trockensubstanz 96,08, Fett 27,33, N-Substanz 24,31, P_2O_5 1,07. Malzextrakte erwiesen sich als normal, ihr Gehalt an Maltose betrug 55—60%. Aleuronatbrot enthielt (%): W. 47,37, N-Substanz 15,90, Fett 0,34, Asche 1,31, Kohlenhydrate 35,08. Zwei diätetische Präparate enthielten:

	Anämin	Arsenämin		Anämin	Arsenämin
D., direkt	1,0227	1,0224	Saccharose	10,10	10,01
D., entgeistet . .	1,0434	1,0427	Eisen	0,202	0,200
Trockensubstanz .	10,76	10,56	Arsen	—	0,007.
Alkohol	13,09	12,71			

Beide enthielten außerdem noch Pepsin und Aromastoffe. Saure Gurken enthielten 14,4 mg Cu in 1 kg Substanz. Sog. „Einfachbier" enthielt (%): Alkohol 1,25—2,26, Extrakt 2,06—4,02, N-Substanz 0,16—0,44, Stammwürze 4,94—7,58, Vergärungsgrad 39,44—61,25. Alkoholarme bierähnliche Getränke enthielten (%): 0,05, 0,18, 0,46 A. Bei Malzbieren bietet die Ableitung der verwandten Menge Malz nach der chemischen Analyse besonders bei Ggw. von Rohrzucker, Schwierigkeiten. Es darf dazu nicht der Gesamtzucker von dem Extraktgehalte abgezogen werden, da diese Biere oft beträchtliche Mengen Maltose, die zum Malze gehören, enthalten; es ist vielmehr aus Polarisation u. Zuckerbest. der Gehalt an Fructose u. Lävulose zu berechnen u. der Überschuß als Maltose in Ansatz zu bringen. — Wesentlich wurde das Amt in Anspruch genommen durch Unters. von W. zum Zwecke der Erstattung von Gutachten über Wasserversorgung, Beseitigung von Abwässern und Verunreinigung von Flußläufen. — Feilhalten von metallischem Na als „Wasserzünder" wurde auf Grund der Giftverordnung beanstandet u. durch Beschlagnahme dieses „Scherzartikels" verhindert. — Haarfärbemittel enthielten

Pb u. Cu in l. Form. — Von 53 Geheimmitteln und Spezialitäten gehörten 12 zu den Blutstockungs-, bzgl. Menstruationsmitteln; die trocknen dieser Mittel bestanden in der Regel aus harmlosen oder abführenden Drogen in Form von Pulver, die fl. in der Regel aus aromatisiertem verd. Spiritus. — Von 33 forensischen Untersuchungsobjekten waren 12 auf Gifte zu untersuchen; nur in einem Falle gelang es, ein akutes Gift, weißen P, nachzuweisen. Frauenmilch enthielt, nach einer Salvarsanbehandlung entnommen, 0,05—0,85 mg As in 100 ccm. — Von 15 dem Handel entnommenen Schmierseifen waren die meisten minderwertig; Proben davon enthielten bei 24,6% Trockensubstanz nur 14,7% Fettsäuren; nur wenige waren frei von Stärkemehl. — Hygienische Handwaschtabletten enthielten neben mechanisch wirkenden Sägespänen etwa 25% Seife und 5% Na-Perborat; sie wurden für an Krankentransporten beteiligte Personen empfohlen. — Ein Leinölfirnis enthielt etwa 15% paraffinartiger Stoffe. (Pharm. Zentralhalle **53**. 361—70. 4/4. 393—400. 11/4. 415—22. 18/4. 449—55. 25/4.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Hermann Wieland, *Beiträge zur Ätiologie der Beri-Beri. I. Analytische Untersuchungen über den Phosphorgehalt von ernährungskranken Tieren.* Die SCHAUMANNsche Hypothese über die *Ätiologie der Beri-Beri* (Beihefte zum Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene Beiheft 8) führt diese Erkrankung auf einen Mangel an gewissen organischen P-Verbb. in der Nahrung zurück. Beststt. des P-Gehaltes ernährungskranker (mit geschältem Reis gefütterter) Mäuse machten diese Annahme unwahrscheinlich. Die bei einigen Tieren sich zeigende P-Abnahme ist eine Folge der Inanition und nicht die primäre Krankheitsursache, zumal andere kranke Tiere P-Werte besitzen, welche den normalen gleichkommen und diese sogar noch übertreffen. Bei den P-Beststt. wurde organischer P getrennt neben dem anorganischen bestimmt. Die Methode beruht darauf, daß bei der Hydrolyse des Tieres mit NH_3 im Einschmelzrohr der organisch gebundene P in W. l. Verbb. (NH_4-Salze der Phosphorsäure, der Glycerinphosphorsäure, der Nucleinsäuren) übergeht, während die Knochenphosphate ungelöst bleiben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 293—306. 29/8.) GUGGENHEIM.

A. Desmoulière, *Das Antigen in der Wassermannschen Reaktion.* Bei den Verss. zur Trennung des Antigens von den antikomplementären Substanzen in dem bei der WASSERMANNschen Rk. gebräuchlichen Antigen — dem Alkoholextrakt aus der heredosyphilitischen Leber — wurde beobachtet, daß dem *Cholesterin* bei der Antigenwrkg. eine erhebliche Rolle zuzuschreiben ist. Es gelang, mit Lsgg. von Cholesterin in physiologischem Serum eine partielle Ablenkung des Komplements zu erzielen. Die Unvollständigkeit der Ablenkung beruht wahrscheinlich auf dem Umstand, daß das Cholesterin sich nicht im gleichen physikalisch-chemischen Zustand, wie in den syphilitischen Leberextrakt befindet. — Extrahiert man getrocknete, mit Ä. erschöpfte Syphilisleber mit absol. A., so hat man im alkoh. Extrakt keine Antigenwrkg. Gibt man Cholesterin zu, so erhält man ein wirksames Antigen, das bisweilen eine deutliche Komplementablenkung zeigt, wenn das übliche WASSERMANNsche Reagens versagt. Offenbar sind die mit A. extrahierbaren Teile der Syphilisleber, speziell organische P-Verbb. und formoltitrierbare N-Substanzen, imstande, das Cholesterin in den erforderlichen physikalisch-chemischen Zustand zu bringen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 592—94. [23/9.*].) GUGGENHEIM.

Agrikulturchemie.

P. de Sornay, *Die Löslichkeit des Mangans der Böden.* (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 671; C. **1910**. I. 1182.) Die Unterss. führen zu der Annahme, daß das Mn im Boden in leicht assimilierbarer Form vorhanden ist, da W. und sehr verd. saure Lsgg. es aufnehmen, und die Pflanzen es assimilieren, wie aus ihren Aschen ersichtlich ist, die davon zuweilen erhebliche Beträge enthalten. Es ist schwer, die Formen anzugeben, unter denen das Mn im Boden vorkommt, da diese sich ändern können, indem das Mn aus dem l. in den unl. Zustand übergeht. Vf. konnte beobachten, daß unter gewissen Bedingungen Mn aus dem Boden leicht von organischen SS. aufgenommen wird. Es ist anzunehmen, daß dem Mn irgend eine physiologische Wrkg. in der Pflanze zukommt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **30**. 96—100. September. Ile-Maurice. Stat. Agronomique.) RÜHLE.

C. Ulpiani, *Über Lateritbildung in Böden des ariden Klimas.* Eine zusammenhängende Schilderung der Möglichkeiten der Lateritbildung in Italien. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. **45**. 629—53. [24/7.*] Vortrag in der Società Chimica di Napoli.) GRIMME.

W. Krüger und **G. Wimmer** unter Mitwirkung von **G. Geisthoff**, **O. Ringleben** und **L. Rosenthal**, *Gefäßversuche über die Wirkung verschiedener Stickstoffdünger bei Zuckerrüben.* (Vgl. WILFARTH [†], ROEMER und WIMMER, S. 1489.) Es sollte die Wrkg. von Kalksalpeter, Stickstoffkalk, Jauche u. Ledermehl im Vergleich zu derjenigen der bis vor kurzem benutzten Düngemittel Chilesalpeter und $(NH_4)_2SO_4$ festgestellt werden. Die Vegetationsverss. wurden je 2 Jahre lang in Sandtorf (Sand + 6% gereinigter Torf) und in Rübenboden durchgeführt. Die Ernte- u. Untersuchungsergebnisse sind in Tabellen niedergelegt. Bei einer Gabe von 2,1 g N für jedes Gefäß u. Sand + Torf als Bodenmaterial war die Wrkg. der 3 verwendeten Salpeter [Kalksalpeter, chemisch rein und technisch (Norgesalpeter) und Natronsalpeter (Chilesalpeter)] annähernd gleich günstig, wie aus dem Ernteergebnisse (Trockensubstanz) und der N-Ausnutzung hervorgeht; auffallend

	Verhältnis der Erntetrockengewichte		N-Ausnutzung	
	Sandtorf	Ackererde	Sandtorf	Ackererde
Kalksalpeter (chemisch rein) . .	105	99	104	122,5
Kalksalpeter (technisch)	109,5	99	105	115
Natronsalpeter	100	100	100	100
Schwefelsaures Ammonium . . .	67,5	99,5	70	97
Stickstoffkalk	13,5	96	10,5	84,5
Jauche	61	104	60	115,5
Ledermehl	0,7	80	0,5	30,5

gering ist die Wrkg des Kalkstickstoffs und des Ledermehls, und auch die des $(NH_4)_2SO_4$ und der Jauche läßt teils zu wünschen übrig. Auch eine Impfung mit Bodenaufguß ändert hieran nichts. Ein steriler Boden wie der vorliegende ist somit für die Anwendung dieser Düngemittel bei Rüben wenig geeignet. Bei Gaben von 0,7 g N für jedes Gefäß und Naturboden war die Wrkg. derselben Düngemittel, die Ernte an Trockensubstanz als Maßstab genommen, derart, daß

die Salpeterarten wiederum annähernd gleichwertig waren, daß aber auch $(NH_4)_2SO_4$ und Stickstoffkalk in natürlichem Boden besser wirken als in Sandtorf, wohl als Folge der Tätigkeit der Mikroorganismen des Bodens. Ganz besonders günstig ist die Wrkg. der Jauche, während das Ledermehl zwar etwas besser, aber doch bei weitem nicht befriedigend wirkt. Im Mittel der zweijährigen Verss., die Wrkg. des Na-Salpeters = 100 gesetzt, wurden die in obiger Tabelle enthaltenen Werte gefunden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1912.** 1171—92. Oktober. Bernburg. Herzogl. Anhalt. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Lehmann, *Einfluß von Wirbelbewegung auf die Struktur flüssiger Krystalle.* Fl. Krystalle in dünner Schicht zwischen Flächen von übereinstimmender Struktur (Spalt eines Glimmerblättchens oder Glasplatten mit dünner, krystallinischer Haut desselben Stoffes) behalten ihre Struktur, auch wenn heftige Strömungen in ihnen stattfinden. Vf. studierte die einschlägigen Beobachtungen und kommt zu dem Schluß, daß, abgesehen von der Oberfläche, wo die Molekularstruktur Anisotropie der Reibung bedingt, bei wenig zähen, krystallinischen Fll. die hydrodynamischen Stromlinien denen gewöhnlicher amorpher Fll. gleichen. Die molekulare Struktur bleibt bei der Strömung unverändert, wenn die Orientierung der Moleküle durch angrenzende feste Körper oder feste Magnetfelder aufrecht erhalten wird. Richtet sie sich aber nach Symmetrie- und Konvergenzachsen, sowie Zwillingsebenen, so ändert sie sich insoweit, als diese selbst durch die Strömung mitgeführt werden. Bei unzureichender orientierender Kraft tritt wie bei zäheren Stoffen erzwungene Homöotropie ein. (Ann. der Physik [4] **39.** 80—110. 5/9.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die kontinuierliche Änderung der physikalischen Eigenschaften der Berylle von Madagaskar mit Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung.* Vf. tritt den Behauptungen von DUPARC, SABOT u. WUNDER (Bull. Soc. franç. Minéral. **34.** 131; C. **1911.** II. 1264) entgegen und zeigt, daß sich die Berylle von Madagaskar nach der D. in einer fortlaufenden Reihe ordnen lassen (D. 2,707 — D. 2,910), und daß am nämlichen Orte die Größe der Änderung von D. sehr verschieden ist, sogar an einem u. demselben Krystall sind bisweilen verschiedene Teile von verschiedener D. Die Farbe ist nicht notwendigerweise an eine bestimmte Zus. gebunden. Die schwersten Typen (D. 2,775) sind bisher nur in Pegmatiten mit Lithionmineralien gefunden worden. Die leichteren Berylle, aber auch solche mit mittlerer D. kommen hauptsächlich in Muscovitpegmatiten vor. Man kann also nicht zwei streng gesonderte Typen von Beryllen aufstellen, vielmehr existiert eine kontinuierliche Reihenfolge. (Bull. Soc. franç. Minéral. **35.** 200—8. Juni.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Mineralien des Pegmatits von Ampangabé und seiner Umgebung (Madagaskar) und ein neues Mineral (Ampangabeit).* In dem Pegmatit von Ampangabé bei Miandrarivo sind Mikroklin u. Quarz schriftgranitisch miteinander verwachsen. Außerdem treten darin noch sehr häufig Muscovit, spärlich Biotit, ferner Almandin, schwarzer Turmalin u. Beryll auf, denen sich in geringen Mengen Monazit, Columbit, Strüverit, Zirkon u. der neue *Ampangabeit* anschließen. Letztere werden ausführlich krystallographisch u. chemisch besprochen. Der *Columbit* (1.), *Strüverit* (2.) und Ampangabeit (3.) wurden von PISANI analysiert. Der Strüverit steht in der Mitte zwischen dem typischen Strüverit, dem Rutil und dem Nigrin. Der radioaktive Ampangabeit hat Härte 4, D. 3,97—4,29, bildet augenscheinlich rhombische Säulen, besitzt rotbraune Farbe, muscheligen Bruch und sehr lebhaften

Fettglanz. Am nächsten scheint er dem Annerödit zu stehen. — Von einigen anderen Mineralvorkommnissen ist noch ein grüner Beryll erwähnenswert, der aus dem Westen von Miandrarivo stammt und von außerordentlich frischen *Monazit*-partikelchen begleitet ist. Letztere haben nach PISANI Zus. 4.

	TiO_2	SnO_2	FeO	MnO	CaO	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Al_2O_3
1.	—	0,40	15,00	7,30	—	64,60	12,60	—
2.	71,15	0,50	15,84	—	—	—	10,14	1,80
3.	4,90	—	—	—	1,50	34,80	8,90	2,10
4.	—	—	—	—	—	—	—	0,21

	Fe_2O_3	$(Y,Er)_2O_3$	$(Ce,La,Di)_2O_3$	Ce_2O_3	UO_2	ThO_2	P_2O_5	Glühverl.
3.	8,60	4,00	0,60	—	19,40	2,50	—	12,40
4.	0,42	2,93	27,90	31,85	—	9,15	27,45	0,74

(Bull. Soc. franç. Minéral **35**. 180—99. Juni.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Ein neues Mineral (Manandonit) aus den Pegmatiten von Madagaskar.* Das neue Mineral bildet entweder Aggregate weißer Lamellen oder warzenförmige Krusten von hexagonalen Blättchen auf Quarz. Es ist glimmerartig spaltbar, optisch-positiv und hat nach PISANI die untenstehende Zus., aus der die Formel $Si_6O_{53}B_4Al_{14}Li_4H_{24}$ folgt. Das W. entweicht erst bei mehr als 120°.

SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Li_2O	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
25,20	47,02	9,25	3,97	0,20	0,48	14,10	100,22

(Bull. Soc. franç. Minéral. **35**. 223—26. Juni.) ETZOLD.

R. Tronquoy, *Ursprung des Myrmekits.* Vf. stellt zunächst die verschiedenen Ansichten über die Entstehung des Myrmekits und die beobachteten Arten seines Auftretens zusammen u. zieht daraus den Schluß, daß man mit BECKE die B. des Myrmekits für jünger als die Krystallisierung des Mikroklins, aber für älter als die durch atmosphärische Verwitterung in diesem Feldspat hervorgebrachten Mineralien zu betrachten habe. Sodann setzt Vf. seine eigenen Beobachtungen auseinander und gelangt zu dem Resultat, daß die B. des Myrmekits eine sekundäre Erscheinung ist, deren Ursache in der Tiefe gesucht werden muß (Pneumatolyse). Dynamische Vorgänge können die B. des Myrmekits nicht bewirken, sondern nur erleichtern. (Bull. Soc. franç. Minéral. **35**. 214—23. Juni.) ETZOLD.

G. Friedel, *Der Reichtum an Anatas in chloritisierten Graniten und krystallinen Schiefern.* In dynamometamorphen Graniten, Gneisen und Glimmerschiefern wird der dunkle Glimmer in Chlorit umgewandelt. Dabei scheidet sich die TiO_2 des Glimmers aus, und zwar in den angeführten Vorkommnissen größtenteils als Anatas, seltener als Rutil und Brookit. Nach seiner Isolierung war der Anatas durch HF optisch sicher festzustellen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **35**. 212—14. Juni.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Verkieselung von Pflanzen durch heiße Quellen (Mont Dore, Madagaskar).* Die verkieselten Pflanzen zeigen u. Mk. noch die feinste Struktur. In k. HF konnte der Opal weggelöst werden. Die zurückbleibende pflanzliche Substanz brannte dann nach dem Trocknen wie frisches Holz unter Entw. saurer Dämpfe. Die Verkieselung der Pflanzen besteht also nicht in einer Ersetzung der Pflanzenteile durch SiO_2, sondern in einer Art Inkrustation, durch welche die organische Materie für vielleicht sehr lange Zeit konserviert bleibt. Wird die organische Substanz später oxydiert, so können sich an ihre Stelle Metalloxyde

oder neue Kieselsäure setzen, so daß auch dann noch unter Umständen die pflanzliche Struktur sehr zierlich bewahrt bleibt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **35**. 208—11. Juni.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Daniel Berthelot und **Henry Gaudechon**, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf die gasförmigen Kohlenwasserstoffe.* Im Anschluß an die Publikation von M. LANDAU (S. 1059) weisen die Vff. darauf hin, daß sie bereits früher (Rev. générale des sciences **1911**. 330) die Einw. der ultravioletten Strahlen nicht nur auf ungesättigte, sondern auch auf gesättigte KW-stoffe studiert und hierbei folgendes gefunden hätten. Über das Verhalten von Acetylen und Äthylen ist bereits a. a. O. (C. **1910**. II. 63) berichtet worden. Reines *Methan* ist den ultravioletten Strahlen gegenüber beständig; in Ggw. von O erfolgt aber auch hier eine weitgehende Kondensation unter Verlust von H, CO_2 und W. und B. von Paraffinen, welche durch H_2SO_4 und HNO_3 nicht angegriffen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 521—22. [9/9.*].) DÜSTERBEHN.

J. Tillmans und **O. Heublein**, *Über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Titration mit Alkalien und Phenolphthalein.* Zu der Kritik NOLLs (S. 60) ihrer Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **20**. 617; C. **1911**. I. 346) bemerken Vff. unter Hinweis auf ihre spätere Arbeit (Ztschr. f. angew. Chemie **24**. 874; C. **1911**. I. 1882), daß sie das Phenolphthalein in Mengen, die auch NOLL (l. c.) für brauchbar erklärt, verwendet haben, ohne dies in ihrer erstgenannten Arbeit ausdrücklich anzugeben (0,28 ccm einer Phenolphthaleinlsg. 1 : 1000 auf 200 ccm Titrierflüssigkeit). Im übrigen pflichten Vff. der NOLLschen Arbeit bei, deren Hauptbefunde sind: 1. Dicarbonatlsgg. geben mit viel Phenolphthalein Rotfärbung, mit sehr wenig keine Färbung und zeigen sauren Charakter. 2. Die Mengen der S., die man zufügen muß, um die durch viel Phenolphthalein rot gefärbten Dicarbonatlsgg. zu entfärben, und der Lauge, die man zu Dicarbonatlsgg. mit wenig Phenolphthalein zufügen muß, bis Rotfärbung auftritt, wachsen mit der Dicarbonatkonzentration. Vff. geben eine Erklärung dieser Befunde auf Grund der THIELschen Indicatorentheorie (Der Stand der Indicatorenfrage, AHRENS-HERZsche Sammlung, ENCKE, Stuttgart, 16. Jahrgang, Heft 8—10), nach der die Farbänderung eines Indicators mit einer chemischen Umänderung seines Moleküls verbunden ist; für die Stärke der Färbung sind die Gleichgewichte zwischen der Chromoform und der Leukoform des Indicators maßgebend. Auf Grund der angestellten theoretischen Erörterungen und von Verss. ergibt sich, daß von einer etwa $^1/_{100}$-n. Dicarbonatlsg. an abwärts in Dicarbonatlsgg. eine genügend genaue Best. der CO_2 möglich ist. Bei erdalkalischen Dicarbonaten muß stets eine gewisse Menge freier CO_2 im W. gleichzeitig zugegen sein, um das Dicarbonat als solches in Lsg. zu halten. In einer anderen Arbeit (S. 1395) haben Vff. die zu jedem Gehalte an gebundener CO_2 in diesem Sinne nötige freie CO_2 ermittelt. Erdalkalische Dicarbonatlsgg., die keine freie CO_2 enthalten, sind übersättigte Lsgg. und als solche sehr leicht zersetzlich in unl. Carbonat und CO_2. Die mit Alkalien fertig titrierten, natürlichen Wässer sind sämtlich in diesem Sinne übersättigte Lsgg.; erreicht ihre Härte indes keine zu große Höhe, so sind sie genügend lange Zeit beständig. Bei Carbonathärten über 15—20° tritt dagegen oft schon während des Titrierens Abscheidung unl. Carbonats ein, so daß solche Wässer nicht unverdünnt titriert werden können. Vff. zeigen weiter, daß man, wenn man eine bestimmte Carbonathärte vor der Titration nicht überschreitet, bei allen CO_2-Gehalten bis über 100 mg im Liter mit Alkalien u. Phenolphthalein

den richtigen Wert titrieren kann. Das Titrieren muß im geschlossenen Kölbchen (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **20.** 617; C. **1911.** I. 346) mit möglichst wenig Luftraum erfolgen; das zu untersuchende W. ist durch Abhebern in die Kölbchen überzuführen. Es ist gleichgültig, ob mit NaOH, Na_2CO_3-Lsg. oder Kalkwasser titriert wird. Auf 200 ccm muß 1 ccm Phenolphthaleinlsg. von 0,35 g in 1 Liter A. (95%) genommen werden. Enthält das W. mehr als 10° Carbonathärte, so muß mit neutralisiertem, destilliertem W. verd. werden.

Das bei Nachprüfung der NOLLschen Befunde (l. c.) ausgearbeitete Verf. wird wie folgt ausgeführt: Zweckmäßig werden die Beststs. am Orte der Entnahme ausgeführt. Zunächst wird die Härte bestimmt durch Titration des W. mit $^1/_{10}$-n. HCl (Methylorange als Indicator, 2 Tropfen einer Lsg. 1 : 1000); werden davon für 200 ccm W. nicht viel über 7—7,5 ccm gebraucht, entsprechend 10—10,5° deutscher Härte, so kann die CO_2 im unverdünnten W. titriert werden. Zu dem Zwecke läßt man das W. mittels eines Schlauches langsam und stetig in das von den Vff. empfohlene 200 ccm Kölbchen (l. c.) bis zur Marke aufsteigen, fügt 1 ccm der Phenolphthaleinlsg. hinzu und titriert mit Kalkwasser, $^1/_{20}$-n. NaOH oder $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3-Lsg., nach jedem Zusatz ist das Kölbchen zu schließen u. umzuschütteln. Hat das W. bis 20° Carbonathärte, so werden vor dem Einfüllen des zu prüfenden W. 100 ccm, bei mehr als 20° Carbonathärte 150 ccm neutralisiertes, destilliertes W. in das Titrierkölbchen gegeben. Wegen aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24.** 429—49. 1/10. [13/8.] Frankfurt a. M. Chem.-hyg. Abt. [Abt.-Vorst.: J. TILLMANS] d. Städt. Hyg. Inst. [Direktor: M. NEISSER].) RÜHLE.

H. Cormimboeuf, *Nachweis von Chloriden in Gegenwart von Alkalisulfocyaniden.* Das Verf. beruht auf der Fällung des Sulfocyanids durch ein Kupfersalz in Ggw. eines Reduktionsmittels im Überschuß bei Abwesenheit freier Mineralsäuren. Verwendet werden 2 Lsgg. Lsg. A enthält je 200 g krystallisiertes Kupfersulfat und Ferrosulfat, Lsg. B 250 g krystallisiertes Natriumacetat im Liter. Die Salze müssen absolut chloridfrei sein. Man löst 1,5 g des betreffenden Sulfocyanids in 20—25 ccm W., setzt 30 ccm der Lsg B. und 30 ccm der Lsg. A hinzu, filtriert und prüft das Filtrat durch $AgNO_3$ in Ggw. von HNO_3 auf Chlorid. (Ann. Chim. analyt. appl. **17.** 329—30. 15/9. Lab. d. Firma POULENC FRÈRES.) DÜSTERBEHN.

M. Wunder und **V. Thuringer,** *Einwirkung des Dimethylglyoxims auf Platin* (vgl. S. 550). Vff. berichten über eine Reihe vergeblicher Verss. zur quantitativen Fällung des Pt mittels Dimethylglyoxim. (Ann. Chim. analyt. appl. **17.** 328—29. 15/9. Genf. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Stiepel, *Über den Nachweis von Tran in Ölen und Fetten.* Gegenüber der von MARCUSSON und HUBER angegebenen Methode zum Nachweis von Tran in anderen Fetten und Ölen (Seifensieder-Ztg. **38.** 249; C. **1911.** I. 1448) weist Vf. darauf hin, daß nach seinen Verss. beim Leinöl und beim Tran durch einen Erhitzungsprozeß die Hexabromidzahl ganz erheblich und die Octobromidzahl auf Null reduziert werden kann. Gleichzeitig findet eine Abnahme der Jodzahl statt, die bei manchen Tranen wesentlich unter 100 fallen kann u. selbst in der inneren Jodzahl diesen Wert kaum überschreitet. Aus dem Versagen der Octobromidprobe kann daher nicht ohne weiteres darauf geschlossen werden, daß das Untersuchungsobjekt nicht ein Tranprod. ist; denn diese gibt nur einwandfreie Aufschlüsse, wenn Tran in natura vorliegt, aber nicht, wenn dieser technischen Manipulationen unterworfen ist. Ebenso sind auch die aus der Jodzahl zu schließenden Folgerungen nicht immer richtig in bezug auf die Natur des Fettes oder Öles. Das neue Prod.

Neutraline, das von vielen Analytikern eigenartigerweise als Pferdefett oder als Gemisch dieses mit Klauenölen bestimmt wurde, ist nach Vf. nichts anderes als ein geruchlos gemachtes Tranprod. (Seifensieder-Ztg. **39.** 953—54. 4/9. [30/7.] Berlin.) ROTH-Cöthen.

G. Baumert, *Polarimetrische Bestimmung der Bananenstärke.* Zur Ergänzung der Arbeit von KÖNIG, GREIFENHAGEN und SCHOLL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **22.** 705; Biochem. Ztschr. **35.** 194; C. **1911.** II. 1270) hat Vf. *Bananenstärke* polarimetrisch nach den Verff. von LINTNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16.** 509; C. **1909.** I. 48) und EWERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15.** 8; C. **1909.** I. 691) untersucht. Die Größe des molekularen Drehungswinkels $[\alpha]_D$ wurde gefunden nach LINTNER zu 209,8°, nach EWERS zu 196,4°. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24.** 449—52. 1/10. [13/8.] Halle a. S. Univ.-Lab. für Nahrungsmittelchemie.) RÜHLE.

Carl Neuberg und **Omer Schewket**, *Polarimetrische Bestimmung des Glucosamingehalts von Ovomucoid und Pseudomucin.* Das von C. NEUBERG u. M. ISHIDA (Biochem. Ztschr. **37.** 142; C. **1912.** I. 378) ausgearbeitete Verf. zur polarimetrischen Best. von Zuckerarten neben beliebigen Eiweißspaltungsprod. wird auf die Best. des d-Glucosamins angewandt. In der Hydrolyseflüssigkeit von Ovomucoid bzw. Pseudomucin werden die N-haltigen Spaltprodd. in der bekannten Weise durch Mecuriacetat und Phosphorwolframsäure ausgefällt und im Filtrat der Glucosamingehalt polarimetrisch ermittelt. Gefunden: Im Ovomucoid in 3 Vers. 24, 24, 20%; im Pseudomucin in 2 Verss. je 36,6%. (Biochem. Ztschr. **44.** 491—94. 20/9. Berlin. Chem. Abt. tierphysiol. Inst. landwirtsch. Hochschule. RIESSER.

Lucien Robin, *Über die von Marion vorgeschlagene Modifikation der Methode Robin zur Analyse von Butter.* Vf. hält die von MARION (S. 757) gemachten Vorschläge für brauchbar, wenn er sich auch nicht von der Notwendigkeit derselben überzeugen läßt. (Ann. Chim. analyt. appl. **17.** 330—32. 15/9. Paris. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Technische Chemie.

Félix Robin, *Krystallisation der kalt gehämmerten Metalle durch Ausglühen.* Wird ein durch Kalthämmern gehärtetes Metall ausgeglüht, so hängt die Größe der sich bildenden Krystallkörner von der Temp. und der Dauer des Ausglühens ab. Nach den Beobachtungen des Vfs. nimmt die Größe der Krystallkörner bei gleicher Erhitzungsdauer mit der Temp. nicht regelmäßig zu. Die an einer Reihe von Metallen und Metallegierungen ausgeführten Verss. ergaben, daß die größten Krystallkörner nicht immer bei der höchsten Temp. erhalten werden u. umgekehrt. Die Verunreinigungen der Metalle spielen hierbei eine wesentliche Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155.** 585—87. [23/9.*].) DÜSTERBEHN.

A. Reychler, *Beiträge zum Studium der Seifen. I. Die Krystallisation der sauren Natriumpalmitate.* Hierüber ist schon früher (S. 492) berichtet worden.

II. Die Mutterlaugen der sauren Palmitate. F. KRAFFT und seine Mitarbeiter hatten früher gefunden, daß beim Auskrystallisieren der sauren Palmitate in der Mutterlauge nur eine unmerkliche Spur Fettsäure zurückbleibt. Über die Verteilung des Alkalis zwischen der ausgeschiedenen Seife und der Mutterlauge war nichts bekannt. Auf Grund der KRAFFTschen Verss. wird aus der Zus. der aus-

geschiedenen Seifen und dem Volumen der Mutterlauge der Gehalt der Mutterlauge an Alkali berechnet. Es ergab sich bei den Na-Palmitaten, daß die Konz. an Natronlauge zuerst mit der ursprünglichen Seifenkonz. der Lsg. abnimmt, dann aber bald bei einem Werte in der Nähe von 0,002 Millimole pro ccm konstant wird. Demnach haben die verd. Mutterlaugen stets dieselbe Zus., wie auch schon früher festgestellt wurde. Eine Unters. an zwei Natriumpalmitaten ergab, daß die Konz. der Mutterlauge der auskrystallisierten Seifen an Fettsäure nicht zu vernächlässigen ist, sondern sich um 0,00035 g Millimol pro ccm bewegt, daß aber andererseits der Natrongehalt mit steigender Verdünnung bald konstant wird, daß also die Mutterlaugen wirklich bald konstante Zus. aufweisen.

III. Extraktion von Natriumpalmitat- und -oleatlösungen mittels Toluol. Die Lsgg. wurden oberhalb ihrer Krystallisationstemp. mit Toluol behandelt, da die Extraktion in der Kälte nur unvollständig war und zu schwierig zu behandelnden Emulsionen führte. Es ergab sich, daß um so weniger Fettsäure extrahiert wird, je konzentrierter die Lsg. an Alkali ist. Aus *Leitfähigkeitsmessungen an Natriumoleatlsgg.* wird gefolgert, daß das Gleichgewicht mehr oder weniger hydrolytischer Natur ist, und daß das gelöste Oleat plurimolekulare Gruppen bildet, deren Ionenbeweglichkeit erschwert ist.

IV. Der Mechanismus der Entfettung. Wenn Fett mit einer Natriumoleatlsg. behandelt wird, so wirkt es wie vorhin das Toluol und nimmt Fettsäure auf. Dadurch wird es aber in den Stand gesetzt, in der alkalischen Lsg. eine Emulsion zu bilden. Daher besteht die Entfernung des Fettes nicht in einer Verseifung des Fettes oder fettigen Schmutzes, sondern einfach in einer Emulsionsbildung. (Orig. Communications des achten internationalen Kongresses für angewandte Chemie, 22. 221—32. St. Nikolas, Belgien. Sep. v. Vf.) MEYER.

Josef Suck, *Über einige Fettsäuredestillate.* Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte:

Art	Farbe	SZ.	VZ.	EZ.	Jodzahl	Titerfest	Mittleres Mol.-Gew.	Bemerkungen
Knochenfettdestillat	gelblich	210,2	211,6	1,4	43,7	40,4	266,1	Durchschnittsmuster
Knochenfettvorlauf[1])	weiß	220,0	220,0	0,0	41,7	40,3	255,3	Amorph
Knochenfettmittellauf	gelblich	211,4	211,4	0,0	52,3	41,0	265,6	Krystall.
Knochenfettnachlauf[2])	gelb	197,5	198,0	0,5	59,2	41,9	284,3	Amorph
Palmöldestillat . .	weiß	215,6	216,3	0,7	36,6	46,4	259,6[3])	Hart, krystall.
Waltrandestillat . .	hellgelb	201,6	207,1	5,5	70,7	33	271,3	—

[1]) Bei 250° destillierte M., besteht hauptsächlich aus Palmitin- und Ölsäure. — [2]) Bei 285° destillierte M., Mischung aus Stearin- und Ölsäure. — [3]) Mittleres Mol.-Gew. von Palmitinsäure 256,0, Ölsäure 282,0 und Stearinsäure 284,0.

Während der autoklavierte Waltran die Jodzahl 112,0 aufwies, besaß das Destillat aus rohem unraffinierten Waltran nur eine solche von 70,7. Es zeigte stärkere LIEBERMANN-STORCHsche und Chlf.-Rkk. als das Neutralfett. Diese Rkk. können bei den Trandestillaten nur durch Cholesterin verursacht sein. Auch bei anderen Trandestillaten konnte Vf. entgegen LEWKOWITSCH u. anderen Autoren das Eintreten dieser Rkk. beobachten. (Seifensieder-Ztg. 39. 982. 11/9. Prag.) ROTH-Cöthen.

P. Bruno Guggiari, *Über die Metallsalzfällungen hydroxylhaltiger Farbstoffe.* Für das Studium des Färbevorgangs zwischen hydroxylhaltigen Farbstoffen und den sogenannten SCHEURERschen Beizen erwies es sich als notwendig, vorher das Verh. dieser Farbstoffe gegen die den SCHEURERschen Beizen zugrunde liegenden Metalloxyde außerhalb der Faser zu unters. Zur Darst. der in Betracht kommenden Fällungen (der Ausdruck „Farblacke" für diese Fällungen wird, nachdem er in den letzten Jahren für die heterogensten Dinge angewandt worden ist, am besten fallen gelassen) wird der Farbstoff in so viel 70—80%ig. A. gelöst, daß sich bei 50—60° noch nichts ausscheidet, je nach Bedarf etwas Essigsäure zugesetzt, dann die stark verd., wss. alkoh. Lsg. der betr. Metallsalze (meist Acetate oder Formiate) eingetragen, geschüttelt u. $^1/_2$—1 Stde. stehen gelassen. Die angewandten Mengen der Metallsalze waren um 50—100° größer, als zur B. eines normalen Salzes mit dem Farbstoff erforderlich. Die Reinigung der durchweg sehr feinflockigen Ndd. erfolgte zumeist mit w., 70—80%ig. A., dann mit W. von 50—60°, absol. A. und Ä., schließlich noch durch Extraktion des noch vorhandenen freien Farbstoffs im Soxhlet mit Ä.

Die Zus. der erhaltenen Ndd. entspricht den Formeln in der folgenden Zusammenstellung. Metallsalzfällungen mit größeren Abweichungen von der normalen Zus., die vielleicht als s. oder bas. Salze, vielleicht aber auch als die normalen Verbb. mit größeren Mengen hartnäckig zurückgehaltenen hygroskopischen Wassers oder Fällungsmittels anzusehen sind, sind mit * bezeichnet. — *Alizarinfällungen*: $Co(Mn, Pb, Zn)\cdot C_{14}H_6O_4$; $Ne_2(La_2, Ce_2)\cdot[C_{14}H_6O_4]_3$; $Tl\cdot C_{14}H_7O_4$; $2[Y_2(C_{14}H_6O_4)_3]\cdot[Y(C_2H_3O_2)_3]?$*; $5Cd\cdot C_{14}H_6O_4 + Cd(C_2H_3O_2)_2?$*; $10Cd\cdot C_{14}H_6O_4 + Cd(OH)_2?$*; $3[Cu\cdot C_{14}H_6O_4]\cdot[Cu(OH)_2]?$*; $2[Cu\cdot C_{14}H_6O_4]\cdot[Cu(C_2H_3O_2)_2]?$*. — *β-Nitroalizarin*: $Mn\cdot C_{14}H_5O_6N$; $Pb\cdot C_{14}H_5O_6N$; $Ce_2\cdot(C_{14}H_5O_6N)_3$; $Tl\cdot C_{14}H_7O_6N$; $2[Y_2(C_{14}H_5O_6N_3)]\cdot[Y(C_2H_3O_2)_3]?$*. — *Chinizarin*: $Co\cdot C_{14}H_6O_4$; $Cu\cdot C_{14}H_6O_4$; $UO_2\cdot C_{14}H_6O_4$; $[Ce_2(C_{14}H_6O_4)_3]\cdot[C_{14}H_8O_4]?$*; $[La_2(C_{14}H_6O_4)_3]\cdot(C_{14}H_8O_4)?$*; $2[Y_2(C_{14}H_6O_4)_3]\cdot[Y(C_2H_3O_2)_3]?$*. — *Naphthazarin*: $Ce_2(C_{10}H_4O_4)_3$; $La_2(C_{10}H_4O_4)_3$; $Cu\cdot C_{10}H_4O_4$; $Co\cdot C_{10}H_{10}O_4 + 2H_2O$*. — *Carminsäure*: $La\cdot C_{22}H_{10}O_{13}$; $Ce\cdot C_{22}H_{19}O_{13}$; $Tl_2\cdot C_{22}H_{20}O_{13}$. — *Anthragallol*: $Pb\cdot C_{14}H_6O_5$; $Tl\cdot C_{14}H_7O_5$; $Ne\cdot C_{14}H_5O_5 +$ ca. $2H_2O$*; $La\cdot C_{14}H_5O_5 +$ ca. $2H_2O$*; $Ce\cdot C_{14}H_5O_5 +$ ca. $2H_2O$*; $Co_3[C_{14}H_5O_5]_2 +$ ca. $3H_2O$*.

Die analytischen Daten zeigen, daß ein Streben nach B. der normalen Salze, d. h. derjenigen, die durch vollständiges Absättigen der s. Gruppen des Farbstoffs durch die basischen des Metallhydroxyds entstehen, vorhanden ist. Man hat es in diesen Fällungen offenbar mit Verbb. von stöchiometrischen Verhältnissen als Grundlage zu tun, die aber bisweilen von anhaftenden geringen Beimischungen nicht vollständig zu befreien sind. — Die mit Chinizarin dargest. Fällungen sind trotz der Verschiedenheit der Stellung der Hydroxyde denen des isomeren Alizarins ähnlich und mit ihnen gleich zusammengesetzt, unterscheiden sich aber von diesen durch große hydrolytische Empfindlichkeit selbst gegenüber schwachen SS.; bei wenigen Tropfen überschüssiger Essigsäure treten sie bei Fällungen meist schon nicht mehr ein. Dies Verh. stimmt zu dem Hinweis LIEBERMANNS auf die große Beständigkeit der Salze und der Färbungen der o-Dioxyfarbstoffe gegenüber anderen Hydroxylstellungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2442—47. 28/9. [1/8.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Hans Strecker, *Zur Stagmatypie.* Im Gegensatz zu den wiederholten Behauptungen EDERS (S. 391) sucht Vf. nachzuweisen, daß sein Verfahren der Stagmatypie prinzipiell von der Spitzertypie verschieden ist. Der Hauptunterschied beider Verff. beruht darauf, daß SPITZER eine kornlose Schicht herzustellen sucht, während das Wesen des neuen Verf. gerade in der Kornbildung besteht. (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 822. 15/9.) SACKUR.

Patente.

Kl. 12d. Nr. 252791 vom 5/10. 1911. [26/10. 1912].

Gustav Platz, Charlottenburg-Westend, *Filtrierverfahren zur Gewinnung von Paraffin.* Während der Filtrierung wird der aus den Rückständen sich bildende Kuchen dauernd oder zeitweise von einem Streicher bestrichen, der die sich im Kuchen bildenden, eine ordnungsmäßige Filtrierung hindernden Risse zuschmiert; nach der Filtrierung wird der Kuchen durch Heißluft oder Dampf zum Schmelzen gebracht, das Schmelzgut durch ein oder mehrere Ventile in der Filterschicht aus dem Behälter abgelassen und schließlich die Filterschicht durch unterhalb und oberhalb eingeführte Lösungsmittel gereinigt und gekühlt.

Kl. 12f. Nr. 253079 vom 24/1. 1912. [30/10. 1912].

Ernst August Krüger, Seehausen, Altmark, *Verfahren zur Herstellung von Gefäßen und Formstücken aus Wolfram oder anderen schwer schmelzbaren Metallen*, dadurch gekennzeichnet, daß man um geeignete Einlagestücke von der gewünschten Form Wolframpulver oder andere pulverige, schwer schmelzbare Metalle herumpreßt und die Gegenstände hierauf einem Brenn- und Sinterungsprozeß unterwirft. Als Einlagen eignen sich vornehmlich Eisen, Nickel, Stahl, Schamotte, Asbest oder ähnliche preß-, stanz-, zieh- und drückbare Materialien, welchen ein entsprechend hoher F. eigen ist.

Kl. 12k. Nr. 252997 vom 1/5. 1912. [29/10. 1912].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Benutzung eines Katalysators.* Die Verwendung des Rutheniums als Katalysator, zumal in Form der Salze seiner höheren Oxydationsstufen, ergibt bei 450° und unter einem Druck von 80 Atm. ein Gasgemisch mit 11—12 Vol.-% *Ammoniak.*

Kl. 12l. Nr. 252954 vom 19/12. 1909. [30/10. 1912].

Charles Glaser und **Georg Jacob Muller**, Baltimore, V. St. A., *Verfahren zur Reinigung von Salzsole*, welche außer Chlornatrium noch Calcium und Magnesium als Chloride oder Sulfate enthält, u. zur Gewinnung dieser Beimengungen als möglichst reine Nebenprodd., gekennzeichnet durch die Ausfällung zuerst des Calciums als Carbonat mit Soda in einer nur zu dieser Fällung ausreichenden Menge, u. durch die darauffolgende Ausfällung des Magnesiums als Carbonat oder Hydroxyd durch Soda, event. mit Zusatz von Ätznatron oder durch Ätznatron.

Kl. 12o. Nr. 252706 vom 30/9. 1905. [26/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung hydratisierter Celluloseester*, dadurch gekennzeichnet, daß man die in bekannter Weise aus nicht hydratisierter Cellulose gewonnenen *Celluloseester* einbasischer Fettsäuren so lange mit hydrolytisch wirkenden Mitteln behandelt, bis eine Probe des Prod. in Aceton l. ist. In der Patentschrift ist die Veränderung von *Celluloseacetat* durch Zusatz von Wasser, bezw. verdünnter Schwefelsäure zu der mit Ligroin, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure aus Cellulose hergestellten Lsg. beschrieben.

Kl. 12o. Nr. 252758 vom 29/8. 1911. [28/10. 1912].

Chemische Fabrik Rudolf Scheuble und Dr. A. Hochstetter, Tribuswinkel b. Baden, N.-Österreich, *Verfahren zur Herstellung von Kohlensäureestern*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Glycerin* unter Erhitzen mit Kohlensäureestern, wie z. B. Äthylcarbonat, Phenylcarbonat, umsetzt oder Phosgen auf Glycerin in Ggw. von salzsäurebindenden Mitteln, wie Pyridin, Chinolin, Triäthylamin, einwirken läßt. Zur Darst. des vollständig veresterten Glycerincarbonats eignet sich am besten der Umsatz von Glycerin mit anderen Kohlensäureestern, z. B. mit Phenylcarbonat. Da das Glycerin mit diesen Estern auch in der Wärme nicht mischbar ist, muß die Rk. unter Rühren vorgenommen werden, oder man setzt ein indifferentes, hochsiedendes Lösungsmittel hinzu, welches Glycerin und Kohlensäureester zu einer homogenen Lsg. vereinigt, z. B. Chinolin. Man erhitzt nur so hoch als nötig, um die Rk. in einigen Stunden zu Ende zu führen, u. destilliert den abgespaltenen A. bezw. das Phenol entweder kontinuierlich oder erst nach erfolgter Umsetzung auf einmal im Vakuum ab. Der gesättigte Kohlensäureglycerinester (*Glycerincarbonat*), $C_9H_{10}O_9$, ist eine feste krystallinische Substanz, F. 148°, unl. in Ä., Bzl., Bzn. u. dgl., wl. in A., leichter in Aceton und h. W., sll. in h. Eg., Pyridin, Chinolin, Triacetin, aus welchen Lösungsmitteln er sich umkrystallisieren läßt. Er wird leicht von h. W., noch leichter von wss. Alkalien und SS. in der Hitze verseift, wobei vollständige Lsg. eintritt. Auch bei Erhitzen über dem F. zeigt er langsame Zers. *Glycerincarbonat* wird auch bei der innerlichen und äußerlichen Anwendung im menschlichen Körper verseift und resorbiert, und ist vollkommen ungiftig. Es ist daher als vollkommen resorbierbares und indifferentes Vehikel für Streupulver, Pillen, Tabletten, als Puder u. dgl. verwendbar. Ferner kann das Glycerincarbonat auch als oxydierbarer Bestandteil von Sprengstoffmischungen dienen, wofür es sich einerseits wegen seiner Beständigkeit, andererseits wegen der großen Gasmenge, die es bei der Oxydation mit einem relativ kleinen Sauerstoffquantum liefert, eignet.

Kl. 12o. Nr. 252759 vom 25/6. 1911. [26/10. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur elektrolytischen Behandlung organischer Körper*. Es wurde gefunden, daß Elektroden aus Blei, welches einen geringen Kupfergehalt besitzt, sowohl als Anoden wie als Kathoden viel dauerhafter sind als reine Bleielektroden. Da kupferhaltiges Blei auch weniger von SS. angegriffen wird, bleibt seine wirksame Elektrodenfläche besser erhalten. Bei der elektrolytischen Reduktion organischer Verbb. in s. Lsg. liefert die kupferhaltige Bleikathode reinere Prodd. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die elektrolytische Oxydation von *Anthracen* zu *Anthrachinon* und für die Reduktion von *Aceton* zu *Pinakon*.

Kl. 12o. Nr. 252833 vom 24/5. 1911. [26/10. 1912].
(Zus.-Pat. zu Nr. 244320 vom 15/11. 1910; C. 1912. I. 959.)

Albert Wolff, Köln, *Verfahren zur Darstellung von Lösungen der Formiate des Chroms und des Aluminiums*. Die nach dem Hauptpatent gewonnenen Lsgg. der Formiate des Chroms und des Aluminiums sind stark übersättigt. Infolgedessen erfolgt bei den *Chromformiatlsgg.* fast stets und bei den *Aluminiumformiatlsgg.* sehr häufig bei längerem Stehen eine Abscheidung von Formiat. Man kann diese Abscheidung hintanhalten durch geeignete Verd. oder durch weniger vollständige Abtrennung des Natriumsulfats oder durch Verwendung von etwas Soda bezw. Ätznatron enthaltendem Natriumformiat, beispielsweise von technischem Formiat, welches im übrigen sich in analoger Weise mit den Sulfaten des Chroms bezw. Aluminiums umsetzt, wie das chemisch reine Natriumformiat.

Kl. 12o. Nr. 253081 vom 9/9. 1911. [29/10. 1912].

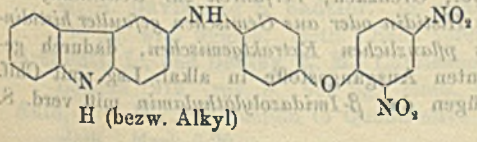
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von β,γ-Dimethylerythren.* Beim Erhitzen von *Pinakon* mit einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure entsteht vorzugsweise *β,γ-Dimethylerythren*, während die B. von Pinakolin ganz in den Hintergrund tritt. An Stelle von Schwefelsäure kann man auch geringe Mengen aliphatischer oder aromatischer Sulfosäuren verwenden.

Kl. 12p. Nr. 252641 vom 16/9. 1911. [23/10. 1912].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acidylverbindungen des Theobromins*, darin bestehend, daß man Theobromin oder dessen Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallsalze auf einem der üblichen Wege acidyliert. — *Acetyltheobromin*, aus *Theobromin* oder dessen Natriumverb. und Acetylchlorid, bildet farb- und geruchlose, schwach bittere Nadeln, F. 165°; in W. wl., in A., Chlf. und h. Bzl. ll., in verd. A. sll., in Ä. und Lg. fast unl.; die wss. Lsgg. sind nur begrenzt lange haltbar. Acetyltheobromin passiert den Magen unzers. u. wird im alkal. Darm gespalten. — *Benzoyltheobromin* bildet farb-, geruch- u. geschmacklose Nadeln, F. etwa 206°; in 30 Tln. h. A. l., in W. swl.; spaltet sich beim Kochen mit Alkali, nicht mit W. allein, in Theobromin und Benzoesäure.

Kl. 12p. Nr. 252642 vom 23/7. 1911. [23/10. 1912].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und den Leukoindophenolen, welche sich vom Carbazol ableiten.* Durch Einw. von *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol* auf diejenigen *Leukoindophenole*, welche aus *Carbazol*, dessen am Stickstoff oder im Kern substituierten Derivaten einerseits u. *p-Nitrosophenolen* andererseits in Ggw. von Alkalien entstehen, werden wohlcharakterisierte Körper erhalten, deren technische Verwendbarkeit insbesondere darin besteht, daß sie beim Erhitzen mit Polysulfiden in wertvolle Farbstoffe übergeführt werden können. Vermutlich erfolgt der Eingriff des 2,4-Dinitro-1-chlorbenzols in die Hydroxylgruppe des Leukoindophenols (s. nebenst. Formel). — Die Leukoverb. des aus Carbazol u. p-Nitrosophenol erhältlichen Indophenols liefert mit alkoh. Ätzkali und *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol* ein Kondensationsprod. vom F. 190°, glänzende, kupferfarbene Blättchen, wl. in A., Eg., Bzn., Chlf., leichter in Aceton; ll. in h. Anilin und Nitrobenzol. — Das Kondensationsprod. aus 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und dem Leukoindophenol aus *N-Äthylcarbazol* und p-Nitrosophenol ist rotbraun und krystallisiert in kleinen Nadeln, F. 223°; swl. in A., Eg., Bzn., Chlf. u. Tetrachlorkohlenstoff, etwas leichter in Bzl., ll. in Anilin und Nitrobenzol.



Kl. 12p. Nr. 252643 vom 29/9. 1911. [23/10. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und ihrer Homologen.* Die *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* u. ihre Homologen, die einen bitteren Geschmack haben, können durch Überführung in ihre Amide geschmacklos gemacht werden. Diese Überführung geschieht in der Weise, daß man den Ausgangsstoff nach den üblichen Methoden in das entsprechende Säurechlorid überführt u. alsdann dieses mit Ammoniak behandelt. — *2-Phenylchinolin-4-carbonsäurechlorid* ist ein gelbliches, unzers. haltbares Pulver, F. 230°; das *Amid* bildet haarfeine, glänzend weiße Nadeln

(aus Bzl. oder Toluol), F. 195°; unl. in W. und Alkali, ll. in A. und SS. — Das Amid der *6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure* krystallisiert aus Aceton in haarfeinen, seidenglänzenden Nädelchen, F. 257°. Die Prodd. sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 252872 vom 29/10. 1911. [29/10. 1912].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von β-Imidazolyläthylamin aus Histidin* durch bakteriellen Abbau, dadurch gekennzeichnet, daß man *Histidin* der kurzdauernden Fäulniswirkung spezifischer, auf gefaulter Thymussubstanz angesiedelter Fäulniserreger überläßt und das erhaltene *β-Imidazolyläthylamin* in bekannter Weise isoliert. Die Ausbeute an β-Imidazolyläthylamin ist nahezu quantitativ.

Kl. 12p. Nr. 252873 vom 29/10. 1911. [29/10. 1912].
(Zus.-Pat. zu Nr. 252872 vom 29/10. 1911; s. vorst. Ref.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von β-Imidazolyläthylamin aus Histidin*, darin bestehend, daß man an Stelle von einheitlichem *Histidin* ein von anderen Aminosäuren möglichst befreites histidinreiches *Eiweißhydrolysat* verwendet. Führt man die Hydrolyse eines histidinreichen Proteins, z. B. von Blut, mit Schwefelsäure aus, so kann nach Entfernung der Schwefelsäure mit Barythydrat durch fraktionierte Krystallisation und Abtrennung der wl. Aminosäuren: Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Glutaminsäure, das Histidin in der Mutterlauge derart angereichert werden, daß zuletzt ein Sirup zurückbleibt, der fast ausschließlich aus Histidin, Glykokoll und Alanin, sowie Ammoniumchlorid und schwefelhaltigen Verbb. besteht. Das Ammoniak und ein großer Teil des Schwefelwasserstoffs kann nach Zugabe von Barythydrat und Durchleiten von Luft vertrieben werden. Die bariumfreie Lsg. kann in entsprechender Verdünnung ohne weiteres dem im Hauptpatent beschriebenen Fäulnisprozeß unterworfen werden.

Kl. 12p. Nr. 252874 vom 29/10. 1911. [1/11. 1912].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Gewinnung von β-Imidazolyläthylamin aus gefaultem Histidin oder aus Gemischen gefaulter histidinreicher Eiweißhydrolysate und aus pflanzlichen Extraktgemischen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe in alkal. Lsg. mit Chlf. erschöpft und den Chloroformauszügen das *β-Imidazolyläthylamin* mit verd. S. entzieht.

Kl. 18b. Nr. 252875 vom 15/6. 1911. [28/10. 1912].

Hermann Plauson und **Georg Tischtschenko**, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung von geschmeidigem Eisen auf elektrolytischem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt zusammengesetzte (doppelte) Ferrosalze verwendet werden und die Elektrolyse bei Tempp. zwischen 50 und 70° ausgeführt wird, wobei der Elektrolyt mittels SS. mit einfachen oder komplexen Anionen oder mit sauren Salzen der Alkalimetalle oder mit solchen sauren Salzen, die ein komplexes Anion besitzen, angesäuert wird.

Kl. 18c. Nr. 252876 vom 4/7. 1911. [1/11. 1912].

Johann Király Böczögö, Imre Hollaki und **Arthur Duffek**, Budapest, *Verfahren der Oberflächenkohlung von Eisen- und Stahlgegenständen, die in einer körnigen Masse eingebettet werden, mittels kohlend wirkender, gespannter Gase.* Die Gegenstände werden in eine indifferente M., wie z. B. Sand oder Schlacke, eingebettet.

Kl. 21g. Nr. 253087 vom 7/12. 1911. [30/10. 1912].

Max M. Bock, Hamburg, *Verfahren zur Aktivierung von Flüssigkeiten mittels radioaktiver Lösungen.* Ein in sich abgeschlossenes, im Verhältnis zur aktivierenden Wassermenge möglichst kleines Luftquantum wird zunächst durch die radioaktive Lsg. und dann durch die zu aktivierende Fl. getrieben.

Kl. 22a. Nr. 252915 vom 8/9. 1910. [26/10. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.* Durch Kombination von diazotierter *Pikraminsäure* mit *1-Acidylamino-4 naphtholen* werden gute Beizenfarbstoffe erhalten, die sich besonders in Verbindung mit Alkalichromat und Ammoniumsulfat für das Einbadverf. eignen. Man erhält unter Schonung der Wolle olivgrüne Töne von außerordentlicher Echtheit. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *1-Formylamino-4-naphthol.*

Kl. 22a. Nr. 252916 vom 7/4. 1911. [29/10. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines roten Wollfarbstoffs*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tetrazoverb. des *4,4¹-Diamino-2,2¹-dimethyldiphenylmethans* mit 2 Mol. *1,5-Naphtholsulfosäure* vereinigt. Das 4,4¹-Diamino-2,2¹-dimethyldiphenylmethan erhält man aus m-Toluidin; es krystallisiert aus h. W. in farblosen Nadeln, F. 123°. Das Chlorhydrat ist in verd. Salzsäure wl., die wss. Lsg. des Chlorhydrats färbt sich beim Erwärmen mit etwas Eisenchlorid tiefviolett.

Bibliographie.

Aducco, A., Chimica Agraria. 3. edizione, ampliata. Milano 1912. 12. XII e 560 pg. Mark 3,50.

Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. 4. edition, rewritten, edited by **W. A. Davis** and **S. Sadtler.** (8 volumes.) Vol. 6. London 1911. roy. 8. 736 pg. with figures. cloth. Each volume Mark 21,50.

Archbutt, L., and **Deeley, R. M.**, Lubrication and Lubricants. 3. edition, enlarged. London 1912. roy. 8. 636 pg. cloth. Mark 25,60.

Auld, S. J. M., Introduction to Quantitative Analysis. London 1912. 8. 228 pg. cloth. Mark 5,20.

Baly, E. C. C., Spectroscopy. New edition. London 1912. 8. 702 pg. with illustrations. cloth. Mark 12,80.

Benrath, A., Lehrbuch der Photochemie. Heidelberg 1912. gr. 8. VIII und 287 SS. Mark 5,50.

Buchner, G., Angewandte Ionenlehre für Studierende, Chemiker, Biologen, Ärzte u. a. München 1912. 8. Mark 3.

Catalogue, International, of Scientific Literature, published by the Royal Society of London. Chemistry. 9. annual issue (1909). London 1912. 8. 960 pg. Mark 37,50.

Chauvenel, R., Chemical Arithmetic and Calculation of Furnace Charges. London 1912. roy. 8. 302 pg. cloth. Mark 16,50.

Cole, G., Rocks and their Origines. Cambridge 1912. 12. 184 pg. with figures. cloth. Mark 1,20.

Cox, S. H., Prospecting for Minerals. 6. edition, enlarged. London 1912. 8. 272 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.

Dittmar, R., Die Synthese des Kautschuks. Dresden 1912. 8. VIII u. 124 SS. mit 1 Bildnis (v. HARRIES). Mark 3.

Günther, H., und **Stehli, G.**, Wörterbuch zur Mikroskopie. Stuttgart 1912. kl. 8. 96 SS. Geheftet Mark 2; gebunden Mark 2,80.

Haenig, H., Emery and the Emery Industrie. London 1912. 8. 114 pg. cloth. Mark 5,20.

Hager, H., Das Mikroskop und seine Anwendung. Handbuch der praktischen Mikroskopie und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen. 11. Auflage, in Gemeinschaft mit O. APPEL, P. LINDNER u. a. ausgearbeitet und herausgegeben von **C. Mez**. Berlin 1912. gr. 8. XII u. 375 SS. mit 471 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Haldane, J. S., Methods of Air Analysis. London 1912. 8. 140 pg. cloth. Mark 5,20.

Hampshire, C. H., Volumetric Analysis for Students of pharmaceutical and general Chemistry. London 1912. 8. 112 pg. cloth. Mark 3,70.

Hecht, V., Wandtafel der wichtigsten chemischen und mikroskopischen Untersuchungsmethoden für das ärztliche Laboratorium. Wien 1912. fol. Mark 1,30.

Hirschwald, J., Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung. Berlin 1912. gr. 8. XVI und 923 SS. mit 7 Farbendrucktafeln und 470 zum Teil farbigen Abbildungen. Mark 54.

Milch, L., Deutschlands Bodenschätze. Teil I: Kohlen und Salze. Leipzig 1912. 8. 151 SS. mit 1 Karte und 41 Figuren. Mark 1.

Oppenheimer, C., Chemische Methodik für Ärzte. 2. Auflage, bearbeitet von **W. Glikin**. Leipzig 1912. 8. VII und 93 SS. mit 6 Figuren. Leinenband. Mark 2,40.

Pancke, E., Kurze Analysenvorschriften. Zum Gebrauch in Hüttenlaboratorien zusammengestellt. Halle 1912. gr. 8. VI und 42 SS. Mark 2,40.

Peppert, R., Limones y Acido Citrico. (Clasificacion botanica; estudio quimico; etc.) Buenos Aires 1912. 8. 20 pg. Mark 1,20.

Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. — Lieferung 27—30: SS. 4129—4751. Jede Liefg. Mark 6.

Das jetzt vollständige Werk (4 Teile), 1910—1912. 4751 SS. Mark 200, in 4 Leinenbänden Mark 212.

Riecke, E., Lehrbuch der Physik zu eigenem Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen. 5., vermehrte Auflage. Band II. Leipzig 1912. gr. 8. XII u. 775 SS. mit 333 Figuren. Mark 14.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände. 616 und 787 SS. mit 810 Figuren. Mark 26.

Sackur, O., Lehrbuch der Thermochemie u. Thermodynamik. Berlin 1912. gr. 8. VIII und 340 SS. mit 46 Figuren. Mark 12.

Sheppard, S. E., und **Mees, C. E. K.**, Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses. Deutsch von **H. Weiss**. Halle 1912. 8. VIII u. 373 SS. mit 65 Figuren. Mark 14,70.

Valenta, E., Die Photographie in natürlichen Farben, mit besonderer Berücksichtigung des LIPPMANNschen Verfahrens sowie jener Methoden, welche bei einmaliger Belichtung ein Bild in Farben liefern. 2., vermehrte Auflage. Halle 1912. 8. IX u. 180 SS. mit 6 Tafeln (3 coloriert) u. 32 Figuren. Mark 6.

Wright, F. E., The Methods of Petrographic-microscopic Research. Their relative accuracy and range of application. Washington 1911. roy. 8. 204 pg. with 11 plates and 118 figures. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 28. Oktober 1912.