

Apparate.

A. Karpinski, *Konstantes Niveau für Trockenschränke.*
 Der Vf. empfiehlt die *Mariottesche Flasche* zum Konstanthalten des Niveaus bei Wasserdampftrockenschränken. (Chem.-Ztg. 37. 1015. 23/8.) JUNG.

Bechhold, *Zur Verwendung von Ultrafiltrationsapparaten.* Der von ZSIGMONDY beschriebene *Ultrafiltrationsapparat* (S. 1005) gestattet nur die Anwendung von Ultrafiltern, die bereits unter dem Druck von einer Atmosphäre Wasser, bezw. Lsgg. durchlassen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 472. 29/8. [26/7.]) JUNG.

E. Birnbräuer, *Praktischer Regulierwiderstand für Laboratorien.* Eine *Schaltungsskizze* zeigt eine Anordnung von Bandwiderständen, die das Zwischenschalten von 1 bis 30 Ohm in Abstufungen von 1 Ohm gestattet. (Chem.-Ztg. 37. 1043. 30/8.) JUNG.

Emil Schwinger, *Ein Schmelzpunktsbestimmungsapparat für hohe Temperaturen.* Auf das obere Ende eines Bunsenbrenners (s. Figur 24) wird der äußere Teil eines sogen. „Auerlichtsparbrenners“ geschoben, auf diesen ein dazugehöriger Zylinder, am besten aus Jenaer Glas, gesteckt, und in den ein sehr leicht regulierbares Luftbad darstellenden Zylinder eine mit einem äquimolekularen Gemisch von KNO_3 und NaNO_3 beschickte, 18–20 cm lange, nicht zu dünnwandige Eprouvette gesenkt. Der geschm. Salpeter kann in dem Gefäß ohne Gefahr des Zerspringens erstarren; die Salpeterschicht kann so hoch gewählt werden, daß sich der Faden eines gekürzten Thermometers ganz darin befindet. — Der Hauptvorteil des App. liegt in seiner raschen und bequemen Handhabung; die Einstellung ist leicht und fast unabhängig von Zugluft. Eine Temperatur von 550° ist leicht zu erreichen. — Bei größerer Dimensionierung und Anwendung eines Schwefelsäurebades ist der App. auch für tiefere Temp. zu benutzen; ferner eignet er sich unter Weglassung des Bades gut zum gleichmäßigen Erwärmen kleiner Substanzmengen, z. B. zu Kristallisationsverss. mit Substanzen von geringer Lösungsgeschwindigkeit. (Monatshefte f. Chemie 34. 977 bis 979. 22/7. [24/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

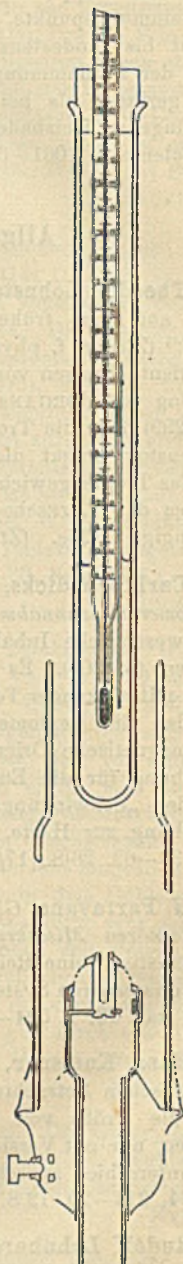


Fig. 24.

H. F. Wiebe, *Die obere Brauchbarkeitsgrenze des Abel-Penskyschen Apparates und seine Vergleichung mit dem XVII. 2.*

Penskyschen Flammpunktsprüfer. Die an zwei *Abelschen Petroleumprobern* und drei *Penskyschen Flammpunktsprüfern* vorgenommenen Verss. sollten die obere Brauchbarkeitsgrenze des Abelapparates feststellen. Die in verschiedenen Tabellen niedergelegten Ergebnisse dreier Versuchsreihen führten zu folgendem Schluß: Die beiden Apparattypen zeigen zwischen 40 u. 104° bis auf 1° übereinstimmende Entflammungspunkte. Der ABELSche App. kann unbedenklich zu Flammpunktsbestst. bis mindestens 104° benutzt werden. Bei schnellerer Temperatursteigerung wird der Entflammungspunkt im allgemeinen erniedrigt, bei den Abelprobern aber nur geringer als bei den PENSKYSchen Flammpunktsprüfern. Der Ersatz des messingenen Heizbades durch ein kupfernes führt zu unbedeutenden Differenzen. (Petroleum 8. 1061—63. 21/5. [Mai.] Physikal.-Techn. Reichsanstalt Charlottenburg.)
JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodor Lohnstein, *Nochmals das sogenannte Gesetz von Tate.* Unter Hinweis auf seine früheren „Kritischen Bemerkungen über das sogen. Gesetz von TATE“ (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 686; C. 1909. I. 244) zeigt Vf. gegenüber neueren Veröffentlichungen von L. MORGAN u. seinen Schülern, insbesondere unter Heranziehung von MORGANS Veröffentlichung VIII (Amer. Chem. Journ. 33. 1060; C. 1911. II. 1299) über die Tropfengröße von Benzol, Chinolin, Pyridin, Äther, Tetrachlorkohlenstoff erneut die Unhaltbarkeit des TATESchen Gesetzes. In der Gleichung für das Tropfengewicht $G = 2\pi r a f = \pi r a^2 \sigma f$ bedeutet f nicht eine Konstante, wie es das TATESche Gesetz verlangt, sondern ist eine von dem Verhältnis $r : a$ abhängige Größe. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 410—18. 26/8. [3/7.]) LEIMBACH.

Carl Benedicks, *Über die Herleitung von Plancks Energieverteilungsgesetz aus Agglomerationsannahme; einfache Beziehung zwischen Härte und Schwingungszahl.* Der wesentliche Inhalt dieser ausführlichen Abhandlung ist bereits kurz referiert worden (S. 202). Es werden ausführlich die Gründe erörtert, die zur Annahme einer mit sinkender Temp. steigenden Molekularagglomeration führen. Nimmt man an, daß die Agglomeration im großen und ganzen denselben Gesetzen folgt wie die magnetische Orientierung (nach LANGEVIN), so erhält man die PLANCKSche Gleichung für die Energie der festen Körper. Die Konstanten dieser Gleichung, die der „Schwingungszahl“ bei PLANCK entsprechen, stehen in einer einfachen Beziehung zur Härte, bezw. zum Ausdehnungskoeffizienten. (Ann. der Physik [4] 42. 133—62. 26/8. [17/5.] Physik. Inst. d. Univ. Stockholm.) SACKUR.

N. Parravano, *Gleichgewichte in quaternären Systemen. IX. Quaternäre Systeme mit ternären Mischkrystallen und Mischungslücke.* (Vgl. S. 560.) Vf. behandelt mathematisch eine Reihe von Spezialfällen, aus denen sich der allgemeine Fall eines quaternären Systems bei geeigneter Kombination zusammensetzen läßt. (Gazz. chim. ital. 43. I. 594—608. 16/6. Rom. Chem. Inst. der Univ.) BYK.

Hans Knessner, *Über Löslichkeitsunterschiede an Krystalloberflächen.* Aus theoretischen Betrachtungen folgt, daß das zuerst von OSTWALD angegebene Prinzip, die Größe von Krystallen zur Löslichkeitsverminderung in Beziehung zu bringen, nur mit Vorsicht angewendet werden darf. Doch ergibt sich ein Löslichkeitsunterschied zwischen reinem Hexaeder u. reinem Oktaeder. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 313—20. 12/8. [9/5.] Leipz. Physikal.-chem. Inst.) LEIMBACH.

Rudolf Lehnhardt, *Über Ionenadsorption an fallenden Tropfen und Stahlkugeln.* Die Arbeit schließt sich an eine Unters. von SEELIGER an (Ann. der Physik

[4] 31. 500; 33. 431; C. 1910. I. 1093; II. 1115). Zur Ionenadsorption dienten fallende Tropfen aus W., verschiedenen Lsgg., A., Bzl., Quecksilber, ferner Stahlkugeln; die Tropfen waren teils ungeladen, teils geladen. Zur Erzeugung der Ionen dienten Röntgenstrahlen, ferner zur Erzeugung positiver Ionen ein mit Aluminiumphosphat überzogener und erhitzter Pt-Draht, sowie zur Erzeugung von negativen Ionen ein entsprechender, mit Calciumoxyd bedeckter Draht. Wie auch aus früheren Arbeiten bekannt ist, werden stets die beweglicheren Ionen stärker adsorbiert, und zwar ist die relative Adsorption (in Prozenten der insgesamt vorhandenen Ionenmenge) um so größer, je geringer die Ionendichte ist. Die Adsorption scheint mit steigender DE. der Tropfen zu wachsen, doch ist sie an Stahlkugeln relativ gering. (Ann. der Physik [4] 42. 45—66. 26/8. [8/5.] Berlin. Physik. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) SACKUR.

E. M. Wellisch und J. W. Woodrow, *Versuche über „kolonnenförmige“ Ionisation*. (Vgl. WELLISCH, BRONSON, Philos. Magazine [6] 23. 714; C. 1912. II. 177.) Vf. verglichen die durch ein einzelnes α -Teilchen bewirkten Ionisationen bei Anwendung eines longitudinalen und eines transversalen Feldes. Die Resultate der Messungen bestätigen die von MOULIN und LANGEVIN ausgesprochene Anschauung (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1757; C. 1909. II. 576), daß der für die α -Strahlenionisationskurve charakteristische Anstieg bei Anwendung eines longitudinalen Feldes gänzlich auf die Wiedervereinigung der Ionen zurückzuführen ist. Die Annahme von WELLISCH und BRONSON, daß die charakteristische Gestalt der Kurve zum Teil der Ionisation durch Stoß zuzuschreiben sei, ist nicht haltbar. Vf. kommen zu dem Schluß, daß die LANGEVINsche Theorie der Wiedervereinigung der Ionen auf die von einem einzelnen α -Teilchen erzeugte Ionisation angewandt werden kann. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 214—30. Sept. [4/6.] YALE Univ. Sloane Lab.) BUGGE.

W. Arkadiew, *Die ferromagnetischen Eigenschaften als Funktion der Wellenlänge*. Bei der Messung der Reflexion elektrischer Wellen ($3 < \lambda < 30$ cm) an dünnen Drähten, sowie der Absorption der Wellen ($1,3 < \lambda < 73$ cm) in parallelen Drähten hat Vf. eine schnelle Abnahme der magnetischen Eigenschaften magnetisierbarer Drähte nach den kürzeren Wellen hin erhalten; mit den von anderen Forschern gegebenen Werten für langsamere Schwingungen ergibt sich so die Möglichkeit, ein anschauliches Bild von der Änderung der Magnetisierbarkeit mit der Wechselzahl des Magnetfeldes zu skizzieren. Bei kleinen Wechselzahlen gibt es ein Bereich von konstanter Permeabilität; bei größeren findet ein langsames Abfallen ($10^{-9} < \tau < 10^{-3}$ sec.) statt, und bei noch größeren, in dem Gebiete der kürzesten elektrischen Wellen ($1 < \lambda < 10$ cm) fällt die Permeabilität sehr schnell ab. Ferner zeigen die Kurven, daß für Eisen bei Wellenlängen von einigen mm und für Nickel bei Wellenlängen von 2 cm die elektromagnetischen Vorgänge in ferromagnetischen Metallen bei $\lambda = 1$ verlaufen, ebenso wie bei den langwelligen Strahlen von RUBENS. Die gewonnenen Resultate lassen sich gut durch die Eigenschaften der WEBERSchen Molekularmagnete erklären. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 103—8. Juni. [Januar.] Moskau.) FISCHER.

R. Pohl, *Über den selektiven und den normalen Photoeffekt*. Die Unterschiede beider werden an Hand eines mechanischen Bildes erläutert. Auf die Benutzung der selektiven Effekts zur Photometrie wird hingewiesen. (Die Naturwissenschaften 1. 618—21. 27/6. Berlin.) BYK.

Erich Stenger, *Vergleichende Versuche über photographische Verstärker und Abschwächer. V. Die abschwächende Wirkung der Fixierbäder*. (Vgl. Zeitschrift für

Reproduktionstechnik 1912; C. 1913. I. 680.) Neutrale Bäder schwächen in konz. Lsgg. weniger ab als in verd. Das Maximum der Abschwächung wird nach 48 Stdn. erreicht. Sie ist anfangs persulfatartig, wird aber bei verlängerter Einwirkung progressiv. Bei sauren Bädern wächst die Einwirkung mit steigender Konzentration u. steigender Einwirkungszeit. Das anfangs persulfatartig wirkende saure Bad erzeugt mit wachsender Einwirkungszeit eine Oberflächenabschwächung. Die Plattensorte scheint auf die Art der Abschwächung keinen Einfluß zu üben. Mit Fixiernatronbädern lassen sich die gleichen Veränderungen in der Gradation erreichen wie mit den bekanntesten gebräuchlichen Abschwächern. (Zeitschrift für Reproduktionstechnik 1912 u. 1913. 18 SS. Juli 1912. Berlin. Photochemisches Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Sep. v. Vf.)

BYK.

L. Mysowski und K. Nesturch, *Zur elektrischen Methode der Zählung der α -Teilchen*. Die Vff. haben gefunden, daß die „natürlichen Störungen“ im Gase, dessen Potential nahe dem Funkenpotential ist und die von RUTHERFORD und GEIGER der natürlichen Radioaktivität der Wände des Kondensatorrohres zugeschrieben wurden, von den Unebenheiten dieses Rohres abhängen. Sowohl eine Vergrößerung der Potentialdifferenz wie des Rohrdurchmessers führte zu öfteren und mannigfaltigen „natürlichen Störungen“, was wohl durch Vergrößerung der am Vorgange beteiligten Gasmenge erklärt werden konnte. Weitere Verss. bei verschiedenen Elektrometerempfindlichkeiten ergaben, daß sowohl die Zahl, wie die Größe der „natürlichen Störungen“ in ziemlich weiten Grenzen variiert werden können, und daß der in der Nähe des Funkenpotentials auftretende schwache Strom wahrscheinlich auf Störungen solcher Art zurückgeführt werden kann. Die von den α -Teilchen des Ra C herrührenden Ablenkungen — bei den verschiedenartigsten Abständen der aktivierten Fläche vom Glimmerfenster und bei Röhrendurchmessern 1,8–6 cm — erfolgten nicht öfter als 2-mal in der Min. Besondere Verss. ergaben, daß die von Ra C hervorgebrachten Ablenkungen viel kleiner sind wie diejenigen von den „natürlichen Störungen“ hervorgebrachten, so daß letztere also unmöglich durch die natürliche Radioaktivität hervorgerufen sein könnten. Es können aber die „natürlichen Störungen“ vom Standpunkte des Ionenstoßes wohl erklärt werden, wenn man die Ausströmungen aus Unebenheiten der Röhrenwände in Betracht zieht. Die Ionisierung durch Ra C würde dieses Auftreten der „natürlichen Störungen“ nur erleichtern. Diese Methode ist somit unter den angeführten Umständen nicht anwendbar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 149 bis 173. Juli 1913. [6/12. 1912.] St. Petersburg. Univ. Physikal. Inst. Lab. von Prof. BORGMAN.)

FISCHER.

K. Iwanow, *Neue Bestimmung der optischen Parameter der Linie D₁*. Da die beiden theoretisch wichtigen optischen Parameter nach DRUDE nur ungenau bestimmt sind, hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, dieselben auf 2–3% genau zu bestimmen. Die genaue Beschreibung der App. und die Ableitungen des Vfs. lassen sich im Ref. nicht wiedergeben und müssen im Original nachgelesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 109–24. Juni. [Januar.] Warschau.)

FISCHER.

K. Iwanow, *Untersuchung der spektralen Linien D₁ und D₂, welche in der Bunsenflamme durch verschiedene Natriumsalze emittiert werden*. Die Arbeit bezweckt, festzustellen, inwieweit die Struktur der D-Linien (unter der Struktur der Spektrallinien wird die Verteilung der Strahlungsintensitäten in ihrem Spektrum verstanden), welche auf photographisch-photometrischem Wege erhalten wird, für die verschiedenen in die Bunsenflamme eingeführten Na-Salze identisch ist. Daß hier ge-

wisse Verschiedenheiten zu erwarten sind, ist daraus zu ersehen, daß die Helligkeit der Flamme je nach dem eingeführten Salze verschieden ist.

Die vom Vf. benutzte Methode gründet sich auf das zuerst von HARTMANN ausgesprochene Postulat, daß: „Zwei Lichtintensitäten gleicher Wellenlänge als gleich anzusehen sind, wenn dieselben in denselben Zeiträumen auf derselben photographischen Platte dieselbe Schwärzung ergeben.“ Um die Struktur der Spektrallinien zu erhalten, wurden dieselben photographiert und die Schwärzung wurde photometrisch gemessen. Durch eine besondere Vorrichtung wurde die Konzentration der Flammen an Na-Salzen konstant gehalten. Die Messungen sind mit einem HARTMANNschen Mikrophotometer ausgeführt worden; die Platten waren von WRATTEN und WAINWRIGHT (Panchromatic). Als Gasbrenner wurde benutzt einerseits ein gewöhnlicher Bunsenbrenner; andererseits ein Meekerbrenner, welcher gestattet, eine konstante Temp. der Flamme längere Zeit zu erhalten. Die Messungen sind mit den Salzen NaJ, NaBr, NaCl, NaNO₃ u. Na₂CO₃ ausgeführt worden. Die Struktur der beiden Linien ist bei allen untersuchten Salzen dieselbe. Hiermit deckt sich nicht die Beobachtung von ARRHENIUS, nach welcher die elektrische Leitfähigkeit der durch verschiedene Na-Salze gefärbten Flammen verschieden ist, und man ist gezwungen, anzunehmen, daß die beiden D-Linien des Na durch neutrale Atome emittiert werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 125 bis 141. Juni. [Januar.] Warschau.) FISCHER.

Peter Paul Koch, *Über die Messung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. Die Eliminierung des Apparateinflusses und die Bestimmung der wahren Intensitätsverteilung.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 34. 377; C. 1911. I. 1029.) In Fortsetzung der früheren Arbeit wurde nunmehr versucht, die wahre Intensitätsverteilung einer Spektrallinie, und zwar der roten Cd-Linie, zu bestimmen und die durch den auflösenden App. hervorgerufene Verbreiterung auszuschalten. Die Einzelheiten der hierzu benutzten Methode entziehen sich der Wiedergabe im Referat. Nimmt man an, daß die Verbreiterung der Linie nur durch den Dopplereffekt der Atome hervorgerufen wird, so berechnet sich aus den erhaltenen Resultaten für den leuchtenden Dampf der HERAEUSSchen Cd-Dampflampe eine Temperatur von 4830° absol. Es ist jedoch möglich, daß die wahre Temp. niedriger ist, wenn nämlich die Dicke der emittierenden Schicht für die Breite der Linie verantwortlich gemacht werden kann. (Ann. der Physik [4] 42. 1—29. 26/8. [20/5.] München. Physik. Inst. d. Univ.) SÄCKUR.

B. Ladenburg und F. Reiche, *Über die Absorption gefärbter Flammen.* Wie GOUY fand (vgl. Ann. Chim. et Phys. [5] 18. 5), ist die Absorption einer gefärbten Flamme für die schmalen Linien, die sie emittiert, durchaus nicht vollständig; GOUY konnte aus seinen Messungen die Helligkeit der Linien als Funktion des Prod. von Schichtdicke u. D. des Metaldampfes berechnen. Vf. vergleichen diese Ergebnisse mit den Folgerungen, die sich aus der Elektronentheorie der Dispersion ergeben. Sie kommen zu einem Resultat, das im Einklang mit den Messungen von GOUY steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 279—81. [28/7.*]) BUGGE.

A. Hantzsch, *Über den Einfluß der Konzentration und der verschiedenen farblosen Metallionen auf die Absorption farbiger Salzlösungen.* Verss. an anorganischen farbigen Salzen und SS., an Monochromaten und Ferrocyaniden, Chlorplatinssäure und ihrem Na-Salz, sowie Kupfervitriol zusammen mit C. S. Garrett, und Verss. an organischen farbigen Salzen, den roten Salzen des Methyloxindons u. den gelben Salzen des Acetyloxindons u. des Oxindoncarbonsäureesters zusammen mit F. Gajewski hatten folgende Ergebnisse: Sie bestätigten, daß die Ionen farbiger Elektro-

lyte mit den undissoziierten Stoffen entweder vollkommen, oder doch nahezu identisch sind. Dagegen üben die verschiedenen Lösungsmittel häufig einen optischen Einfluß auf die farbigen Ionen aus, u. zwar um so deutlicher, je weniger gesättigt beide Komponenten sind. Es ist dies durch B. von Solvaten zu erklären. Nur in sehr konzentrierten und besonders in stark alkal. Lsgg. von Monochromaten und vielleicht von Ferrocyaniden sind zwar nicht durch die Absorptionsmethode, wohl aber durch die genauere Extinktionsmethode geringe Abweichungen von BEERS Gesetz nachzuweisen, welche wahrscheinlich eher mit unvollständiger Hydratation als mit Dissoziationsphänomenen zusammenhängen.

Die analogen Beobachtungen von H. JONES an anderen konz. Salzlsgg. u. die von BALY an Pyridinlsgg. sind wahrscheinlich auch nicht physikalisch durch die Resonanz-, bezw. Schwingungshypothesen dieser Autoren, sondern chemisch durch Verschiebung der Gleichgewichte verschiedener komplexer Ionen oder Hydrate zu erklären. Dafür spricht auch, daß alle sonstigen Abweichungen vom colorimetrischen Verdünnungsgesetz entweder auf Versuchsfehler, oder auf chemische Veränderung der Stoffe durch Lösungsmittel zurückgeführt und durch chemische Beseitigung dieser Ursachen beseitigt werden konnten.

Die Absorption anorganischer, koordinativ gesättigter und konstitutiv unveränderlicher farbiger Anionen wird durch die Kationen der verschiedenen Alkali- u. Erdalkalimetalle so wenig verändert, daß sich nur mit der Extinktionsmethode, nicht aber mit der Absorptionsmethode in äußerst konz. Lsgg. ein sehr geringer optischer Effekt, proportional der positiven Natur der Metallionen, feststellen ließ. Die Absorption ungesättigter farbiger organischer Anionen von unveränderlicher Struktur wird durch die verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallionen aber nur in nichtwss. Lsgg. auch bei großer Verdünnung stärker verändert; wohl dadurch, daß sich diese verschiedenen Metalle mittels Nebenvalenzen von wechselnder Stärke mit den Restaffinitäten der ungesättigten Atome der Anionen verbinden. Die Absorption dieser organischen farbigen Alkali- u. Erdalkalisalze nimmt mit Zunahme der positiven Natur der Kationen zu, also entsprechend der Spannungsreihe Ca-Sr-Ba-Li-Na-K-Rb-Cs. Diese optischen Effekte sind aber auch hier relativ gering, namentlich im Vergleich zu den starken optischen Veränderungen, welche dieselben Metalle in den Lsgg. von polychromen Salzen durch strukturelle Veränderung der isomerisierbaren Anionen hervorbringen.

Als allgemeines Resultat hat sich ergeben, daß die Veränderung der Lichtabsorption farbiger Stoffe den Veränderungen ihrer Konstitution mit Ausschluß der hiervon nicht merklich berührten Ionisation weitgehend entsprechen, daß also die Absorption um so mehr verändert wird, je mehr sich die Konstitution verändert. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 321—47. 12/8. [11/5.]) LEIMBACH.

A. H. Pfund, *Durch teilweise versilberte Platten erzeugte Interferenzstreifen und Absorptionsspektren im nahen Ultrarot.* Vf. verwendet derartige Streifen für Dispersionsmessungen im Ultrarot. Diese Streifen zeichnen sich durch große Schärfe und Intensität aus. Im Wellenlängenintervall $0,55\ \mu$ bis $1,2\ \mu$ werden die Absorptionsspektren von *Azorubin*, *Cyanin*, *Methylgrün*, *Janusgrün*, *Naphtholgrün* aufgenommen. Diese Anilinfarbstoffe eignen sich besser zu Farbfiltern in Rot und Ultrarot, als Farbgläser, wie z. B. Rubinglas. Die Hauptabsorptionsbanden größerer Wellenlänge von *Noedymnitrat* liegen ungefähr bei $0,580\ \mu$, $0,730\ \mu$, $0,785\ \mu$, $0,863\ \mu$; diejenigen von *Erbiumchlorid* bei $0,649\ \mu$, $0,687\ \mu$, $0,797\ \mu$, $0,980\ \mu$. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 341—56. Aug. 1913. [Okt. 1912.] JOHN HOPKINS University.) BYK.

G. Masing, *Über die Verdampfungswärme flüssiger Gemische.* Die mathe-

matische Abhandlung des Vfs. behandelt die von PLANCK abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen für das aus zwei Komponenten bestehende System Dampf-Fl. Die *Verdampfungswärmen der Gemische von Äthyl- und Propylalkohol und W.* werden berechnet und kritisch geprüft. Auf theoretischem Wege läßt sich die Forderung von MARGULES, wonach: $r_{a,10} - x \cdot r_a - (1 - x) \cdot r_{10} = q$ (r_a und r_{10} die molekularen Verdampfungswärmen der Komponenten, $r_{a,10}$ diejenige der Mischung, x u. $1 - x$ die Molekularkonzentration der Komponenten) ist, nicht ableiten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 174—97. Juli. St. Petersburg. Lab. d. Akzise-Verwaltung.)
FISCHER.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die Rolle der Uraniumsalze als photochemische Katalysatoren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 262; C. 1911. I. 873 u. M. BOLL, S. 577.) Vff. bestätigen durch neue Unterss. ihre früheren Beobachtungen über die Rolle der fluoreszierenden und radioaktiven Körper als photochemische Katalysatoren. Durch die untersuchten fluoreszierenden u. radioaktiven Substanzen — Uransalze, radioaktives BaCl_2 , Fluorescein, Äsculin, Chininsulfat, Thoriumoxyd, Thoriumsulfat, Na-Acetat, AgNO_3 — wurden mit alleiniger Ausnahme der Uransalze die photochemischen Rkk. in keinem Falle beschleunigt. Andererseits ist die Wirksamkeit der Uransalze auf eine besondere Art von Rkk. beschränkt, nämlich auf die Zers. der aliphatischen SS., speziell der zweibasischen und komplexen, wie *Oxalsäure, Malonsäure, Brenzweinsäure, Maleinsäure, Lävulin-säure.* Es handelt sich hier um Rkk., welche sich spontan im ultravioletten Licht vollziehen, und die unter dem Einfluß des Photokatalysators bereits im Sonnenlicht eintreten. Der Photokatalysator erniedrigt also die Schwingungsfrequenz der photochemischen Rk. in der gleichen Weise wie der gewöhnliche Katalysator die Temp. einer chemischen Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 333—35. [4/8.*])
DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

Victor Henri und René Wurmser, *Negative Photokatalyse von Wasserstoff-superoxyd.* (Vgl. S. 843.) Die Zersetzungsgeschwindigkeit des *Wasserstoffsuperoxyds* unter der Einw. *ultravioletter Strahlen* wird beträchtlich verlangsamt, wenn man Spuren von *Quecksüberchlorid, Kaliumcyanid, Jod, Schwefelwasserstoff, Natriumhyposulfit etc.* zufügt. Ebenso empfindlich wird die Zers. von H_2O_2 durch ultraviolette Strahlen beeinflusst durch die Ggw. von H_+ - und OH_- -Ionen. NaOH verlangsamt die photochemische Rk. bedeutend mehr als H_2SO_4 . Die Wrkg. der ultravioletten Strahlen zeigt manche Analogien mit der Wrkg. gewisser *Fermente.* Es scheint, daß in vielen Fällen einer Katalyse durch Fermente oder kolloidale Metalle die Wrkg. der Fermentgifte oder der Cofermente sich nicht auf die Katalysatoren, sondern auf die umzuwandelnden Substanzen erstreckt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 284—87. [28/7.*])
BUGGE.

Joachim Sperber, *Verdrängung von „Säuren“ durch Wasserstoffsuperoxyd („Überwassersäure“).* (Dritte Mitteilung; Nachtrag zu Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 166; C. 1913. I. 1491.) Die *Verdrängung von Ferro- und Ferricyanwasserstoff durch H_2O_2* kann man auf Uhrgläsern zeigen; bei einem Blindvers. mit den Blutlaugensalzen und W. allein bleibt bei der Verdunstung Farbe u. Krystallform der Blutlaugensalze erhalten; beim Parallelvers. mit Perhydrol werden die freien SS. gebildet, aus Ferrocyanwasserstoff teilweise auch Berlinerblau u. Eisenhydroxyd. — Aus Alkali-, schwieriger aus Erdalkalisulfiden wird „*Schwefelwasserstoffsäure*“ („*Hydriumsulfid*“) durch Perhydrol verdrängt (Nachweis durch Blei-

papier und Geruchsprobe). Es entstehen aus den festen Hydrosulfiden des K und Na Hyperaquate, welche durch die „Wassersäure“ (H_2O) unter B. von Aquaten u. Ausscheidung von „Überwassersäure“ zers. werden, welche in statu nascendi teilweise in „Wassersäure“ und Sauerstoff zerfällt. Beim NH_4SH bilden sich sehr viel H_2S , Spuren von NH_3 und kein O. — Die Erdalkalisulfide werden durch Perhydrol zum Teil zu Sulfaten oxydiert, zum Teil unter Entw. von H_2S zers. — Bei einem Gehalt der Sulfide an Polysulfiden scheidet sich auch Schwefel aus. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 469—72. 9/8. [Juni.] Zürich.) BLOCH.

A. Occhialini und E. Bodareu, *Die Dielektrizitätskonstante der Luft bis zu 350 Atmosphären aufwärts.* (Ann. der Physik [4] 42. 67—93. 26/8. — C. 1913. II. 336.) SACKUR.

H. Giran, *Über das Molekulargewicht des Schwefelsäureanhydrids.* Es wurde das Molekulargewicht von gasförmigem SO_2 unter Anwendung der von DE FORCRAND abgeänderten Formel von TROUTON $\frac{L + S}{T}$ bestimmt. Die molekulare Verdampfungswärme von fl. SO_2 wurde in der Nähe von 53° unter der Annahme von 80 als Mol.-Gew. zu $L = 9,49$ Cal., die Erstarrungswärme zu $S = 1,9$ Cal. bestimmt; T ist nach LICHTY 318 (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1440; C. 1913. I. 376). Danach gibt die Formel von DE FORCRAND 35,8. Das Resultat bestätigt die Genauigkeit des angenommenen Mol.-Gew. 80 und zeigt, daß das gasförmige Anhydrid im Augenblick der Verdampfung die einfache Formel SO_2 hat. Der etwas hohe Wert 35,8 (30 nach DE FORCRAND) zeigt beginnende Polymerisation während der Verflüssigung an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 375—76. [11/8.*.] BLOCH.

E. Jungfleisch und L. Brunel, *Über die Reaktionen zwischen Wasser und schwefeliger Säure bei verschiedenen Temperaturen. Bildung von hydroschwefeliger Säure.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 145—51. 16/8. — C. 1913. II. 413.) BLOCH.

E. Jungfleisch und L. Brunel, *Über den bei der Einwirkung von schwefeliger Säure auf Wasser freiwerdenden Schwefel* (vgl. S. 413). Es wurde der Zustand dieses aus intermediär gebildeter hydroschwefeliger S. sich abscheidenden Schwefels untersucht und gefunden, daß es weicher Schwefel ist, aber sein Zustand wird durch die bei der Abscheidung vorhandene Temp. beeinflusst. Über dem F. des oktaedrischen Schwefels (113°) scheidet sich eine Fl. ab, welche bei der Abkühlung je nach der Temp. in wechselnden Formen krystallisiert. War die Temp. in der Nähe von 100° gehalten, so zeigt sich ein Schm. des Schwefels bei einer beträchtlich niedrigeren Temp. als 113° ; nach dem Schm. findet er sich teils in Form von krystallisierten Massen, teils in Form von Tröpfchen, welche schließlich krystallisieren und dabei Kanonenkugelform behalten. Das bei überraschend tiefer Temp. eintretende Schmelzen rührt daher, daß der weiche Schwefel in der Nähe von 100° sich in oktaedrischen umwandelt, was unter Wärmeentw. geschieht, wodurch die Temp. der M. bis zum Schm. des Schwefels gesteigert wird. Bei Temp. gegen 68 bis 70° scheidet sich der Schwefel in weichem Zustand aus und fließt bei der Erwärmung in der Form sehr kleiner Kugeln zusammen. Es wurden sämtliche von VOGELSANG (Archives néerland. sc. exact. et nat. 5) angegebenen Formen beobachtet, die mkr. Kugeln und die Agglomeration der Kugeln, welche die Krystalliten und Longuliten zusammensetzen. Dagegen sind die Vf. nicht der Ansicht VOGELSANGS, daß diese Formen die Anfangsstufen zur Krystallisation bilden; sie stellen vielmehr weichen Schwefel dar, welcher erst durch Zustandsänderung in krystallisierten umgewandelt werden kann. — Der bei 60 — 70° er-

haltene weiche Schwefel bildet sehr kleine Kugeln, welche zu blattnerartigen Gebilden zusammenfließen; krystallisiert dieser weiche Schwefel, so ändern sich die Formen u. gehen über in baumähnlich aussehende. Die Annahme von VOGEL-SANG, daß sich der Ansatz der krystallinen Fäden an den mittleren Nervenstrang nach einem für die Krystallisation des S unveränderlichen Gesetz vollzieht, gilt nur unter bestimmten Bedingungen. — Vollzieht sich die Einw. von schwefeliger S. auf W. bei gewöhnlicher Temp., so erfolgt sie sehr langsam u. unter B. von krystallisiertem Schwefel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 257—62. [28/7.*]) BLOCH.

Maurice Hamy, *Über die Untersuchung der Strahlungen des Stickstoffs*. Die von leuchtenden Gasen emittierten *Lichtstrahlen* sind nicht monochromatisch, sondern, wie das Interferenzspektroskop zeigt, der Ausdruck von Ätherschwingungen, deren Wellenlängen innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen liegen. Experimentell äußert sich diese Tatsache in einer progressiven Änderung der Deutlichkeit der Spektralstreifen, wenn man den Gangunterschied der interferierenden Strahlen wachsen läßt, sowie in dem Verschwinden der Streifen, wenn dieser Gangunterschied einen bestimmten Wert δ erreicht. Für ein verd. Gas, bei dem man die Wrkg. der Stöße der sich bewegenden Teilchen vernachlässigen kann, ergibt die kinetische Theorie im Verein mit dem DOPPLER-FIZEAUSCHEN Prinzip für δ den Ausdruck: $\delta = 0,61 \lambda \cdot 10^6 \sqrt{\frac{m}{T}}$, worin m die Atommasse des Gases und T seine absol. Temp. ist. Diese Gleichung steht im Einklang mit den experimentellen Resultaten, welche die Unters. von Linienspektren ergeben hat. Die Vf. stellen fest, daß dieselbe Formel auch auf *Bandenspektren* angewandt werden kann, insbesondere, daß die brechbaren Banden des positiven *Stickstoffspektrums* (Wellenlängen der Köpfe der Banden zwischen λ 440 und 410) dem gleichen Gesetz gehorchen wie die Linienspektren. Dieses Gesetz ist unabhängig von den Theorien über die Entstehung der Lichtschwingungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 253—57. [28/7.*]) BUGGE.

C. Porlezza und G. Norzi, *Beitrag zur Kenntnis des zweiten Wasserstoffspektrums*. (Gazz. chim. ital. 43. II. 97—108. — C. 1911. II. 1203.) BYK.

C. Porlezza, *Beitrag zur Kenntnis des zweiten Wasserstoffspektrums. II*. (Gazz. chim. ital. 43. II. 109—17. — C. 1912. I. 10.) BYK.

C. Porlezza, *Beitrag zur Kenntnis des Bandenspektrums von Siliciumtetrafluorid*. (Gazz. chim. ital. 43. II. 124—28. — C. 1912. I. 399.) BYK.

A. Fowler, *Beobachtungen der Hauptserien und anderer Serien von Linien im Spektrum des Wasserstoffes*. Vf. beobachtet die Hauptserien und scharfen Serien der H_2 -Linien bei Durchgang einer starken, kondensierten Entladung durch eine Mischung von H_2 und He. Dabei wurden 4 Glieder der Hauptserie und drei der scharfen Serie, die im Stern ζ puppis vorkommt, identifiziert. Die Linien der Hauptserie haben eine etwas kleinere Wellenlänge, als von RYDBERG berechnet worden war; die Wellenlänge der ersten Linie ist 4685,98 Angströmeinheiten im ROWLANDSchen System. Eine zweite Hauptserie von H_2 -Linien wurde entdeckt; die erste Linie hat die Wellenlänge 3203,30, und die Linien konvergieren zu derselben Grenze wie die der ersten Hauptserie. Vf. sieht in der Erzeugung der neuen Linien ein Anzeichen dafür, daß es auf den Himmelskörpern keine anderen Arten von Materie gibt, wie auf Erden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 12. 357—71. Aug. 1913. [Dez. 1912.]) BYK.

C. Sandonnini, *Binäre Systeme aus Thalliumchlorür und den Chloriden einiger zweiwertiger Metalle.* (Vgl. S. 338.) Das System $TlCl-PbCl_2$ bildet bei höherer Temp. feste Lsgg. in jedem Verhältnis im Gegensatz zu dem Verhalten des KCl und entsprechend dem schwermetallartigen Charakter des Tl . Zwischen $TlCl$ und $SrCl_2$ existiert die Mischbarkeit auch noch bei tieferen Temp. Mit $HgCl_2$ werden außer Mischkrystallen noch die Verb. $TlCl-HgCl_2$ und $4TlCl-HgCl_2$ (?) gebildet. Mit $CdCl_2$ entsteht die Verb. $TlCl-CdCl_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 20—27. 6/7. [22/6.] Padua. Univ.-Lab. f. allg. Chem.) BYK.

S. Pienkowski, *Über den Ursprung einiger Bandengruppen im Fränkenspektrum der Strontiumsalze.* Der Bogen zwischen Platinelektroden besteht unter den Bedingungen des Vfs. aus Kern und Aureole. Nur der Kern vermag in einer $Sr-Cl_2$ -Perle ein Bandenspektrum zu erregen. Eine erste Gruppe innerhalb desselben ist dem $SrCl_2$ eigentümlich, weil es in keiner anderen Verb. dieses Metalles auftritt. Eine zweite Gruppe dagegen gehört dem Oxyd an und verschwindet, wenn man in einer H_2 -Atmosphäre arbeitet. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 607—13. 5/7. [Juni.] Physikal. Inst. d. Univ. Lüttich.) BYK.

A. Damiens, *Über die Produkte der unvollständigen Reduktion des Cerioxyds.* Nach STERBA (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1056; C. 1902. I. 1347) bildet sich bei der Einw. einer begrenzten Menge Kohlenstoff auf Cerioxyd im elektrischen Ofen ein Ceroxycarbid von der Zus. $CeC_2 \cdot 2CeO_2$, welches durch SS. unter Entw. eines von ammoniakalischer Kupferchlorürslg. völlig absorbierbaren Gases zersetzt wird. Vf. hat, um die Zwischenstufen der Umwandlung des CeO_2 in Carbid kennen zu lernen, Prodd. von steigendem Kohlenstoffgehalt dargestellt, dieselben analysiert, deren polierte Oberfläche untersucht und die bei der Zers. durch W. und SS. entstehenden Gase bestimmt. Alle diese Prodd. enthielten rote, durch W. nur schwer angreifbare Krystalle, bisweilen auch Graphit und das Carbid CeC_2 , welches durch W. augenblicklich zers. wird. Diese roten Krystalle erwiesen sich als Mischkrystalle von Cericarbid, CeC_3 und Cerioxyd. Das angebliche Ceroxycarbid von STERBA besitzt die l. c. angegebene Zus. nicht. Die Reduktion des CeO_2 durch Kohlenstoff verläuft vielmehr in 3 Stadien:

$$2CeO_2 + C = Ce_2O_3 + CO; Ce_2O_3 + 9C = 2CeC_3 + 3CO; CeC_3 = CeC_2 + C.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 335—38. [4/8.*]) DÜSTERBEHN.

Karl F. Lindman, *Über die Absorption Hertzscher Wellen im Eisen.* Nach früheren Messungen des Verfassers (Ann. der Physik [4] 4. 617) werden elektrische Wellen aus unmagnetischen Metallspiegeln ohne merklichen Intensitätsverlust reflektiert. Es blieb aber die Frage offen, ob dies auch an magnetischen Metallen der Fall ist, oder ob dadurch ein Intensitätsverlust zustande kommt, daß die Magnetisierung des betreffenden Metalles den schnellen elektrischen Wellen folgt. Zur Beantwortung dieser Frage wird nach zwei Methoden gearbeitet. Es wird die Absorption von Wellen von 26 cm Länge an einem Resonatorensystem aus Eisen mit der Absorption an einem ähnlichen System aus Kupfer verglichen und festgestellt, daß sie in Eisen größer ist als in Kupfer. Ferner wird der Intensitätsverlust durch Reflektion an Spiegeln dieser beiden Metalle untersucht. Die beobachteten Abweichungen liegen durchweg in dem Sinne einer etwas schwächeren Reflektion an Eisen, doch liegen sie innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Eine merkliche Abweichung darf der Theorie gemäß nur dann auftreten, wenn die Permeabilität des Eisens größer ist, als bisher angenommen wurde. (Ann. der Physik [4] 42. 30—44. 26/8. [17/5.] Helsingfors. Physik. Lab. d. Univ.)

SACKUR.

H. Rubens und O. von Baeyer, *Über den Einfluß der selektiven Absorption des Wasserdampfes auf die Energieverteilung der langwelligen Quecksilberdampfstrahlung.* (Vgl. RUBENS und v. WARTENBERG, S. 334.) Da auch die mit Hilfe der Quarzlinse methode ausgesonderte, äußerst langwellige Strahlung der Quarzquecksilberlampe von W.-Dampf merklich absorbiert wird, so untersuchten Vff., ob in diesem Falle gleichfalls ein Einfluß der W.-Dampfabsorption auf die Energieverteilung nachzuweisen sei. Die Verss. ergaben, daß ein derartiger Einfluß, so weit der W.-Dampfgehalt der im Strahlengange befindlichen Zimmerluft in Frage kommt, sehr gering ist, daß aber, wenn auf künstlichem Wege in den Strahlengang W.-Dampfschichten von genügender Stärke eingeführt wurden, eine merkliche Veränderung der Energieverteilung eintritt. Doch wird die beobachtete Zweiteilung der langwelligen Hg-Dampfemission nicht durch den W.-Dampf der Zimmerluft bewirkt. Die selektive Absorption hinreichend dicker Schichten von W.-Dampf auf diese Strahlung ist im kurzwelligen Teile bedeutend stärker als im langwelligen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 802—9. 24/7. Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Albin Kurtenacker, *Über komplexe Kupfernitrile.* Die aus Kupfersalzlsgg. mit Nitriten entstehenden komplexen Kupfernitrile entsprechen der allgemeinen Formel $Me'Me'[Cu(NO_2)_n]$ mit Ausnahme eines Kaliumkupfernitrils, dem nach FOCK (Zeitschr. f. Kristallogr. u. Min. 17. 189) die Zus. $3KNO_2 \cdot Cu(NO_2)_2$, nach HAMPE (LIEBIGS Ann. 125. 345) $3KNO_2 \cdot Cu(NO_2)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ zukommt, das aber von beiden Autoren nicht rein erhalten wurde. Vf. hat das Salz analysenrein, sowie analoge Verbb. dargestellt und die Zus. der Kupfernitrilsg. untersucht. — Das beim Eindunsten einer mit überschüssiger KNO_2 versetzten Kupfersulfatlsg. nach Abtrennen des ausgefallenen $Cu(OH)_2$ schließlich krystallisierende Salz ist mit $Cu(OH)_2$, von welchem es nicht zu trennen ist, verunreinigt. Durch Versetzen eines Gemisches der kaltgesättigten wss. Lsgg. von 50 g $CuSO_4$ u. 120 g KNO_3 mit der 2—3-fachen Menge CH_3OH u. Zusatz von Essigester zu dem grünen Filtrat erhält man reines *Kaliumkupfernitril*, $K_3[Cu(NO_2)_2]$, in langen, glänzenden, fast schwarzen Nadeln; Ausbeute ca. 15 g. Die Krystalle sind rein an der Luft völlig haltbar, zers. sich aber, wenn mit basischem Salz oder $Cu(OH)_2$ verunreinigt, nach einiger Zeit unter Entw. von NO und Hinterlassung einer blauen M. In W. ist das reine Salz sll. zu einer tiefgrünen, klaren, längere Zeit haltbaren Lsg., aus der sich beim Erhitzen allmählich ein blauer Nd. abscheidet; zll. in A., CH_3OH und Aceton, unl. in den übrigen organischen Mitteln. — Rubidiumkupfernitril, $Rb_3[Cu(NO_2)_2]$, aus der Konz. Lsg. von 3 Mol. Rb_2SO_4 , 2 Mol. $CuSO_4$ und 5 Mol. $Ba(NO_2)_2$ beim Filtrieren, Eindunsten im Vakuum, wobei etwas basisches Kupfernitril auskrystallisiert, dann Zusatz von A.; Nadeln, in Form und Farbe dem Kaliumsalz gleich, sll. in W., zll. in A., zers. sich beim Lösen in CH_3OH und Füllen mit Essigester.

Beim Eindunsten einer konz. Lsg. von 50 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u. 100 g $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ nach dem Filtrieren vom $BaSO_4$ erhält man ein komplexes *Bariumkupfernitril*, $2CuO \cdot BaO \cdot 2N_2O_3 \cdot H_2O = Ba[Cu(NO_2)_2]_2$ oder: $Ba \cdot Cu[Cu(NO_2)_4]$; blattgrüne, vierseitige Doppelpyramiden, meist mit abgestumpfter Spitze. Rein völlig luftbeständig, beginnt sich aber nach einiger Zeit unter Feuchtwerden, Blaufärbung und Entw. von NO zu zers., wenn es nicht ganz getrocknet oder von der Mutterlauge befreit wurde; unl. in W. und A., zers. sich beim Liegen in W., langsamer mit A., gibt bei 110° kein W. ab. — Bei Verss. zur Darst. der entsprechenden Kupferdoppelnitrile von Na, NH_4 , Li, Mg, Zn, Ni, Co, Mn, Fe und Sr schieden sich beim Eindunsten nur Kupfernitrile aus, aus der stark eingeeengten Lsg. das 2. Metall als neutrales oder basisches Nitrit oder Hydroxyd. — Ein *Kupfernitril* der Zus.

$2\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird beim Eindunsten einer Kupfernitritlösung mit Lsgg. von Zink-, Nickel- oder Mangannitrit in größerer Menge erhalten und tritt auch beim Verdunsten einer Kupfernitritlsg. für sich neben basischen Nitriten auf. Die beste Ausbeute und das reinste Salz erhält man beim Eindunsten von Kupfer- mit Zinknitritlsg. Die aus äquivalenten Mengen CuSO_4 , ZnSO_4 u. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ erhaltene, anfangs ziemlich beständige Lsg. zers. sich von einer bestimmten Konzentration ab immer stärker unter Entw. von NO u. scheidet grüne, vierseitige, teilweise durch Pyramidenflächen begrenzte Prismen des obigen Salzes ab, das nach raschem Trocknen mit A. u. Ä. haltbar ist, sich aber in Berührung mit Feuchtigkeit rasch zers.; verhält sich dem Bariumkupfernitrit sehr ähnlich, ist aber gegen W. u. A. noch unbeständiger. Das Salz ist stets mit einer geringen Menge Zn (resp. Ni oder Mn) verunreinigt; das H_2O entweicht nicht bei 100° . Die Konstitution entspricht vermutlich der Formel $\text{H}\left[\text{Cu}\left(\frac{\text{NO}_2}{\text{OH}}\right)_2\right]$, bezw. $\text{H}_2\text{Cu}\left[\text{Cu}\left(\frac{\text{NO}_2}{\text{OH}}\right)_2\right]$.

In Kupfernitritlsgg. läßt sich die Überföhrungszahl nicht bestimmen, da an der verkupferten Elektrode Zers. unter Entw. von NO erfolgt und sich bei Stromdurchgang an Anode u. Kathode große Mengen basischen Salzes abscheiden. Das Vorhandensein von Komplexanionen konnte aber in dem von NERNST beschriebenen App. zur Demonstration der Wanderungsgeschwindigkeit nachgewiesen werden. Bei einer Lsg. von 1 Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ pro l rückte die grüne Trennungsfläche gegen Kaliumnitratlsg. bei Stromdurchgang gegen die Anode, bei einer Lsg. von $\frac{1}{4}$ Mol. $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ dagegen in Richtung der Kathode, anscheinend weil die komplexen Anionen beim Verdünnen der Lsg. weitgehend in ihre Bestandteile zerfallen. Daß auch eine konz. Lsg. erhebliche Mengen Cu^{++} - u. NO_2^- -Ionen enthält, geht daraus hervor, daß sie keinerlei anormale Rkk. gibt. — Beim Eindunsten einer Kupfernitritlsg. mit Lsgg. von NaNO_2 oder $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ scheidet sich ein *basisches Kupfernitrit*, $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_2)_2$, ab; stahlblaue, sechsseitige Blättchen, unl. in Wasser. — Ein Salz $3\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ wird beim Verdunsten von Kupfernitritlsg. mit überschüssiger LiNO_2 , in geringerer Menge auch mit anderen Nitriten, erhalten; stäbchenförmige, lichtblaue Kryställchen, luftbeständig, unl. in W. — Die von HAMPE (l. c.) und RAY (Jour. Chem. Soc. London 91. 1405; C. 1907. II. 1225) durch Eindunsten von Kupfernitritlsg. erhaltenen Körper sind Gemische. Beim Eindunsten einer Kupfernitritlösung im Vakuum erhält man ein Gemisch von Krystallen, die teilweise aus dem basischen Salz $2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_2)_2$, größtenteils aber aus dem Komplexsalz $\text{H}\left[\text{Cu}\left(\frac{\text{NO}_2}{\text{OH}}\right)_2\right]$ bestehen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 204—15. 8/7. [16/5.] Brünn. Lab. f. anorg., phys. u. analyt. Chemie d. deutschen techn. Hochschule.)
HÖHN.

W. JEVONS, *Spektroskopische Untersuchungen im Zusammenhang mit der aktiven Modifikation des Stickstoffs. Spektren, die von den Tetrachloriden des Siliciums und Titans entwickelt werden.* (Vgl. STRUTT, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 219; C. 1911. II. 346.) Vf. untersuchte die Spektren, die das Nachleuchten des Stickstoffs bei der Einführung der Dämpfe von *Siliciumtetrachlorid* und von *Titan-tetrachlorid* erzeugen. In Ggw. von SiCl_4 tritt ein neues System von Banden zwischen λ 3800 und 4950 auf, deren Köpfe nach Rot zu abgestufte Intensität zeigen. Die Intensität der Banden hat Minima in der Nähe der Köpfe, ähnlich wie bei den Banden des Cyannachleuchtens. Die Wellenlängen der Köpfe wurden bestimmt; ihre Frequenzen ließen sich in Gruppen anordnen, die Ähnlichkeiten mit der Klassifizierung der Cyanbanden und der positiven Stickstoffbanden aufweisen. Die neuen Banden kommen nicht im Spektrum der Entladung durch SiCl_4 vor. Vf. führt sie daher auf ein *Siliciumnitrid* zurück. Das TiCl_4 -Nachleuchten entwickelt

dagegen keine Banden einer entsprechenden Ti-N-Verb. Sein Spektrum ist das des Ti-Bogens und zeigt außerdem noch die Gruppe der für $TiCl_4$ charakteristischen Streifen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 187—93. 27/8. [26/6.]*) South Kensington. Imp. Coll. of Science and Technology.) BURGEE.

G. K. Burgess und R. G. Waltenberg, *Schmelzpunkte refraktärer Elemente*. I. *Elemente vom Atomgewicht 48 bis 59*. Es wird gezeigt, daß das Mikropyrometer (vgl. BURGESS, Physikal. Ztschr. 14. 158; C. 1913. I. 1253) zu einem Präzisionsinstrument für die Best. der Schmelzpunkte refraktärer (widerspenstiger, hochschmelzender) Metalle und Salze ausgestattet werden kann. Bei den untersuchten Metallen ist die Wrkg. der Legierungsbildung mkr. Teilchen auf Platin u. Iridium nicht festzustellen, bis das Schmelzen erfolgt ist. Für Ni, Co und Fe konnte der Nachweis geführt werden, daß die Schmelzung für kleine Teilchen auf den Holzstreifen bei derselben Temperatur eintritt, wie für größere Mengen in Tiegeln von Magnesia.

Unter der Annahme der FF. von Ni zu 1452° , von Pd zu 1549° und von Pt zu 1755° und unter Benutzung der Eichungsgleichung für die Pyrometerlampe von der Form $\log c = a + b \log T$ für das untersuchte Intervall wurden die FF. von Fe, Co, Cr, Mn, V und Ti mit dem Mikropyrometer und von Ni, Co und Fe auch in größeren Stücken im elektrischen Ofen bestimmt, und zwar wurden alle Schmelzungen in reinem Wasserstoff vorgenommen, beim Eisen auch im Vakuum. Bei Cr, Mn und V waren völlig reine Materialien nicht zu beschaffen; die FF. der reinen Elemente sind daher in der nachstehenden Tabelle nur schätzungsweise angegeben:

| | F. mit Mikropyrometer | Reinheitsgrad | Wahrscheinlicher F. des reinen Elements |
|--------------|-----------------------|---------------|--|
| Ni | 1449° | 99,83 | 1452° ± 3 |
| Co | 1477° u. 1478° | 99,95 | 1478° ± 5 |
| Fe | 1533° u. 1528° | 99,98 | 1530° ± 5 |
| Mn | 1255° | 97—98 | 1260° ± 20 |
| Cr | 1520° | 98—99 | 1520° > Fe? |
| V | 1720° | 97—98 | 1720° ± 30 |
| Ti | 1794° | 99,9 | 1795° ± 15. |

(Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 361—72. 12/8. [24/5.] Bureau of Standards Washington.)

BLOCH.

Otto Ruff, *Arbeiten im Gebiete hoher Temperaturen*. I. *Über das Schmelzen und Verdampfen unserer feuerbeständigsten Oxyde im elektrischen Vakuumofen*. Gemeinschaftlich mit Hermann Seiferheld und Joseph Suda. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1564; Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1459; C. 1910. II. 181; 1911. II. 1412.) Es wurde das Verhalten der als einigermaßen feuerbeständig bekannten Oxyde (Berylliumoxyd, BeO , Magnesiumoxyd, MgO , Calciumoxyd, CaO , Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , Zirkondioxyd, ZrO_2 , Yttriumoxyd, Y_2O_3 , Zinndioxyd, SnO_2 , Titandioxyd, TiO_2 , Cerdioxyd, CeO_2 , Thordioxyd, ThO_2 , Niobpentoxyd, Nb_2O_5 , Tantalpentoxyd, Ta_2O_5 , Chromoxyd, Cr_2O_3 , u. Lanthanoxyd, La_2O_3) beim Erhitzen bis zum Schm. untersucht, um festzustellen, ob sich der F. des einen oder anderen als Temperaturnormale verwerten ließe; gleichzeitig sollten Anhaltspunkte dafür gewonnen werden, in wie weit sich diese Oxyde zur Herst. von feuerfesten Gefäßen eigneten, welche in evakuierten Kohlerohrweiterstandsofen Verwendung finden könnten.

Es hat sich gezeigt, daß allein das *Aluminiumoxyd* hinreichend glatt und unabhängig von der reduzierenden Wrkg. der Ofenatmosphäre schm., so daß dessen F. mit 2010° ($\pm 10^\circ$; $C_2 = 14\,600$) als *Temperaturnormale* benutzt werden kann.

Möglicherweise eignen sich dazu auch die Schmelztemp. des *Berylliumoxyds* (ca. 2525°) u. des *Zirkonoxids* (ca. 2585°). Bei Berylliumoxyd muß aber erst noch die Abhängigkeit seiner Reduzierbarkeit vom Druck und von der Zus. der Ofenatmosphäre näher definiert werden und beim Zirkonoxyd sind noch eingehendere Studien über dessen Zus. vor dem Schmelzen nötig. Die für die übrigen Oxyde mitgeteilten FF. (vgl. Original) dürfen meist nicht als diejenigen der reinen Substanzen angesehen werden, sondern sind diejenigen von Gemischen mehrerer Oxyde eines und desselben Elements oder von Gemischen der Oxyde mit Carbid, bezw. Oxycarbid.

Zur *Herst. feuerfester Gefäße* dürften sich das Berylliumoxyd und Zirkonoxyd eignen, während der F. des Aluminiumoxyds schon zu niedrig liegt. Ihnen kann das Magnesiumoxyd zugesellt werden, sofern sich dessen verhältnismäßig rasche Verdampfung durch geeignete Mittel beheben läßt. Oxyde mit gleichfalls sehr hohen FF., wie Thoroxyd, Yttriumoxyd, Chromoxyd und Calciumoxyd erscheinen für diesen Zweck weniger geeignet, weil sie schon durch die Ofenatmosphäre, mit Ausnahme des Calciumoxyds, selbst unter vermindertem Druck, bis zu den Carbiden reduziert werden.

Eingehender ist das Verhalten des *Titanioxyds* untersucht worden, weil es bei verhältnismäßig niedriger Temp. eine ähnliche Umwandlung wie das Zirkonoxyd zeigt u. darum zur Schaffung der experimentellen Unterlagen für die Unters. des letzteren geeignet erschien. Das amorphe Titanoxyd verfärbt sich schon etwas beim Erhitzen auf etwa 1000° und liefert bei 1450° im Laufe einiger Stunden ein blaues Oxyd mit Bronzereflexen, welches die Zus. Ti_2O_3 hat und als *Tetratitanotrititanat* = $2Ti_2O_3 \cdot 3TiO_2$ aufgefaßt werden kann. Das gleiche Oxyd ist auch von VON DER PFORDTEN (LIEBIGS Ann. 237. 201) bei der Reduktion von TiO_2 im H-Strom erhalten worden. Es wird bei Rotglut (ca. 900°) von Sauerstoff, Wasserdampf und CO_2 oxydiert — unter B. von H, bezw. CO; HCl-Gas liefert bei derselben Temp. $TiCl_4$ und H, trockenes Cl merkwürdigerweise zunächst ein Sublimat von $TiCl_3$ neben einem Rückstand von TiO_2 u. erst beim Hinzutreten von Feuchtigkeit Oxychlorid und Wasserdampf.

Um den störenden Einfluß der Kohleunterlage auszuschalten, wurden manche der Oxyde auf etwa $\frac{1}{2}$ cm starke Plättchen aus ZrO_2 oder aus MgO oder auf längere dicke Zylinder aus demselben Oxyd wie das zu untersuchende aufgesetzt. — Der Aschegehalt der aus Preßkohle gefertigten Heizrohre ist manchmal beträchtlich und erreicht 1,7%; die Asche enthält SiO_2 , Al_2O_3 , CaO u. Fe_2O_3 , sowie nicht unerhebliche Mengen Schwefel (z. B. 1,8% der Asche).

Nach den gemachten Erfahrungen dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß alle in Kohlerohr widerstandsöfen optisch bestimmten Temp. des Schmelzens und Verdampfens von Oxyden und Metallen mit Vorsicht aufzunehmen sind; trotzdem behalten sie vorläufig als Feuerfestigkeitswerte ihre Bedeutung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 373—400. 12/8. [18/6.] Anorg. u. elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.)

BLOCH.

J. H. Andrew und A. Holt, *Die thermischen Effekte, die durch Erhitzen und Abkühlen von Palladium in Wasserstoff hervorgerufen werden*. Eine Änderung des Betrages, in dem Wasserstoff von Palladium okkludiert wird, tritt, wie verschiedene Beobachter gefunden haben, bei einer Temp. von ca. 100° ein. Zur Erklärung dieser Änderung könnte angenommen werden 1. eine polymorphe Veränderung des Metalls oder seiner Oberfläche, 2. die B. oder Dissoziation einer Verb. oder festen Lsg. mit Wasserstoff, 3. eine bei verschiedenen Temp. vor sich gehende Adsorption des Wasserstoffs einerseits, eine Diffusion in das Metall hinein andererseits. Da die Okklusion von einer Wärmeentw. begleitet ist, suchen Vff. vom

thermischen Standpunkt aus zwischen obigen Erklärungsmöglichkeiten zu entscheiden. Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt: Das Metall wurde im Vakuum erhitzt und abgekühlt; Pd wurde in H erhitzt und abgekühlt, nachdem es H in der Kälte bis zum Aufhören der anfänglichen Wärmeentw. okkludiert und seine normale Temp. wieder erreicht hatte; Pd wurde ohne vorherige Gasokklusion und Wärmeentw. in H erhitzt und abgekühlt; Pd wurde nach dem Abkühlen in H und Evakuieren in der Kälte erhitzt, und das noch okkludierte Gas kontinuierlich mit der Pumpe entfernt; das im Vakuum erhitzte Pd wurde in H gebracht und darin abgekühlt. Aus den bei diesen Verss. erhaltenen Kurven glauben die Vff. schließen zu können, daß Pd dimorph ist; die Stabilität der beiden allotropischen Formen hängt von der Temp. ab. Beide Modifikationen lösen H; in Ggw. der amorphen Form erfolgt die Lsg. rapide, in ihrer Abwesenheit nur langsam. Oberhalb 150° haben alle Modifikationen des Metalls gleiche Affinität für das Gas. Das rapide okkludierte Gas ist wahrscheinlich in dem Metall in molekularer Form vorhanden; es wird unter Wärmeabsorption frei, während bei der Okklusion Wärme entwickelt wird. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 170—86. 27/8. [26/6.*] Manchester u. Liverpool. Univ.)

BUGGE.

Organische Chemie.

Colin Campbell und Albert Parker, *Die Darstellung und Analyse des Methans*. Aus Zinkmethyl und k. W. entsteht ein durch Äthan verunreinigtes Methan, das nicht gereinigt werden kann. Auch das aus technischem Aluminiumcarbid gewonnene CH₄ ist sehr unrein; dagegen erhält man beim Erwärmen von einigermaßen reinem, geschmolzenem Aluminiumcarbid (100 g) mit ca. 350 ccm ausgekochtem W. auf 90° ein Gas, das nach dem Waschen mit ammoniakal. CuCl u. verd. H₂SO₄ nur noch größere Mengen H enthält. Da eine Trennung der Gase durch Verflüssigung des Methans wegen der beträchtlichen Löslichkeit des H in fl. CH₄ nur unter erheblichen Verlusten an CH₄ möglich ist, muß man dem Gase etwas mehr als die zur Verbrennung des H erforderliche Menge O beimischen u. das Gemisch bei 100° über Palladiumschwarz leiten; nach dem Waschen mit KOH und alkal. Pyrogallol ist das Gas rein. Zur Best. des in CH₄ enthaltenen H mischt man das reine Gas mit wenig O und leitet das Gemisch 2—3 mal bei 90—100° über Pd-Schwarz; aus der eintretenden Kontraktion ergibt sich der H-Gehalt mit sehr befriedigender Genauigkeit. — Kürzlich hat J. HARGER (Colliery Guardian 1913. März) CH₄ aus Aluminiumcarbid mittels CuO bei 160° von H befreit. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1292—97. Juli. Manchester. Univ.)

FRANZ.

N. Zelinsky, *Über Struktur und Eigenschaften des Vinyltrimethylens*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1870—73. — C. 1913. I. 605.)

FRÖHLICH.

A. P. N. Franchimont und H. J. Backer, *Absorptionspektren der Kupferderivate primärer aliphatischer Amine*. In Übereinstimmung mit den entsprechenden Co-Derivaten krystallisiert die Cu-Verb. des Methylnitramins wasserfrei, während das Äthylnitraminderivat 2 Mol. W. enthält (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 2256—60; C. 1913. I. 781). Die Cu-Salze des Methyl- und Äthylnitramins absorbieren bedeutend mehr Licht, als eine Cu(NO₂)₂-Lsg. mit gleichem Cu-Gehalt. Die Spektren der beiden Nitraminsalze sind fast identisch und zeigen kein einziges Absorptionsband. Eine ammoniakal. Kupferoxydlsg. erzeugt eine selektive Absorption in der gelben Partie des Spektrums und, wie das Cu(NO₂)₂, ein undeutliches Band im Ultraviolett. Das Licht, welches die Cu-Verb. des Äthylnitroso-

hydroxylamins durchgehen läßt, ist stärker violett, als dasjenige der Nitraminverbb.; das Band des durchgehenden Lichtes liegt auf der Seite der kurzen Wellenlängen.

Elektrische Leitfähigkeit der beschriebenen Lsgg. (v = Zahl der Liter, enthaltend 1 Gramm-Mol. des Na-Salzes, bezw. 0,5 Gramm-Mol. des Cu-Salzes):

| | $v = 10$ | $v = 20$ | $v = 40$ | $v = 80$ | $v = 160$ |
|--|----------|----------|----------|----------|-----------|
| Methylnitramin | 0,83 | 1,18 | 1,68 | 2,39 | 3,4 |
| Na-Salz des Methylnitramins | 59,8 | 63,5 | 68,9 | 71,6 | 73,9 |
| Cu-Salz des Methylnitramins | 16,0 | 21,2 | 28,1 | 35,7 | 44,3 |
| Cu-Salz des Äthylnitramins . | 14,9 | 20,4 | 27,3 | 35,2 | 44,0 |
| Cu-Salz des Äthylnitrosohydr- oxylamins | 2,5 | 2,7 | 3,0 | 3,3 | — |
| Kupfernitrat | 72,9 | 82,5 | 88,6 | 94,1 | 99,2 |

(Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 158—63. [8/4.] Leiden. Organ. Lab. d. Univ.)
SCHÖNFELD.

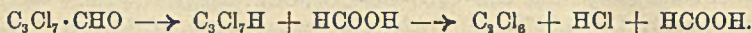
G. Stadnikow, *Über die Grignardsche Reaktion.* (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 1—20. — C. 1913. I. 21.)
FRÖHLICH.

G. Stadnikow und S. Kusmina-Aron, *Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ätherate der Alkylmagnesiumhalogenide.* (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 20—25. — C. 1913. I. 21.)
FRÖHLICH.

J. Böeseken und A. Schimmel, *Über die katalytische Wirkung. VII. Die Polymerisation des Chlorals.* Bei Ggw. kleiner Pyridinmengen beginnt sofort die Polymerisation des Chlorals zu *Metachloral*. Zunächst entsteht eine *gelatinöse Modifikation* des Metachlorals, die bald in eine *undurchsichtige* und mit der Zeit in eine *durchsichtige* übergeht. Letztere ist wahrscheinlich das wahre Metachloral, während die undurchsichtige Form ein pseudobinäres System darstellt. Bei Anwendung von 8 Mol. Pyridin auf 100 Mol. Chloral ist die Polymerisation des letzteren eine fast quantitative, und es wird der Gleichgewichtszustand Chloral \rightleftharpoons Metachloral erreicht. Während dieser Dislokationsphase (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 85—112; C. 1910. I. 1501) stehen die Moleküle des Chlorals unter dem Einfluß des Katalysators, ohne sich mit ihm zu verbinden. — Bei größeren Pyridinmengen nimmt die Menge des Metachlorals ab, bis zur vollständigen Auflösung des letzteren. — Bei Anwendung von rauchender H_2SO_4 als Katalysator ist die Wrkg. eine analoge. Bei größeren Mengen H_2SO_4 findet Verschiebung des Gleichgewichtes Chloral \rightleftharpoons Metachloral, bis zum Verschwinden des letzteren statt. Durch Abkühlen kann ein Additionsprod. von der Zus. $(C_2Cl_2HO)_m(SO_3)_n(H_2O)_p$ abgeschieden werden (GRABOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1433; BÖESEKEN, Chemisch Weekblad 7. 127; C. 1910. I. 1002). Beim Erwärmen des Systems Chloral + viel rauch. H_2SO_4 findet Dissoziation des Chlorals zu CCl_2 , CO und HCl statt (Dissoziationsphase). — Mit kleinen $AlCl_3$ -Mengen keine Polymerisation; bei Verwendung eines Überschusses dieses Katalysators scheidet sich ein kristallisiertes Additionsprod. ab, welches Chloral und $AlCl_3$ enthält (Assoziationsphase). In der durch Erwärmen erreichbaren Dissoziationsphase findet Zers. des Chlorals zu C_2Cl_4 , HCl, CO usw. statt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 112—27. [29/1.] Delft. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)
SCHÖNFELD.

J. Böeseken und A. Schimmel, *Die Modifikationen des Metachlorals und die Zersetzung des Chlorals durch Aluminiumchlorid. Das Perchlorbutanal, $CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CHO$.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Vf. ist der Ansicht, daß die in der Literatur

erwähnten Polymere des Chlorals in Wirklichkeit Gemische darstellen. Das von COMBES (Ann. Chim. et Phys. [6] 12. 267; C. 87. 1342) beschriebene Polymere, das er durch Einw. von AlCl_3 auf Chloral erhielt, wurde der Nachprüfung unterzogen. Trotz der gleichen Arbeitsweise konnte keine Spur des Polymeren vom Kp. 239,5—240° erhalten werden. Es fand vielmehr Zers. des Chlorals zu C_3HCl_5 , C_2Cl_4 , CO und HCl statt. Aus dem hinterbliebenen Öl isolierten die Vff. das *Perchlorbutanal*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$; derbe Krystalle; F. 45,5—48°, Kp._{30—36} 145,5 bis 147°. Mit Alkali erleidet die Verb. folgende Zers.:



Diese Rk. diente zum Konstitutionsnachweis. Mit AlCl_3 erhitzt, zersetzt sich der Aldehyd unter Entw. von CO. — Durch den ungesättigten Zustand ist das Chloralmolekül befähigt, sich mit eigenen wie mit fremden Mol. zu verbinden. Andererseits ist es aber übersättigt und kann durch Katalysatoren leicht zersetzt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 128—33. [29/1.] Delft. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

H. Euler und Henry Cassel, *Über die Spaltung von Chloressigsäure*. Es hat sich gezeigt, daß der Vorgang der Zers. der Chloressigsäure durch W.:



lichtempfindlich ist, und zwar für kurze ultraviolette Strahlen. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe von HERÆUS mit 2,5 Ampère Stromstärke bei 58 Volt Spannung. Durch die Belichtung mit ultraviolettem Licht von geringerer Wellenlänge als 250 $\mu\mu$ wurde unter den gegebenen Bedingungen bei 27,5° die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 50-fache erhöht. Die Belichtung entspricht einer Temperaturerhöhung um ca. 60°. *Bromessigsäure* scheint gegenüber ultraviolettem Licht viel unempfindlicher zu sein als Chloressigsäure, was um so mehr auffällt, als Bromverb. bei niedrigerer Temp. gespalten werden als Chlorverb. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 371—79. 12/8. [1/6.]) LEIMBACH.

J. Böeseken und P. Dujardin, *Trichloracrylsäure und einige ihrer Derivate*. I. Bei den vorliegenden Unterss. bedienen sich die Vff. der Methode von H. J. PRINS (Diss., Delft 1912) zur Darst. von Polyhalogeniden des Propans. *Hexachlorpropylen*, C_3Cl_6 ; aus Heptachlorpropan u. KOH (Darst. nach FRITSCH, LIEBIGS Ann. 297. 312; C. 97. II. 583); farbloses Öl; Kp.₇₆₀ 209—210°, Kp.₁₅ 99°. — *Trichloracrylsäure*, $\text{CCl}_2 : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$; B. aus 1 Mol. C_3Cl_6 und 2 Mol. H_2SO_4 von 88%, durch allmähliches Erhitzen auf 135°. Das Ba-Salz der Verb. entsteht auch durch Behandeln von Hexachlorpropylen in W. mit BaCO_3 ; schöne Krystalle aus CS_2 ; F. 76°; starke S., 100 k = > 5; der Einfluß auf die Inversionskonstante der Saccharose ist ebenso groß wie bei den stärksten Mineralsäuren. Ein Gemisch der S. mit W. zeigt ein an Benzoesäure erinnerndes Phänomen: Entstehung von 2 fl. Schichten bei gewöhnlicher Temp. — *Trichloracrylsäurechlorid*, $\text{CCl}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, wird aus Trichloracrylsäure (1 Mol.) und kochendem Thionylchlorid ($2\frac{1}{2}$ Mol.) erhalten; Kp.₇₆₀ 158°; $n_D^{18,5} = 1,52709$. — *Trichloracrylsäurenitril* oder *Trichlorcyanäthylen*, $\text{CCl}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CN}$, wird bei vorsichtigem Erhitzen des Amids der Trichloracrylsäure mit P_2O_5 erhalten (das Amid entsteht beim Durchleiten von NH_3 in Trichloracrylsäurechlorid); flüchtige, unangenehm riechende Krystalle; F. 20°; $n_D^{20,5} = 1,5100$; mit KOH Verseifung u. Zers. unter Entw. von NH_3 u. HCN; l. in verd. H_2SO_4 unter B. des Amids. — *Aromatische gemischte Ketone*, $\text{CCl}_2 : \text{CCl} \cdot \text{COR}$, entstehen aus dem sehr beständigen Additionsprod. $\text{CCl}_2 : \text{CCl} \cdot \text{COCl}$, AlCl_3 (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 11; C. 1913. I. 1187), bezw. dessen Lsg. in indifferenten Solvenzien durch allmähliche Zugabe

des Benzolderivats; sie entstehen auch durch Eintragen von Trichloracrylsäurechlorid in ein Gemisch des Benzolderivats mit AlCl_3 . — *Trichlorvinylphenylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; gelbes, angenehm riechendes Öl; Kp_{12} 138°; $n_D^{25} = 1,5798$; D^{25} 1,3902; Mol.-Refr. 56,337, ber. 54,307. Am Sonnenlicht addiert die Verb. 2 Atome Cl und geht in *Pentachlorpropiofenon* über. — *Trichlorvinyl-p-chlorphenylketon*, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; farblose Krystalle, in fl. Zustande gelb; F. 19°; Kp_{17} 159°. Mit Cl_2 im Sonnenlicht behandelt, erhält man aus letzterem *Pentachloräthyl-p-chlorphenylketon*, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2$; weiße Krystalle; F. 116°.

Trichlorvinyl-p-tolylketon, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; Kp_{10} 147,5°; $n_D^{25} = 1,5787$; Mol.-Refr. 61,505; D^{25} 1,3472. — *Trichlorvinyl-m-xylylketon*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; Kp_{14} 165°. — *Trichlorvinyl-p-xylylketon*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; Kp_{13} 161°. — *Trichlorvinyl-sec-propylphenylketon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; Kp_{12} 173°. — *Trichlorvinylpseudocumylketon*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; F. 57°. — *Trichlorvinyl-p-anisylketon*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$ (bei der Darst. dieser Verb. entsteht als Nebenprod. Oxyphenyltrichlorvinylketon); orangegelbes Öl; krystallisierbar in PAe.; F. 26,5°; Kp. unter 30°. — *Trichlorvinylphenetylketon*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$; F. 58°; D^{58} 1,3202; $n_D^{58} = 1,5726$; Mol.-Refr. 69,708, ber. 65,185. — *Einw. von alkoh. Kali auf die Trichloracrylketone*. Alkoh. Kali spaltet die beschriebenen Verbb. unter B. von Trichloräthylen und der entsprechenden aromatischen S. im Sinne folgender Gleichung:



Diese Rk. kann zur Ortsbest. der Substituenten dienen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 97—111. [November 1912.] Delft. Lab. der Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

A. Młodziejowski, *Beobachtungen über fließende Krystalle des Ammoniumoleats*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 91—102. — C. 1913. I. 1408.)

FISCHER.

D. J. Meijeringh, *Über Oxalylester der Aminosäuren*. Die in der Überschrift genannten Verbb. werden nach folgenden Methoden dargestellt: 1. Nach KERP und UNGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 579; C. 97. I. 742) aus Oxalssäureester und dem K-Salz des Glykokolls, bezw. aus Oxamäthan und Glykokoll; 2. nach BORNWATER (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 105; C. 1912. II. 910), durch Einw. von Oxalylechlorid auf Aminosäuren. Beide Methoden führen zu Oxalylestern mit 2 gleichen Aminosäuren. Durch Kombination beider Methoden versuchte Vf. zu Derivaten mit verschiedenen Aminosäureresten zu gelangen, indem er Äthylloxalylsäurechlorid auf das Hydrochlorid eines Aminosäureesters einwirken ließ und das Prod. mit dem Alkalisalz einer anderen Aminosäure kombinierte. — *Aminooxalylglycinmethylester*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$; das Ag-Salz der Oxamidoessigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, wird mit einem Überschuß von CH_3J und CH_3OH erhitzt; F. 157°. — Mit fl. NH_3 im Einschmelzrohr behandelt, geht die Verb. in *Aminooxalylglycinamid*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, über; Nadeln; F. 251—252° unter Zers. — *Äthylloxalylglycinäthylester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wird durch Kochen eines äquimolekularen Gemisches von Äthylloxalylsäurechlorid und dem Hydrochlorid des Glycinäthylesters in Bzl. erhalten; Nadeln; F. 16°, Kp_{18} 188°. — Analog ist die Darst. von *Äthylloxalyl- α -aminopropionsäuremethylester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$; sirupöse Fl.; Kp_{19} 173,5°. — *Aminooxalyl- α -aminopropionamid*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, wird aus obiger Verb. mit fl. NH_3 erhalten; feine Nadeln; F. 216,5°. — *Glycinoxalyl- α -aminopropionsäuremethylester*, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$; durch Zugabe von Äthylloxalyl- α -aminopropionsäuremethylester (3 g) zu einer Lsg. von Glykokoll (1 g) in 5 ccm wss. KOH (2,6-n.); F. 136—137°; als Nebenprod. ent-

steht *Glycinoxalylalanin*, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$. — Aus Alanin in wss. KOH und Äthylxalylglycinäthylester entsteht α -Alaninoxalylglycinäthylester, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; F. 142,5°. — Durch vorsichtige Hydrolyse dieser Verb., bezw. des Glycinoxalyl- α -aminopropionsäuremethylesters entsteht α -Alaninoxalylglycin, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; F. 210° unter Zers.; die wss. Lsg. reagiert sauer. — α -Alaninoxalylglycindimethylester, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$, wird durch Sättigen mit HCl-Gas einer Lsg. von Glycinoxalylalaninmethylester in absol. CH_3OH erhalten; F. 98,5°. Analog ist die Darstellung des *Methyläthylesters*, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; F. 106°. — Aus α -Alaninoxalylglycin, bezw. dessen Äthylester und A. entsteht α -Alaninoxalylglycindiäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; F. 120°. — α -Alaninoxalylglycindiamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; aus dem Dimethylester des Alaninoxalylglycins und fl. NH_3 ; F. 272—274° unter Zers. — *Äthylxalyl- α -phenylaminoessigsäuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOCH}_3$, wird durch Kochen von α -Phenylaminoessigsäuremethylester-HCl und Äthylxalylsäurechlorid in Bzl. erhalten; große Krystalle aus W.; F. 56°; ll. in allen organischen Solvenzien. — *Aminoxalyl- α -phenylaminoacetamid*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{NH}_2$; aus der vorigen Verb. u. fl. NH_3 ; F. 229°. — *Oxalyl-di- α -phenylaminoessigsäuremethylester*, $\text{C}_2\text{O}_2[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{CH}_3]$; durch Kochen von Oxalylchlorid und α -Phenylaminoessigsäuremethylester-HCl in Bzl.; es entstehen 2 Isomere: ein in Bzl. l. (F. 169 bis 170°) und ein unl. (F. 195°). — Von den erwähnten Verb. gaben die Biuretreaktion nur diejenigen Derivate des Oxamids, die an einer NH_2 -Gruppe substituiert waren, u. von den Disubstitutionsprodd. nur die Diamide. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 140—57. [8/4.] Diss. Leiden. Univ.-Lab.)

SCHÖNFELD.

Charles Weizmann und Arthur Hopwood, *Synthesen von Anhydriden der α -Aminoacylglucosamine*. Aus α -Bromacylhalogeniden und Glucosaminhydrochlorid entstehen in Ggw. von NaOH α -Bromacylglucosamine, welche sich mit NH_3 unter gleichzeitiger Abspaltung von W. zu α -Aminoacylglucosaminanhydriden umsetzen, die mit den Glucoproteinen (vgl. auch IRVINE, HYND, Journ. Chem. Soc. London 103. 41; C. 1913. I. 1514) verwandt sein dürften. Der Eintritt des Acyls erfolgt nur in die NH_2 -Gruppe des Glucosamins, denn die Bromverb. sind in HCl unl. Die geringe Löslichkeit der Endprodd. in SS., sowie ihr geringes Reduktionsvermögen könnten so erklärt werden, daß die Anhydridbildung zwischen der Aldehyd- und der NH_2 -Gruppe erfolgt; andererseits verlieren Glucosederivate bei Einw. von NH_3 leicht W. (vgl. FISCHER, ZACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2068; C. 1912. II. 1102), so daß die Abspaltung des W. auch in der Glucosegruppe eingetreten sein kann.

Experimentelles. α -Brompropionylglucosamin, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$, aus 4 g Glucosaminhydrochlorid in 18,6 ccm n. NaOH bei langsamem und abwechselndem Zusatz von 4 g α -Brompropionylbromid und 18,6 ccm n. NaOH bei 0° unter kräftigem Schütteln, farblose Nadeln aus A., F. 200—201° (Zers.) beim langsamem, F. 210—211° (Zers.) bei schnellem Erhitzen, ll. in h. W., h., 50%ig. A., wl. in absol. A., unl. in Ä.; l. in k. NH_3 , NaOH; reduziert leicht FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Ag-Lsg.; liefert kein Phenylhydrazon oder Semicarbazon. — *Alanylglucosaminanhydrid*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, aus α -Brompropionylglucosamin bei 5-tägigem Schütteln mit konz., wss. NH_3 ; man dunstet die Lsg. über H_2SO_4 im Vakuum ein; farblose Nadeln aus W., wird bei 245—250° braun und schm. bei 269—272° zu einer schwarzen Fl., ll. in h. W., wl. in h. A., ll. in SS.; reduziert beim Kochen langsam FEHLINGsche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg.; liefert weder Hydrazon noch Semicarbazon; gibt die Carbylaminrk. — α -Bromisohexoyl-

glucosamin, $C_{12}H_{22}O_6NBr = (CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{11}O_5$, aus 4 g Glucosaminhydrochlorid und 4,8 g α -Bromisohexoylbromid in Ggw. von 2 Mol. n. NaOH bei 0°, rhombische Tafeln aus A., F. 178—181° (Zers.) oder Nadeln aus W., F. 192 bis 195° (Zers.), ll. in h. W., A., unl. in Ä.; reduziert leicht; der Propionylverb. sehr ähnlich. — *Leucylglucosaminanhydrid*, $C_{15}H_{22}O_6N_2$, aus α -Bromisohexoylglucosamin beim Schütteln mit konz. wss. NH_3 , Nadeln aus W., F. 213—215°, nach dem Sintern bei ca. 205°, ll. in h. W., wl. in h. A.; reduziert nur bei langem Erhitzen; ll. in SS. — *α -Bromlaurylglucosamin*, $C_{18}H_{34}O_6NBr = C_{11}H_{23}Br \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{11}O_5$, aus 4 g Glucosaminhydrochlorid und 5,6 g α -Bromlaurylchlorid in Ggw. von 2 Mol. n. NaOH bei 0°, rhombische Tafeln aus A., F. 194—196° (Aufschäumen) nach dem Braunwerden bei 183—186°, unl. in h. W.; l. in h. NaOH, unl. in HCl; reduziert in der Hitze; die Umsetzung zu *α -Aminolaurylglucosaminanhydrid* gelingt bei der sehr geringen Löslichkeit in konz. NH_3 nur in sehr geringer Menge. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 455—61. 1/7. [19/6.*]) FRANZ.

G. Meißner, *Studien über Nitrierung der Cellulose und Zersetzung der Nitrocellulose durch Säuren und Alkali*. Im Anschluß an TEDESCO (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 474; C. 1913. I. 894) hat Vf. zunächst den Einfluß der Konz. von HNO_3 und H_2SO_4 , ihres Verhältnisses zueinander, sowie der Nitrierungsdauer auf Zus. u. Stabilität der resultierenden Nitrocellulose untersucht. Gewöhnlich wurde mit 50 Tln. Mischsäure auf 1 Tl. Cellulose (Verbandwatte) 2 Stdn. bei 20° nitriert, mit k. W. bis zur neutralen Rk. gewaschen, je 2 Stdn. mit 2%ig. Sodalsg. und mit W. gekocht und schließlich bei 40° getrocknet. Die Nitrierung verläuft am günstigsten, wenn die HNO_3 möglichst hochprozentig (D. 1,5) ist und gleiche Mengen HNO_3 und H_2SO_4 (D. 1,84) angewendet werden. Im Vakuum wird die Cellulose wegen der besseren Benetzung gleichmäßiger und höher nitriert. Allzu langes Nitrieren ist nicht nur völlig nutzlos, sondern sogar schädlich; der Stickstoffgehalt des Endprod. sinkt z. B. von 12,21% nach 2-stdg. Nitrierung auf ca. 10% N nach 8-tägiger Einw. der Mischsäure. — 10 Monate unter W. aufbewahrte Nitrocellulose hatte keine Änderung ihres Stickstoffgehaltes erlitten. Beim Aufbewahren im Vakuum hatte Nitrocellulose schon nach 2 Tagen Jodkaliumstärkepapier entfärbt, desgleichen wurde sie durch andauerndes Sonnenlicht zers.

Eine Schießbaumwolle von 12,17% N gab an Ä.-A. 3,95% an löslichen Bestandteilen mit 10,28% N ab, wobei der Stickstoffgehalt des Rückstandes auf 12,32% stieg. Bei der Fraktionierung von Kollodiumwolle (11,94% N) mit Ä.-A. ging zuerst eine Nitrocellulose mit 11,53% N in Lsg., dann eine mit 11,81% N; zurück blieb ein Prod. mit ca. 12% N. *Kollodiumwolle wie Schießbaumwolle* sind also beide Gemische verschiedener Nitrocellulosen. Bei allmählichem Zusatz von W. zu einer Acetonlsg. von Schießbaumwolle fällt zuerst die höchst nitrierte Cellulose (12,26% N) aus. — Die Einw. von verd., z. B. 10%ig. HNO_3 auf Schießbaumwolle bedeutet keinen Verlust an N, wenn sie nicht die Dauer von $\frac{1}{2}$ Stde. überschreitet; ebenso unschädlich ist Kochen der Nitrocellulose mit 20%ig. HNO_3 , wenn es nicht länger als $\frac{1}{4}$ Stde. dauert. Bei Steigerung der Konz. oder Kochdauer steigt auch die Abnahme des Stickstoffgehaltes, und zwar ersetzt doppelte Konz. der S. die doppelte Kochdauer und umgekehrt. Bei keiner Zers. durch sd., wss. HNO_3 fiel der Stickstoffgehalt des Endprod. unter 11,44% N; kocht man ein derartiges Prod. weiter mit HNO_3 , so nimmt lediglich das Gewicht, aber nicht mehr der Gehalt an N ab, wobei die faserige Nitrocellulose in ein Pulver übergeht. 86%ige HNO_3 löst in der Wärme Schießbaumwolle sofort, bei gewöhnlicher Temp. in 3—4 Wochen. Die Gewichtsabnahme der Schießbaumwolle bei der Einw. von sd., wss. HNO_3 steigt sowohl bei Verdoppelung der Einwirkungsdauer, als auch der Konz. der S. um das dreifache. — Bei der Zers. von Kollodiumwolle durch sd.,

wss. HNO_3 ergaben sich zwischen Kochdauer, Konz. u. Zersetzungsprod. dieselben Beziehungen wie bei Schießbaumwolle. — Durch h., wss. H_2SO_4 wird Nitrocellulose in derselben Weise und mit derselben Steigerung wie durch HNO_3 , nur etwas stärker, zers. In 96%ig. H_2SO_4 löst sich Nitrocellulose zunächst farblos, dann unter stürmischer Entw. von nitrosen Gasen und CO_2 gelb, schließlich wird die Fl. plötzlich dunkelbraun bis schwarz. Unter den Zersetzungsprodd. wurden nachgewiesen Oxalsäure, Fettsäuren (Ameisen- und Essigsäure nicht), dann eventuell Brenztraubensäure oder Brenztraubensäurealkohol.

20%ige wss. NaOH löst Nitrocellulose vollständig zu einer gelben bis rotbraunen Fl., die Nitrit, Nitrat, Carbonat und organ. SS. enthält. Nitrit u. Nitrat entstehen auch mit 20%ig. alkoh. NaOH . In diesem Fall ist die HNO_3 nicht mit Nitron bestimmbar, da letzteres mit einem aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$ entstehenden Körper eine wl. Verb. gibt. Befreit man frisch dargestellte alkoh. NaOH nach dem Verd. mit W. durch Erhitzen vollständig vom A., säuert mit verd. H_2SO_4 an und versetzt mit Nitron, so entsteht ein weißer Nd. in beträchtlicher Menge. — Durch sd., wss., schweflige SS. wird Schießwolle mehr als Kollodiumwolle angegriffen. Durch Phenylhydrazin werden Schieß- und Kollodiumwolle unter heftiger Gasentw. zu einer rotbraunen Gelatine gelöst. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 252—55. 1/7. 269—71. 15/7. Dresden. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) HÖHN.

Richard Willstätter und László Zechmeister, *Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose. I.* Die von A. BÉCHAMP (Ann. Chim. et Phys. [3] 48. 458; C. r. d. l'Acad. des sciences 42. 1210; 51. 255) gefundene Löslichkeit von Cellulose in konzentrierter Salzsäure ist durch eine Konzentration bedingt, die höher ist als die der üblichen Handelsorten. Während 37,6%ig. HCl bei eintägiger Einwirkung unter Schütteln Zerfaserung und Gelatinierung der Cellulose bewirkt, löst sich Cellulose in Salzsäure von mehr als 40% HCl , zweckmäßig etwa 41%, reichlich und in wenigen Sekunden auf. Die Cellulose, die sich anfangs aus der Lsg. vollständig wieder ausfällen läßt, wird allmählich hydrolytisch gespalten, so daß die Fl. schließlich nur Glucose enthält. Die Hydrolyse durch HCl verläuft im Gegensatz zu der durch Schwefelsäure in der Kälte vollständig und läßt sich von Anfang bis zum Ende polarimetrisch beobachten. Baumwolle wurde in 1%ig. Lsg. durch HCl in der Kälte in 1—2 Tagen völlig verzuckert, wobei eine Ausbeute von 95—96% der Theorie an Glucose erhalten wurde, die sowohl durch Polarisation wie durch Reduktion von FEHLINGScher Lsg. bestimmt wurde. Damit ist die quantitative Verzuckerung von Cellulose und Holz gelungen, während bisher bei Hydrolyse mit H_2SO_4 die Ausbeute von Glucose nur 56—85% der Theorie betrug.

Die verd. Lsg. der Glucose in rauchender HCl bleibt in ihrer Drehung tagelang konstant; eine B. von Isomaltose erfolgt nur in der von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3687; 28. 3024; C. 91. I. 313; 96. I. 153) angewandten, konzentrierten Glucoselsg. Die hydrolytische Spaltung der Cellulose durch HCl wurde polarimetrisch verfolgt. Übereinstimmend mit den Angaben von BÉCHAMP (C. r. d. l'Acad. des sciences 99. 1027; 100. 279. 368; C. 85. 53. 428), zeigten sich die Lsgg. der Cellulose in HCl anfangs inaktiv. Die 1%igen Cellulose-lsgg. (1 g in 100 cem salzsaurer Lsg.) beginnen nach 1 Stde. Aktivität zu zeigen, die je nach der Stärke der S. im Laufe von 24—48 Stdn. bis zum Drehungsvermögen der Glucose ansteigt. Nach einigen Stunden wurde für kurze Zeit ein Stillstehen beobachtet, wahrscheinlich durch Auftreten eines Zwischenprod. bedingt. Die Aktivität ist in den ersten Stunden des Verf. durch einen höheren Zucker mitbedingt, im späteren Verlauf rührt sie allein von fertiger Glucose her; es scheint alsdann in der Zeiteinheit weniger Zwischenprod. zu entstehen, als in Glucose weiter zu zerfallen vermag.

Experimentelles. *Cellulose* wird von Salzsäure (D. 1,196) nicht gelöst, sondern allmählich gelatiniert; sie wird dagegen durch rauchende Salzsäure von höherer D. als 1,200, entsprechend einem HCl-Gehalt von 40–42% gelöst. Mit überschüssiger S., D. 1,209 (entsprechend 40,8% HCl), geht bei Zimmertemp. die Cellulose in 10 Sekunden klar in Lsg., bei 0° langsamer; beim Schütteln mit Säure, D. 1,204 (entsprechend 39,9% HCl), gelatiniert die Baumwolle, darauf entsteht eine viscose Lsg., die nach ca. 1/4 Stde. dünnflüssig wird. Durch Kneten von Baumwolle mit Salzsäure wurden mit S., D. 1,204, 7%, mit S., D. 1,209, 12–13%, mit S., D. 1,212, etwa 15% Cellulose bei Zimmertemp. in Lsg. gebracht. Die Lsgg. verhalten sich analog den Traubenzuckerlsgg. in HCl: sie sind anfangs klar und farblos, bilden nach einem Tage öfters eine sehr geringe, flockige Abscheidung, werden nach mehreren Tagen hellgelb und später dunkelgelb, worauf sich dunkelbraune Stoffe abscheiden. Beim Absaugen von HCl im Vakuum erfolgt keine Abscheidung; die Hydrolyse wird verlangsamt. Beim Verdünnen mit W. in den ersten 30–45 Min. fällt eine Art Cellulose quantitativ aus; das Filtrat wirkt noch nicht reduzierend auf FEHLINGSche Lsg. Nach etwas längerem Stehen beginnt die Cellulose-HCl reduzierend zu wirken. — *Fichtenholz* löst sich rasch in rauchender HCl und hinterläßt 30% seines Gewichts an Ligninsubstanz, die reiner ist als die bei Einw. von H_2PO_4 auf Holz erhaltene. — *Bromwasserstoffsäure* von 48% gelatiniert Baumwolle, 57%ig. löst sie unvollständig, 66%ig. (D. 1,78) wirkt schon bei 0° leicht und vollständig lösend; das Kohlenhydrat ist daraus anfangs quantitativ fällbar. — Konz. *Jodwasserstoffsäure* löst Baumwolle in der Kälte nicht. — *Flußsäure* von 70–75% gelatiniert und löst rasch; die Lsg. ist fällbar.

Bei Unters. des *Drehungsvermögens der Glucose in stärker salzsaurer Lsg.* wurde beobachtet, daß die *Mutarotation der Glucose* derart beschleunigt wird, daß man, bei Anwendung einer Konzentration von 3,6 bis über 40% HCl, in der für die Auflösung des Traubenzuckers erforderlichen Zeit schon zum Endwert des Drehungsvermögens kommt. Die spezifische Drehung der Glucose in salzsaurer Lsg. wächst bei niedriger Säurekonzentration sehr langsam mit steigendem HCl-Gehalt, bei höherer Konzentration steigt sie sehr rasch. $[\alpha]_D^{16,7} = 100,3^\circ$ (2,2 g Glucose gel. in 100 ccm HCl, D. 1,204). Die Tabelle I. zeigt die Drehung von 1 g Glucose in

Tabelle I.

| % HCl | $[\alpha]_D$ |
|-------|--------------|
| 3,65 | 54,5° |
| 19,25 | 57,2° |
| 30,4 | 61,0° |
| 34,4 | 67,0° |
| 37,6 | 82,5° |
| 39,9 | 97,5° |
| 41,4 | 106,0° |
| 44,5 | 164,6° |

Tabelle II.

| Zeit | $[\alpha]_D$ | Zeit | $[\alpha]_D$ |
|------|--------------|-------|--------------|
| 40' | + 1,0° | 255' | +23,5° |
| 105' | + 6,5° | 450' | +42,0° |
| 115' | + 9,0° | 480' | +44,5° |
| 130' | +12,5° | 515' | +46,5° |
| 145' | +13,5° | 575' | +51,0° |
| 155' | +14,0° | 1665' | +84,0° |
| 170' | +14,5° | 1925' | +88,0° |
| 185' | +14,5° | 3100' | +98,2° |
| 205' | +17° | 3380' | +98,2° |

100 ccm salzsaurer Lsg. von verschiedener Konzentration der HCl bei 16–17°. Beim Einleiten von HCl-Gas in wss. oder verd. salzsaure Traubenzuckerlsg. folgt das Drehungsvermögen alsbald dem HCl-Gehalt; bei HCl-Entziehung aus der Lsg. durch Absaugen sinkt die Drehung. — *Cellulose*, $c = 1,05$, $[\alpha]_D^{16,6} = 33,5^\circ$ (in wss. Lsg.); Lsg. in Salzsäure, D. 1,204; $c = 1,0316$, $t = 16,5^\circ$; α nach 15' = 1,15°, nach 105' = 1,34°, nach 1060' = 1,93°, nach 1505' = 1,96°. Die Cellulose ist somit schließlich in Glucose übergegangen. — 1,0000 g Baumwolle ergaben durch 28-stdg. Behandlung mit 100 ccm Salzsäure D. 1,204 bei 15–16°, berechnet aus der

spezifischen Drehung der Lsg.: eine Ausbeute von 1,07 g Glucose = 96,3% der Theorie; bestimmt aus der Menge des gebildeten Traubenzuckers mit FEHLINGScher Lsg. nach BERTRAND: 1,06 g Glucose = 95,4% der Theorie.

Für Tabelle II., die den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse einer Lsg. von Cellulose in Salzsäure, D. 1,204 ($c = 1,00$; 2 dm; 16,2°), angibt, ist zu beachten, daß nach 4 Stdn. infolge einer Filtration, die wegen Auftretens geringer Trübungen nötig wurde, eine geringe Verzögerung der Hydrolyse eintrat. Durch Verdünnung der bei konstanter Temp. gehaltenen salzsauren Lsgg. mit Eiswasser und Neutralisation mit Bicarbonat fielen unl. Zwischenprodd. vollständig aus; sie sind an der Drehung nicht oder fast nicht beteiligt. Die Lsg. enthält zusammengesetzten Zucker, da das Drehungsvermögen der Fl. nach Beseitigung der fällbaren Zwischenprodd. und weiterer Einw. von HCl zunimmt. Die durch Verdünnung der salzsauren Lsg. mit W., vollständig mit A. ausgefällten *Zwischenprodukte* sind dextrinartig und unl. in W. und A. Die nach 3 Stdn. erhaltene Fällung gibt mit J-KJ-Lsg. beim Auswaschen ziemlich leicht verschwindende dunkle Färbung, die Fällung nach 7 Stdn. nicht; diese löst sich in mäßig konz. HCl. Die Zwischenprodd. werden von HCl bedeutend rascher verzuckert als Cellulose, wobei nicht unmittelbar Glucose entsteht. — Schon nach 2 Stdn. sind Aktivität u. reduzierende Wrkg. fast übereinstimmend, woraus folgt, daß höhere Zucker, wahrscheinlich *Cellulose*, auch bei fortgeschrittener Hydrolyse der Baumwolle mit HCl auftritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2401—12. 26/7. [14/7.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm Inst. für Chemie.)

FÖRSTER.

L. C. Martin, *Über ein dem Kohlenmonosulfid zugeschriebenes Bandenspektrum.* (Vgl. STRUTT, FOWLER, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 111; C. 1912. I. 776.) Eine Reihe von ultravioletten Banden scheint für eine Verb. von S mit C charakteristisch zu sein. Das Bandensystem erstreckt sich von λ 2436 bis etwa 2837. Es ist aber verschieden von dem in der gleichen Gegend liegenden, durch Schwefelkohlenstoff beim Nachglühen hervorgerufenen. — Die Beobachtungen von STRUTT über die chemische Einw., welche aktiver N auf CS_2 ausübt, werden bestätigt. Es werden eine grüne Ablagerung von Schwefelstickstoff und eine braune von polymerem Kohlenmonosulfid gebildet, letztere nur bei Vorhandensein einer verirrten Entladung. Das von DEWAR u. JONES (Proc. Royal Soc. London, A. 83. 526; C. 1910. I. 1923) für das Aufleuchten des sich polymerisierenden Kohlenmonosulfids angegebene Spektrum dürfte, abgesehen von Verunreinigungen, identisch sein mit dem beim Durchgang der *Entladung durch Schwefelkohlenstoffdampf* zu beobachtenden Spektrum; letzteres enthält das gewöhnliche Schwefelspektrum zusammen mit den oben erwähnten Banden von λ 2436—2837. Die Wrkg. der Entladung besteht darin, den CS_2 -Dampf in freien S und Kohlenmonosulfid aufzuspalten; letzteres polymerisiert sich fast augenblicklich und bildet einen dunklen Bodensatz; gleichzeitig bringen die elektrische Entladung oder die große Hitze oder beide zusammen ein Bandensystem hervor wie beim elektrischen Bogen. Die verschiedenen Gruppen variieren in ihrer relativen Entw. mit den Bedingungen des Vers.; möglicherweise sind sie auf verschiedene nacheinander gebildete Verbb. bei der Umwandlung des Disulfids in das Monosulfid und seiner Polymeren zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 127—32. 19/8. [10/6.] Imp. Coll. Science and Technol. South Kensington.)

BLOCH.

Kshitibhusan Bhaduri und Sarashilal Sarkar, *Einige komplexe Kupfer-Alkali-Ferrocyanide.* Setzt man zu einer Lsg. von Kaliumferrocyanid Glucose, dann FEHLINGSche Lsg., so fällt beim Stehen das cremefarbige, beim Trocknen schwach rötlich werdende *Cuprokupferferrocyanid*, $K_2Cu_2Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$, aus; aus

verd. Lsgg. bildet sich das Salz bei 0° in rhombischen Platten, bei Zimmertemp. in Zwillingen aus rhombischen Platten, bei 32° in Dodekaedern mit pentagonalen Flächen, bei 100° in Würfeln mit abgebrägten Kanten an einer Fläche. — Mit Lithium- oder Natriumferrocyanid erhält man die analogen Verb. $Li_2Cu_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$ ist citronengelb, beim Trocknen ockerfarbig, das Natriumsalz ist schwach gelb. — Kaliumcuproferrocyanid wird mit k., verd. H_2SO_4 violett, beim Kochen von einer gewissen Konzentration der S. ab ultramarineblau, wobei ein Teil des einwertigen Cu in zweiwertiges übergeht; die blaue Verbindung hat die Zus. $K_2Cu_2Fe(CN)_6 \cdot K_2Cu_2[Fe(CN)_6]_2$. Erhöht man die Konzentration der S. weiter, so färbt sich die Verb. weiß. Die blaue wie die weiße Verb. sind völlig stabil und l. in konz. HCl. Konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht auf Kaliumcuproferrocyanid ein; beim Erhitzen erfolgt Zersetzung unter B. von HCN etc. — Starke HNO_3 und Königswasser liefern mit Kaliumcuproferrocyanid das hellblaue Nitroprussid $K_2Fe(CN)_5NO \cdot 2Cu_2Fe(CN)_5(NO) \cdot 13H_2O$. — Kaliumcuproferrocyanid ist l. in Ätzalkalien; die Lsgg. scheiden nach kurzer Zeit schwarzes Kupferoxyd aus. Aus dem Filtrat der Lsg. in KOH scheidet sich beim Abkühlen die Verb. $K_3CuFe(CN)_6 \cdot CuO \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ aus; Krystalle (aus sd. W.), himmelblau l. in W.

Ammoniumferrocyanid gibt mit Glucoselsg. und FEHLINGScher Lsg. Kaliumcuproferrocyanid; gibt man indes zu einer Lsg. von Kupferoxyd in NH_3 Glucose, dann Ammoniumferrocyanid, so scheidet sich die Verb. $(NH_4)_2Cu_2Fe(CN)_6 \cdot 3NH_3$ als rotes, nach kurzer Zeit braun werdendes Pulver aus. Das Filtrat scheidet bei längerem Stehen nach weiterem Zusatz von NH_3 lange, seidige, schwach blaue Nadeln der Verb. $(NH_4)_2Cu_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot 8H_2O$ ab. — Bei Zusatz von $Cu(OH)_2$ zu einer starken Lsg. von Kaliumferrocyanid entsteht ein Nd. von Kupferferrocyanid, der bei 5 Min. langem Verreiben chromgrün wird u. dann die Zus. $2CuK_2Fe(CN)_6 \cdot 8CuO \cdot 16H_2O$ hat; die Lsg. dieser Verb. in konz. NH_3 scheidet beim Stehen tieblaue Krystalle einer Verb. $(NH_4)_2Cu_4KFe_2(CN)_{12} \cdot 5NH_3$ ab, die an der Luft NH_3 abgeben und deshalb über NaOH in einer Ammoniakatmosphäre zu trocknen sind. — Lithiumferrocyanid liefert beim Verreiben mit $Cu(OH)_2$ eine schmutzigrüne Verb. — Löst man den aus Cuprisulfat mit einer Lsg. von überschüssigem Kaliumferrocyanid entstehenden Nd. in NH_3 und läßt einige Wochen stehen, so scheiden sich stark glänzende, seidige, braune Krystalle eines ammoniakalischen Cupriferrocyanids, $Cu_2Fe(CN)_6 \cdot 3NH_3$, ab; die überstehende Lsg. enthält kein Cu mehr. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 164—72. 8/7. [31/3.] Calcutta. Chem. Lab. d. Presidency College.)

HÖHN.

Kohshi Ohta, Über den Abbau der Harnsäure mit Wasserstoffsperoxyd und Eisensalz. Beim Erhitzen von Harnsäure mit 3%ig. Wasserstoffsperoxyd unter Zusatz von etwas Ferrichlorid tritt schnell Lsg. ein. Aus der erkalteten Lsg. krystallisiert eine Substanz vom F. 235°, deren Analyse und chemisches Verhalten sie als Carbonyldiharnstoff charakterisieren. Aus der Mutterlauge hiervon krystallisiert beim Einengen eine zweite, scheinbar einheitliche Substanz, die ohne scharfen Schmelzpunkt gegen 223° sich zu zersetzen beginnt. Sie wurde noch nicht identifiziert; vielleicht handelt es sich um Tetracarbonimid. Endlich wurden Harnstoff, Oxalsäure und NH_3 als Spaltprodd. festgestellt. — Auch bei Körpertemp. wird Harnsäure durch H_2O_2 und Eisensalz angegriffen und allmählich gelöst. (Biochem. Ztschr. 54. 439—45. 2/9. [24/7.] Berlin. Chem. Abteil. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtsch. Hochschule.)

RIESSER.

A. F. Holleman, Nitrierung des Jodbenzols. (Mitbearbeitet von A. F. H. Lobry de Bruyn und W. J. de Mooy.) Früher ausgeführte Verss. ergaben, daß die Nitrierung des Jodbenzols anormal verläuft, indem sich weniger o-Jodnitrobenzol

bildet, als bei der Nitrierung von Brombenzol, und daß bei -30° mehr von der o-Verb. entsteht, als bei 0° (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 352; C. 1901. II. 1302). Es wurden nun die *Schmelzkurven für das System o- + p-Jodnitrobenzol* bestimmt, und auf Grund dieser wurde, durch Zugabe bestimmter Mengen von o-Jodnitrobenzol zum Nitrierungsprodukt des Jodbenzols u. Beobachtung der Schmelzpunkte, der Gehalt an o- und p-Jodnitrobenzol berechnet (vgl. im Original). Wie sich aus der nachstehenden Tabelle ergibt, unterscheidet sich die Nitrierung des Jodbenzols in keiner Weise von der der übrigen Monohalogenbenzole:

| | Nitrierung von: | | | | |
|----|-----------------|------------|------------|-----------|-------------------|
| | C_6H_5F | C_6H_5Cl | C_6H_5Br | C_6H_5J | |
| o- | — | 26,9 | 34,4 | 39,1 | bei -30° |
| p- | — | 73,1 | 65,6 | 60,9 | |
| o- | 12,6 | 30,1 | 37,6 | 41,1 | bei 0° . |
| p- | 87,4 | 69,9 | 62,4 | 58,7 | |

(Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 134—39. [1/4.] Amsterdam. Organ. Lab. der Univ.)
SCHÖNFELD.

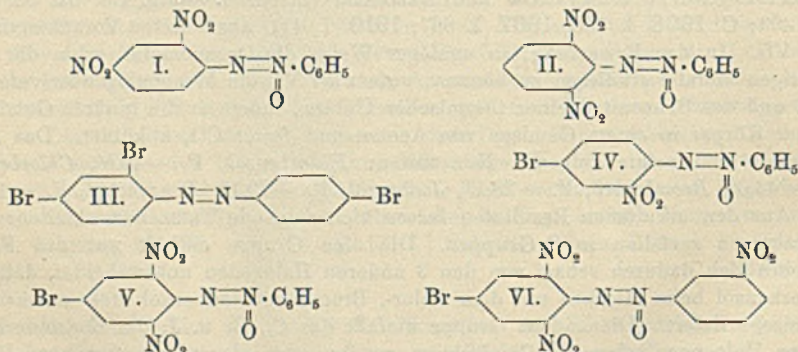
Paul Pascal, *Beziehungen von Isomorphismus in der Reihe der Organometallverbindungen. — IV. Ergänzende Untersuchungen.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 1030; C. 1913. I. 615.) Um die Unterss. über dieses Gebiet abschließen zu können, müßte man sie noch auf die Organometallverb. der einwertigen Metalle ausdehnen, die aber noch nicht zugänglich sind. Es erscheint indessen wahrscheinlich, daß diese Unterss., wenn sie jemals ausführbar werden, Resultate liefern, die in Übereinstimmung stehen mit den aus den Arbeiten von SHEMITSCHUSHNY, KURNAKOW und RAMBACH (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 88. 186; 65. 403; C. 1906. I. 526; 1907. I. 867; 1910. I. 411) abgeleiteten Voraussagungen des Vf. In der Erwartung, in analoger Weise die Organometallverb. der einwertigen Metalle studieren zu können, unterwarf Vf. die Monohalogenivate des Bzl. und das Benzonnitril einer thermischen Unters., indem er die binären Gemische dieser Körper in einem Gemisch von Aceton und fester CO_2 abkühlte. Das Ausgangsmaterial zeigte folgende Konstanten: *Fluorbenzol*, F. $-40,5^{\circ}$, *Chlorbenzol*, F. $-44,0^{\circ}$, *Brombenzol*, F. $-28,1^{\circ}$, *Jodbenzol*, F. $-29,1^{\circ}$, *Benzonnitril*, F. $-12,1^{\circ}$.

Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich folgende Tatsachen ableiten: Die 4 Halogene zerfallen in 2 Gruppen. Die eine Gruppe enthält nur das Fluor, welches sich dadurch scharf von den 3 anderen Halogenen unterscheidet, daß das Fluorbenzol beim Mischen mit dem Chlor-, Brom- und Jodbenzol stets eutektische Gemische liefert. Die andere Gruppe umfaßt das Cl, Br u. J; die Benzolderivate dieser Halogene liefern im Gemisch zu zweien stets eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Von diesen 3 Halogenen sind sich Cl u. Br am ähnlichsten, während das J sich von diesen beiden etwas entfernt. Das CN-Radikal der Nitrile endlich entfernt sich ziemlich weit von der Gruppe Cl, Br und J. Das Gemisch von Chlorbenzol und Benzonnitril insbesondere bildet 2 Reihen von Mischkrystallen, deren Grenzprodd., 21 und 55% Nitril enthalten u. ein eutektisches Gemisch vom F. $-63,7^{\circ}$ und einem Gehalt von 33% Nitril und 67% Chlorbenzol bilden. Wenn eine kristallographische Unters. der Metallcyanide und -chloride ergeben sollte, daß diese beiden Körperklassen tatsächlich isomorph sind, so dürften die Resultate der vorliegenden Arbeit eine neue Stütze zugunsten der Auffassung der *Metallcyanide* als eine Gruppe vom Typus der Carbylamine sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 744—52. 5/8. Lille. Fak. d. Wiss.)
DÜSTERBEHN.

Frédéric Reverdin und Ludwig Fürstenberg, *Nitroderivate des p-Phenetidins.*
(Journ. f. prakt. Ch. 88. 318—28. — C. 1913. II. 857.)
FÖRSTER.

Thomas Carter, *Über die Fabrikation des Hexanitrodiphenylamins. II.* (Fortsetzung von S. 859.) Das fertig nitrierte Material wird mit HNO_3 von abnehmender Konzentration, dann mit W. bis zur neutralen Rk. gewaschen und schließlich bei $80\text{--}95^\circ$ getrocknet. *Hexanitrodiphenylamin* ist praktisch unl. in Ä., Bzl., A. etc., swl. in Aceton, l. in konz. HNO_3 (48°Bé.), scheidet sich daraus im Verlauf einiger Monate in großen, quarzähnlichen Krystallen aus. Am direkten Sonnenlicht färbt sich der gelbe Nitrokörper momentan braun; zers. sich bei $240\text{--}250^\circ$ nach vorheriger Verfärbung in Orange, Rot und Braunrot. Die Verb. bewirkt leicht Hautentzündungen und wirkt besonders schädlich auf die Schleimhäute des Mundes, der Nase und der Lungen ein. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 251. 1/7. London.) HÖHN.

Bruno Valori, *Über einige neue Derivate des Azoxybenzols.* Während das p-Nitroazoxybenzol von ANGELI und ALESSANDRI (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 170; C. 1911. II. 1644) äußerst leicht mit HNO_3 (D. 1,48) reagiert, wird aus dem p-Nitroazoxybenzol von ZININ nur beim 1-stdg. Erwärmen mit ganz konz. Salpetersäure das sogenannte *m-Trinitroazoxybenzol* erhalten. Dieselbe Verb. entsteht auch durch 1-stdg. Erwärmen der Verb. von ZININ mit HNO_3 (D. 1,48) auf dem Wasserbade; gleichzeitig wird dabei auch ein *Dinitroazoxybenzol* (I.) vom F. 141° erhalten. Mit Br bei 120° im Rohr liefert die Verb. von ZININ ein *2-Brom-4-nitroazoxybenzol*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\cdot \text{Br}) \cdot \text{N}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Formel analog I.). Auch *o-Nitroazoxybenzol*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, nitriert sich nur schwer, erst bei 1-stdg. Erwärmen mit HNO_3 entsteht ein *Dinitroazoxybenzol* (II.), verschieden von dem Dinitroderivat aus der Verb. von ZININ.



Läßt man Br im Rohr in Ggw. eines Katalysators wie Eisenfeile auf α -p-Bromazoxybenzol einwirken, so erhält man ein Dibromderivat vom F. 97° , *o,p-Dibromazoxybenzol*, $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Den Beweis für diese Formulierung liefert die Spaltung der Verb. bei der Reduktion mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ in *Anilin* und *2,4-Dibromanilin*. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 oder durch Reduktion mit Aluminiumamalgam und darauffolgende Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd wird das Dibromazoxybenzol in *2,4-Dibromazobenzol* übergeführt, welches seinerseits bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in essigsaurer Lsg. wieder das ursprüngliche Azoxyderivat zurück liefert. Bei der Darst. des Dibromazoxybenzols wird in kleiner Menge *2,4,6-Tribromanilin* erhalten, zweifellos entstanden durch die reduzierende Wrkg. der bei der Bromierung gebildeten HBr . Als Hauptprod. entsteht die Verb., wenn man Dibromazoxybenzol weiter bromiert, teils durch Erhöhung der Temp. oder durch länger dauerndes Erhitzen. Das *Tribromazoxybenzol* läßt sich nur über die entsprechende Azoverb. darstellen. Durch Bromieren von Dibromazobenzol

erhält man *Tribromazobenzol* (III.), welches bei der Oxydation mit H_2O_2 das entsprechende *Tribromazoxybenzol*, $Br_3C_6H_3 \cdot N=N(O) \cdot C_6H_4Br$, liefert. Dieses läßt sich dann auf dem bekannten Wege wieder in die ursprüngliche Azoverb. zurückverwandeln.

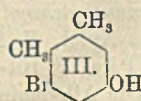
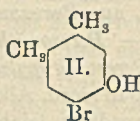
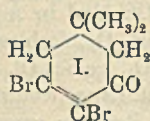
Einw. von HNO_3 (D. 1,50) auf *Bromnitroazoxybenzol* (IV.) vom F. 99° in der Wärme liefert ein *Dinitrobromazoxybenzol* (V.), welches beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in das isomere *Oxyzoderivat*, $C_6H_3 \cdot Br \cdot (NO_2)_2 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, vom F. 224° umgelagert wird. Gleichzeitig entsteht eine zweite Verb. $C_{12}H_6O_7N_5Br$, welche noch eine weitere Nitrogruppe enthält und wahrscheinlich die Struktur VI. besitzt. Als alleiniges Prod. wird die letzte Verb. erhalten, wenn man die Salpetersäure sehr lange auf obige Bromnitroverb. einwirken läßt.

Experimenteller Teil. *Dinitroazoxybenzol*, $C_{12}H_6O_5N_4$ (I.), hellgelbe Nadeln aus A., F. 141° . — *2-Brom-4-nitroazoxybenzol*, $C_{12}H_8O_3N_3Br$, B. aus dem p-Nitroazoxybenzol von ZININ und Br in Ggw. von Eisenfeile im Rohr bei 130° ; gelbes, krystallinisches Pulver aus A., schm. scharf bei 127° . — *Dinitroazoxybenzol*, $C_{12}H_6O_5N_4$ (II.), B. aus o-Nitroazoxybenzol und HNO_3 (D. 1,48) auf dem Wasserbade; weiße Schuppen aus Bzl., F. 172° ; sil. in Bzl. — *o,p-Dibromazoxybenzol*, $C_{12}H_8ON_2Br_2$, B. neben geringen Mengen *2,4,6-Tribromanilin* aus α -p-Bromazoxybenzol und Brom in Ggw. von etwas Eisenfeile im Rohr 2 Stdn. bei 115 – 120° ; gelbe Nadeln aus A., F. 97° . — *2,4-Dibromazobenzol*, $C_{12}H_8N_2Br_2$, B. durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen der entsprechenden Azoxyverb. mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade; orangefrote Prismen aus A., F. 96° ; ll. in A.

Tribromazobenzol, $C_{12}H_7N_2Br_3$ (III.), B. aus Dibromazobenzol und Brom durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade in Ggw. von etwas Eisenfeile; hellrote Krystalle aus A., F. 146° ; zwl. in A. Daraus erhält man mit H_2O_2 in Essigsäure *Tribromazoxybenzol*, $C_{12}H_7ON_2Br_3 = Br_2C_6H_3-N=N(O) \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (Formel analog III.), gelbe Nadeln aus A., F. 154° ; swl. in A. — *Dinitrobromazoxybenzol*, $C_{12}H_7O_5N_4Br$ (V.), hellgelbe Nadeln aus Essigester, F. 163° ; liefert bei der WALLACHSchen Umlagerung *Dinitrobromoxyazobenzol*, $C_{12}H_7O_5N_4Br$, orangefrote Krystalle aus Bzn., F. 224° ; l. in verd. Pottaschelsg. — *Trinitrobromazoxybenzol*, $C_{12}H_6O_7N_5Br$ (VI.), B. durch 12-tägiges Stehen von Bromnitroazoxybenzol (IV.) mit HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temp.; gelbgrünes, krystallinisches Pulver aus Bzl., F. 209° unter sehr lebhafter Zers.; wl. in A. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 125–33. 10/8. [30/7.*] Florenz. Chem.-Pharm. Lab. der Hochschule.)

CZENSNY.

Arthur William Crossley und Dorothy Jessie Bartlett, *Derivate des o-Xylols*. Teil V. *5-Brom-o-4-xylenol* und *6-Brom-o-4-xylenol*. (Teil IV.: S. 1046.) Bei Einw. von PBr_5 auf Dimethyldihydroresorcin entsteht ein Bromxylenol, das ein Derivat des o-4-Xylenols sein muß, da es durch Brom in Tribrom-o-4-xylenol verwandelt wird. Dasselbe Bromxylenol entsteht beim Erhitzen von Dibromdimethylecyclohexanon (I.); es kann daher nur 5-Brom-o-4-xylenol (II.) oder 6-Brom-o-4-xylenol (III.) sein, die beide synthetisiert wurden; der Vergleich ergab dann die Identität mit III.



Experimentelles. *5-Brom-o-4-xylenol*, C_8H_9OBr (II.), aus 5-Amino-o-4-xylenol (DIEPOLDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2498; C. 1911. II. 1330), in HBr diazotiert, und $CuBr$ in wss. HBr bei der Dest. mit Dampf nach 2-stdg. Stehen, Nadeln aus $PAe.$, F. 80° , sil. in organischen Fl. — *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{13}O_2Br$, Tafeln aus A.,

F. 51°, sl. in PAe., Chlf., Bzl., Essigester. — *o*-Nitrobenzoylderivat, $C_{15}H_{13}O_4NBr$, rechtwinklige Tafeln aus Essigester, F. 151—152°, leicht löslich in Aceton, Chlf., löslich in Essigester, Bzl., ziemlich löslich in A., PAe. — *3*-Brom-5-nitro-*o*-xytol, $C_8H_8O_2NBr$, aus 5-Nitro-*o*-3-xylydin (Journ. Chem. Soc. London 99. 2351; C. 1912. I. 569), in HBr diazotiert, und CuBr in HBr, bei der Dest. mit Dampf nach 2-stdg. Stehen bei 30—35°, Nadeln aus A., F. 101°, ll. in Chlf., Essigester, Bzl., w. A. — *6*-Brom-*o*-4-xylydin, $C_8H_{10}NBr$, aus 12 g 3-Brom-5-nitro-*o*-xytol, in 90 ccm A. suspendiert, u. 47 g $SnCl_2$ in 90 ccm konz. HCl; man erwärmt etwas u. macht alkal.; Nadeln aus verd. A., F. 82°, ll. in organischen Fll. außer PAe., mit Dampf flüchtig. — *Monoacetyl*derivat, $C_{10}H_{12}ONBr$, aus dem Amin beim Erhitzen mit Acetylchlorid, Tafeln aus A., F. 205—206°, ll. in Chlf., Essigester, Aceton. — *Diacetyl*derivat, $C_{12}H_{14}O_2NBr$, aus dem Amin oder dem Monoacetylderivat beim Erhitzen mit Acetanhydrid, vierseitige Tafeln aus A., F. 109°. — *3*-Brom-*o*-5-xylol (6-Brom-*o*-4-xylol), C_8H_8OBr (III), aus diazotiertem 6-Brom-*o*-4-xylydin beim Erhitzen mit 40%ig. H_2SO_4 , Nadeln aus PAe., F. 103°, ll. in A., Essigester, Chlf., l. in Bzl. — *Benzoyl*derivat, $C_{15}H_{15}O_2Br$, sechsseitige Tafeln aus Methylalkohol, F. 85°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl. — *o*-Nitrobenzoylderivat, $C_{15}H_{13}O_4NBr$, fast farblose Nadeln aus Essigester, F. 132°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1297—1301. Juli. London. 17, Bloomsbury Square. Pharm. Soc. Research Labb.) FRANZ.

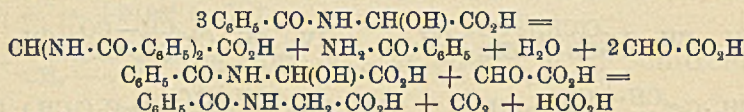
Frederic George Percy Remfry, *Perezon*. Perezon (Pipitzahoinsäure) hat die Zus. $C_{15}H_{20}O_3$; beim Erhitzen verwandelt es sich in eine isomere, phenolische Verb., Pipitzol, die mit dem Prod. aus Silberperezon u. Äthylbromid (ANSCHÜTZ, LEATHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 709) identisch ist, und deren Acetylderivat auch aus Perezon beim Erhitzen mit Acetanhydrid (A., L.) entsteht. Magnesiumalkyljodide verwandeln Perezon in Alkylchinole. Die Angaben von SANDERS (Proceedings Chem. Soc. 22. 134; C. 1906. II. 432) sind vielfach nicht zutreffend. Die von FICHTER, JETZER, LEEPIN (LIEBIGS Ann. 395. 15; C. 1913. I. 913) aufgestellten Formeln können noch nicht als endgiltige angesehen werden, da die beiden Alkyle auch Methyl und Octenyl sein können. — *Perezon*, orangegoldene Blättchen aus W., F. 103—105° (korr.) nach dem Erweichen bei 102°. — *Pipitzol*, $C_{15}H_{20}O_3$, aus Perezon beim Erhitzen auf 200—210° unter Gasentw., bei schneller Dest. oder beim Sublimieren, farblose Tafeln aus A., F. 140—141° (korr.), unl. in W., wl. in k. PAe., zl. in k. A., Ä., Bzl., ll. in Essigester, Chlf.; mit Dampf etwas flüchtig; $[\alpha]_D = +13,1^\circ$ ($c = 4,770$ in Chlf.); l. in wss. NaOH, unl. in Na_2CO_3 ; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett, das in Grün Schwarz übergeht. SANDERS' gelbes Sublimat dürfte ein Gemisch von Perezon und Pipitzol sein. — *Acetyl*pipitzol, $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_3 \cdot C_2H_3O$, aus Pipitzol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Prismen aus PAe., F. 114—115° (korr.), unl. in W., ll. in organischen Fll. außer PAe., $[\alpha]_D = +6,2^\circ$ ($c = 7,782$ in Chlf.). — *Benzoyl*pipitzol, $C_{22}H_{24}O_4$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Prismen aus PAe., F. 154—155° (korr.). — *Tetrahydro*pipitzol, $C_{15}H_{24}O_3$, aus Pipitzol und CH_3MgJ in Ä., Nadeln aus verd. A., F. 145°, phenolisch, $FeCl_3$ färbt hellgrün.

*Perezonmethyl*chinol, $C_{16}H_{24}O_3$, aus Perezon u. 3 Mol. CH_3MgJ in Ä., farblose Nadeln aus Xylol, F. 111—112°. — *Perezonäthyl*chinol, $C_{17}H_{26}O_3$, farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 101—102°. — *Perezonpropyl*chinol, $C_{18}H_{28}O_3$, gelbes Öl, Kp_{30} 245 bis 250°. Die Alkylchinole sind ll. in verd. Alkali; die alkal. Lsgg. werden schnell braun und dann violett; $FeCl_3$ oxydiert leicht; MILLONS Reagens erzeugt Gelbfärbung. — *Oxyperezon*, $C_{15}H_{20}O_4$, F. 138—139° (korr.). — *Verb.* $C_{15}H_{16}O_4$, entsteht als Nebenprod. von Oxyperezon bei Einw. von H_2SO_4 auf Anilinoperezon u. neben Perezinon aus Oxyperezon und H_2SO_4 , orange Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 166 bis 167° (korr.), unl. in W., ll. in organischen Fll., l. in NaOH und Na_2CO_3 ; Zn-Staub

entfärbt die Lsg. in Eg., die durch Luft schnell wieder oxydiert wird; MILLONS Reagens gibt eine tiefrote, FeCl_3 eine purpurbraune Färbung; dürfte ein Oxychinon sein. — Das auch schon von ANSCHÜTZ und LEATHER beobachtete Nebenprod., bronzene Nadeln aus A., F. oberhalb 300° , entsteht aus Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ bei Einw. von alkoh. Anilin; es ist ll. in NaOH u. Na_2CO_3 mit roter Farbe; ist wahrscheinlich ein Chinon. — Oxyperazon und Aminoperezon liefern keine kristallisierten Acetylderivate. Beim Kochen mit ZnCl_2 in A. liefert *Aminoperezon* Verbindung $(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N})_2\text{ZnCl}_2$, blaues Pulver aus A. Reduktions- oder Oxydationsprodd. vom Perezon konnten nicht isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1076 bis 1088. Juni. Dartford. Kent. The Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

Emil Fischer und Max Rapaport, *Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen*. IX. Im wesentlichen schon S. 432 referiert. Anzufügen ist folgendes: In die *Phloroglucincarbonsäure* ließ sich in wss.-alkal. Lsg. nur eine Carbomethoxygruppe einführen; eine erschöpfende Aeylierung gelang (gemeinsam mit H. Strauß) durch Behandlung mit Chlorkohlensäuremethylester bei Ggw. von *Dimethylamin*. — *Tricarbomethoxyphloroglucincarbonsäure*; farblose Prismen; schm. unter Gasentw. gegen 122° ; gibt mit FeCl_3 nicht mehr die blauviolette Färbung des Ausgangsmaterials; gibt mit Chlorphosphor das Chlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2389—2401. 26/7. [9/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

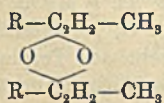
Paul Haas, *Dibenzoyldiaminoessigsäure*. α -*Oxyhippursäure* (Journ. Chem. Soc. London 101. 1254; C. 1912. II. 1452) zerfällt bei 150 — 160° nach dem Schema:



unter B. von *Dibenzoyldiaminoessigsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Nadeln aus Eg., F. 234° , wl. in sd. Eg., A., swl. in sd. W., Aceton, unl. in den meisten organischen Fll. (vgl. EINHORN, LADISCH, LIEBIGS Ann. 343. 227; C. 1906. I. 922); sehr beständig; beim Erhitzen mit konz. HCl und A. auf 140° entsteht Glyoxylsäure, NH_4Cl , Benzoesäureester und Dibenzoyldiaminoessigest. $\text{NH}_4\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, Nadeln aus A. + PAe., F. 200 — 203° (Zers.), l. in Wasser, Alkohol. — Ag. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, weißer, kristallinischer Nd. — $\text{Ca}(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2)_2$, kristallinischer Nd. — *Methylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, aus dem Ag-Salz und CH_3J in Bzl. beim Erhitzen, Nadeln aus Chlf. + Aceton, F. 224 — 225° , wl. — *Äthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, aus der S. und gesättigtem, alkoh. HCl bei 130° in 3 Stdn., quadratische Tafeln aus Eg., F. 205 — 207° , l. in h. A., Aceton, wl. in Chlf., Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1304—7. Juli. London S. E. St. Thomas Hospital Medical School. Chem. Lab.)

FRANZ.

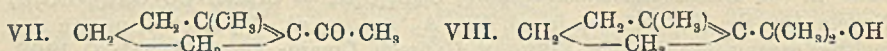
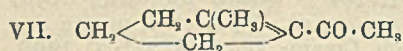
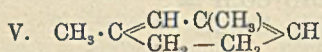
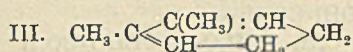
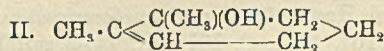
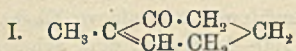
L. Balbiano, *Über die Strukturformel des polymeren Anhydrids des Glykols aus Anethol*. Für die in einer früheren Abhandlung (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 259; C. 1908. II. 1589) beschriebene, aus Anethol durch Mercuriacetat u. Entwässerung des entstandenen Prod. nach der Methode von TIFTEAU und DAUFRESNE erhaltene *dimere Verb.* $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2]_2$ gibt Vf. die nebenstehende Formulierung. Die Verb. ist von dem Keton $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ abzuleiten, nicht, wie



vorher (l. c.) vom Vf. angegeben wurde, von einem Aldehyd; denn die Diskussion mit ANGELI (vgl. S. 1048) hat ergeben, daß unter gewissen Bedingungen der Alkalinität auch Ketone von der Formel $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ die ANGELI-RIMINISCHE Rk. mit PILOTYSchem Reagens geben. Die Anwesenheit

von Äthylenbindungen ist wegen der seiner Indifferenz der Verb. gegen Br ausgeschlossen, ebenso die Anwesenheit freier OH-Gruppen, da die Verb. kein Benzoylderivat liefert. Auch die Ableitung ANGELIS von einem Keton $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ für die Verb. ist nicht richtig, da sie die Indifferenz des Ketons gegen Nitroxyl nicht erklärt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 93—94. 10/8.) CZENSNY.

Walter Norman Haworth, *Cantharen und andere mit den Terpenen verwandte Kohlenwasserstoffe*. 1-Methyl- Δ^0 -cyclohexen-2-on (I.) (WALLACH, LIEBIGS Ann. 359. 302; C. 1908. I. 2155) wird durch CH_3MgJ in 1,2-Dimethyl- Δ^0 -cyclohexen-2-ol (II.) übergeführt, aus dem man durch Abspaltung von Wasser 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,0}$ -cyclohexadien (III.) erhält, das nach seiner Bildungsweise homogen sein muß. Die Formel III. ist auch dem Cantharen, dem Abbauprodukt des Chantharidins zugeschrieben worden, das jedoch sehr wahrscheinlich mit einem Isomeren vermischt ist; ein Vergleich war nicht möglich, da keine kristallisierten Derivate zu erhalten waren. In ähnlicher Weise erhält man aus 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-3-on (IV.) 1,3-Dimethyl- $\Delta^{1,3}$ -cyclohexadien (V.), nur kann hier das Terpeneol nicht isoliert werden, da dieses sofort W. verliert. Analog läßt sich ein Terpen der Cyclopentanreihe (HAWORTH, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 93. 573; C. 1908. I. 1739), 1-Methyl-2-isopropenylcyclopenten (VI.), aus 2-Acetyl-1-methyl- Δ^1 -cyclopenten (VII.) darstellen. Alle drei KW-stoffe sind einheitlich u. haben definierte Konstitutionen; ihre Eigenschaften entsprechen dem Vorkommen konjugierter Doppelbindungen.

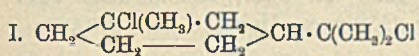


Experimentelles. 1-Methylcyclohexan-1-on, F. 24° , D. 20 , 0,9302, $n_D = 1,4620$. — 1,2-Dimethyl- Δ^0 -cyclohexen-2-ol (Cantharenol), $C_8H_{14}O$ (II.), aus 1-Methyl- Δ^0 -cyclohexen-2-on u. CH_3MgJ in Ä., farbloses Öl, Kp. $_{150}$ 132° , Kp. 167° (unter Abspaltung von W.), D. 20 , 0,9528, $n_D = 1,4844$; ein Urethan konnte nicht erhalten werden, da Phenylcarbid W. abspaltet. — 1,2-Dimethyl- $\Delta^{2,0}$ -cyclohexadien ($\Delta^{1,5}$ -Dihydrooxylyl), C_8H_{12} (III.), aus 1,2-Dimethyl- Δ^0 -cyclohexen-2-ol beim Digerieren mit 8%ig. wss. Oxalsäure, farbloses Öl, Kp. $135,5^{\circ}$ (korr.), D. 20 , 0,8521, $n_D = 1,4895$; absorbiert schnell O; polymerisiert sich; HNO_3 oxydiert zu o-Toluylsäure. — 1,3-Dimethyl- $\Delta^{1,3}$ -cyclohexadien ($\Delta^{1,3}$ -Dihydro-m-xylyl), C_8H_{12} (V.), aus 1-Methyl- Δ^1 -cyclohexen-3-on u. CH_3MgJ in Ä., farbloses Öl, Kp. $135-136^{\circ}$, D. 20 , 0,8373, $n_D = 1,4856$; oxydiert sich schnell an der Luft und verharzt; das Dibromid und Nitroschlorid sind fl. (vgl. auch KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2362; C. 1907. II. 333).

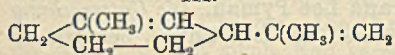
2-Acetyl-1-methyl- Δ^1 -cyclopenten (VII.), aus Diacetyl adipinsäureäthylester bei 48-stünd. Digerieren mit 10 Vol. 10%ig. H_2SO_4 ; man destilliert mit Dampf; Kp. 189° , D. 20 , 0,9542, $n_D = 1,4869$; Semicarbazon, $C_9H_{15}ON_3$, farblose Krystalle aus A., F. 221° , wl. in A. — 1-Methyl-2-isopropenyl- Δ^1 -cyclopenten, C_9H_{14} (VI.), aus 20 g 2-Acetyl-1-methyl- Δ^1 -cyclopenten u. CH_3MgJ aus 43 g CH_3J und 8,2 g Mg in Ä., Öl, Kp. $155-157^{\circ}$, D. 20 , 0,8515, $n_D = 1,4892$; absorbiert schnell O, polymerisiert sich; das Dibromid ist ein schweres Öl. Als Nebenprod. entsteht das Terpeneol 1-Methyl-2-oxisopropyl- Δ^1 -cyclopenten (VIII.), Kp. $_{80}$ 115 , das unter Abspaltung von

Wasser leicht in VI. übergeht. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1242—50. Juni. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator and St. Leonard.) FRANZ.

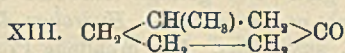
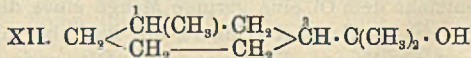
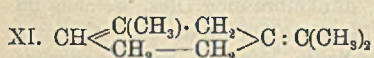
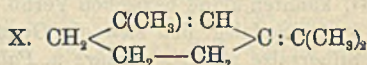
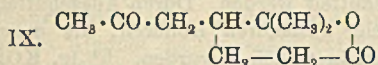
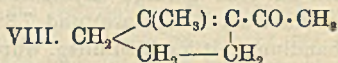
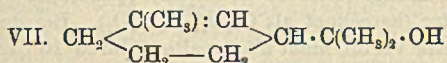
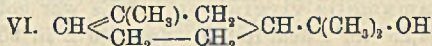
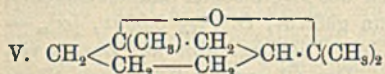
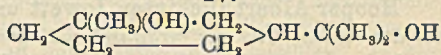
Walter Norman Haworth, William Henry Perkin jun. und Otto Wallach, Sylvestren. Die Konstitution des *d*-Sylvestrens und seiner Derivate. Da Sylvestren aus schwedischem Terpentinöl nicht ausfraktioniert werden kann, muß es in das Dihydrochlorid verwandelt werden, das die Formel I. hat, weil es auch aus *d*- Δ^6 -*m*-Menthenol-(8) (Proceedings Chem. Soc. 26. 97) entsteht; es ist demnach der *d*-Bestandteil des Carvestrendihydrochlorids (FISHER, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 93. 1888; C. 1909. I. 171). Aus I. lassen sich drei optisch-aktive Formeln des Sylvestrens ableiten, unter denen II. und III. zu bevorzugen sind (vgl. auch v. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1070; C. 98. II. 925). Ein Zurückgewinnen des Sylvestrens aus dem Dihydrochlorid war bisher jedoch nicht möglich, da aus dem Prod. der Einw. von Diäthylanilin keine sicher einheitliche Fraktion zu gewinnen war; zwei Fraktionen wurden untersucht: 1. Kp_{755} 175°, $\alpha_D^{18} = +83,18^\circ$, D_{18}^{20} 0,8479, $n_D = 1,4760$; 2. Kp_{755} 182—184°, $\alpha_D = +45,42^\circ$, D_{17}^{20} 0,870, $n_D = 1,4896$, verharzt an der Luft und bei der Dest. über Na, enthält wahrscheinlich viel inaktives Sylveterpinolen. Andererseits geht Sylveterpin (IV.) so leicht in *m*-Cineol (V.) über, daß kein reines Terpen daraus zu erhalten ist. Sylveterpin (IV.) entsteht beim Schütteln des Sylvestrendihydrochlorids mit verd. wss. KOH (WALLACH, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907. 230; C. 1907. II. 982) oder bei mehrfägigen Schütteln von Sylveterpineol mit verd. H_2SO_4 in zwei Formen, die durch fraktionierte Fällung aus Bzl. durch PAc. getrennt werden; α - oder *trans*-Sylveterpin, F. 137—138°, $\alpha_D = +27,74$ in Chlf.; β - oder *cis*-Sylveterpin, F. 70 bis 75°, $\alpha_D = +20,93^\circ$ in Chlf.



III.



IV.



Sylveterpineol (Sylvestrol), $C_{10}H_{17} \cdot OH$ (WALLACH, l. c.), ist ein Gemisch von Δ^6 -*m*-Menthenol-(8) (VI.) und Δ^1 -*m*-Menthenol-(8) (VII.), denn es liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei 0° 2-Acetyl-1-methyl- Δ^1 -cyclopenten, $C_8H_{13}O$ (VIII.) (Journ. Chem. Soc. London 93. 1946; C. 1909. I. 286), als Prod. der inneren Kondensation primär gebildeten Diacetylbutans und ϵ -Keto- γ -oxyisopropylheptylsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, die in Form ihres δ -Lactons, $C_{10}H_{16}O_3$ (IX.), Kp_{25} 175°, isoliert wurde. Bei der Oxydation des Sylveterpineols mit $KMnO_4$ zum

entsprechenden Glycerin (WALLACH, l. c.) entsteht ein Gemisch von Isomeren, aus dem nach dem Verreiben mit PAe. das *Sylveglycerin*, $C_{10}H_{20}O_8 = C_{10}H_{17}(OH)_3$, Krystalle aus Essigester + PAe., F. 105°, krystallisiert; durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 wird das rohe Glycerin in ein Keton (Semicarbazon, F. 190—192°) und m-Cymol übergeführt. — Beim Digerieren mit 15%ig. wss. Oxalsäure liefert Sylveterpineol einen fast inaktiven KW-stoff $C_{10}H_{16}$ neben etwas m-Cineol, der wahrscheinlich ein Gemisch von $\Delta^{1,3}$ - (X.) und $\Delta^{3,6}$ -*Terpinolen* (XI.) ist, denn man erhält daraus d,l-Sylvestrendihydrochlorid. — Zur Umwandlung in m-Cymol kocht man Sylveterpineol in Eg. mit Brom (bei 0° zusammengegeben) mehrere Stunden.

d-Dihydrosylveterpineol [d-m-Menthanol-(8)] (XII.) (WALLACH, LIEBIGS Ann. 381. 60; C. 1911. II. 1794), Phenylurethan, F. ca. 74°, wird durch CrO_3 in Essigsäure zu inaktivem 1-Methylcyclohexan-3-on (XIII.) oxydiert, das das Semicarbazon, $C_8H_{15}ON_3$, Krystalle aus Methylalkohol + Ä., F. 186°, liefert. — Das aus d-1-Methylcyclohexan-3-on dargestellte 3-Methylcyclohexylketon (WALLACH, HAWORTH, LIEBIGS Ann. 389. 193; C. 1912. II. 190), Kp. 199—202°, D.¹⁹ 0,912, $n_D^{19} = 1,4517$, liefert mit CH_3MgJ ein d-Dihydrosylveterpineol (XIII.), Kp. 206—209°, D.²⁰ 0,9100, $n_D^{20} = 1,4663$, $\alpha_D = +1,96^\circ$ in Methylalkohol, Phenylurethan, F. 82—83°, das sich von dem eben erwähnten vor allem dadurch unterscheidet, daß es bei der Oxydation mit CrO_3 aktives 1-Methylcyclohexan-3-on gibt. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, daß das Dihydrosylveterpineol aus Sylveterpineol am C-Atom 3 (XII.) aktiv, bei 1 aber, das erst durch Reduktion asymm. wird, d,l ist u. somit ein inaktives Oxydationsprod. geben muß, da die Asymmetrie bei 3 aufgehoben wird; das Dihydrosylveterpineol aus 1-Methylcyclohexan-3-on verdankt die Aktivität allein dem unverändert bleibenden C 1, denn 3 wird zwar asymm., aber in gleichen Mengen d und l. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1228—41. Juni; LIEBIGS Ann. 399. 155—73. 2/9. [31/5.] St. Andrews. Manchester. Göttingen. Univ.) FRANZ.

Hooper Albert Dickinson Jowett und Frank Lee Pyman, *Die Untersuchung des ätherischen Öles des virginischen Zauberstrauches*. Das zur Unters. benutzte Öl wurde hergestellt durch Dest. von reinen Zweigen des virginischen Zauberstrauches, *Hamamelis virginiana* L. Es war goldbraun gefärbt, D.^{15,5} 0,9001, $[\alpha]_D = +4,29^\circ$ im 1 dem-Rohre. Spärlich l. in 90%ig. A. Die Lsg. gibt auf Zusatz von absol. A. eine geringe krystallinische Fällung. Das Öl enthält 0,6% freie Säure (berechnet als Essigsäure) und 7,3% Ester (berechnet als $C_{10}H_{17} \cdot C_2H_5O_2$). Bei der Behandlung mit Na-Bisulfittlg. wurden feste Verbb. nicht abgespalten, durch 10%ig. H_2SO_4 konnten keine basischen Verbb. ausgeschüttelt werden. Durch Ausschütteln mit 5%ig. Sodalslg. ließ sich ein Gemisch zweier Fettsäuren isolieren, die durch ihre Silbersalze als *Laurinsäure* u. *Palmitinsäure* identifiziert wurden. 5%ig. KOH entzieht dem Öl eine geringe Menge eines dicken, dunkelbraunen Öles, welches im Geruch an Eugenol erinnert, mit ihm aber nicht identisch ist, da es mit $FeCl_3$ eine kastanienbraune Färbung gibt. Die geringe Ausbeute erlaubte keine genauere Unters. Terpene waren nicht nachweisbar. — *Hydrolyse des Öles*. Sie wurde nach näher beschriebenen Verf. ausgeführt. Das erhaltene Prod. wurde bei gewöhnlichem Druck in 6 Fraktionen zerlegt. Fraktion I (210—225°) bildete eine farblose Fl. mit Saftolgeruch. D. 0,8824. Sie enthält 83,7% C und 11,5% H. — Die Fraktionen II—IV (245—275°) wurden vereinigt und über Na destilliert. Aus dem erhaltenen Dest. konnte ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, isoliert werden. D. 0,8970, $[\alpha]_D = +14,88^\circ$, $n_D^{20} = 1,4916$. Es gibt mit HCl-Gas, resp. Br flüssige Additionsprodd. — Fraktion V (Kp. über 275°) bildet ein Gemisch von *gesättigten KW-stoffen*, von *Sesquiterpenen* und einem O-haltigen, gelben Öle; es hat D. 0,9028 und einen Gehalt von 76,2% C und 12,1% H. — Außerdem konnten noch zwei nicht näher

identifizierte Säuren isoliert werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 129—30. 26/7. Dartfort. Kent. WELLCOME Chemical Works.) GRIMME.

Gustave Laloue, *Notizen über die ätherischen Öle. V. Über das Cypressenöl.* Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der äth. Cypressenöle dienten die Zweige von *Cupressus sempervirens fastigiata* L. (I.) und *Cupressus lusitanica* Mill. (II.), sowie die Zapfen der ersteren Art (III.). Zur Gewinnung von 1 kg Öl waren 491 kg Zweige der ersteren und 400 kg der zweiten Art notwendig. Die von den Samen befreiten Zapfen lieferten 0,415% Öl, während die Samen nur eine unbedeutende Menge Öl enthielten. Öl I. war bräunlich, Öl II. hellgelb, Öl III. schwach ambrfarben. Die Öle zeigten folgende Konstanten:

| | I. | II. | III. |
|-------------------------------|------------------|----------------|----------------|
| D. ¹⁵ | 0,8744 | 0,8723 | 0,8739 |
| Drehung | +12° 6' | +9° 10' | +29° 52' |
| Drehung des acetylierten Öles | +14° 16' | +8° 36' | +29° 48' |
| Löslichkeit in 90%ig. A. . . | 3,5 Vol. u. mehr | 3 Vol. u. mehr | 4 Vol. u. mehr |
| SZ. | 0,7 | 1,05 | 1,0 |
| VZ. | 4,9 | 9,8 | 9,8 |
| VZ. des acetylierten Öles . . | 14,7 | 26,6 | 21,0 |

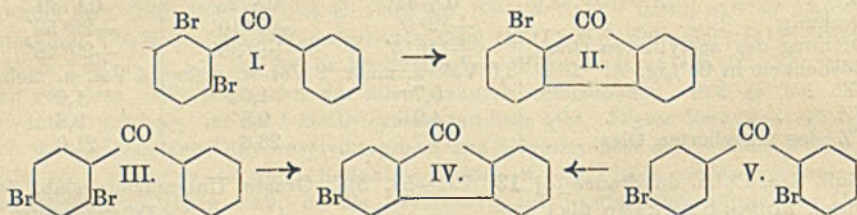
(Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 752—54. 5/8. Grasse. Untersuchungslab. der Firma ROURE-BERTRAND fils.) DÜSTERBEHN.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Die Bestandteile des ätherischen Öles von Seseli Bocconi.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 43. I. 402; C. 1913. I. 1972.) Die Konstanten des untersuchten Öles waren: $n_D^{22} = 1,4652$; $[\alpha]_D = +3,82^\circ$; D. 0,8526; SZ. 1,1; VZ. 56,02; AZ. 77,2; Alkohol kombiniert = 15,40; Äthergehalt = 7,352%₀. Gegenstand der Unters. waren die aldehydischen (bezw. ketonischen) Bestandteile, die SS. und die Alkohole. Die Carbonylverb. wurden durch Bisulfit abgetrennt, der Rückstand mit alkoh. Kali verseift und mit Wasserdampf destilliert. In dem Gemisch der Carbonylverb. wurde nachgewiesen: *l,α-Pinen*, *d,β-Phellandren* und ein gesättigter, bicyclischer Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$, von charakteristischem Geruche, der von einer anderen, wahrscheinlich einfacher zusammengesetzten Carbonylverb. begleitet wird. Der alkoholische Teil bildet ein Gemisch zweier Alkohole, von denen der eine bicyclische, $C_{10}H_{18}O$, wahrscheinlich primär ist, da er bei der Oxydation mit BECKMANN'schem Gemisch einen Aldehyd, identisch mit dem in der Pflanze enthaltenen, sowie eine campherartige Verb. vom F. 152—153° liefert. Der andere Alkohol ist ungesättigt und sekundär. Im sauren Teil wurden *Methyl-äthyllessigsäure*, $C_2H_5 \cdot (CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$, sowie *Essigsäure* und *Ameisensäure* nachgewiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 116—21. 10/8. [18/7.*] Cagliari. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Massol und Faucon, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch einige anorganische Farbstoffe in wässriger Lösung.* (Vgl. S. 361.) Studiert wurden wss. Lsgg. von Kaliumferrocyanid, Goldchlorid, Kupfersulfat, ammoniakalischem Kupfersulfat, violetter Chromsulfat, Kaliumchromat, Urannitrat, Nickelsulfat und grünem Chromsulfat. Es ergab sich, daß die untersuchten Farbstoffe die ultravioletten Strahlen in ungleichem Maße absorbieren. In quantitativer Beziehung ist das Absorptionsvermögen der synthetischen organischen Farbstoffe ein weit stärkeres, als dasjenige der anorganischen Farbstoffe. Qualitativ ist das Absorptionsvermögen bei beiden Farbstoffklassen von gleicher Art; man findet die breiten Absorptions-

bänder, wenn dieselben existieren, in derselben Lage des Spektrums. Bei allen untersuchten Farbstoffen ist die Absorption des Ultravioletts in keinem Falle eine vollständige oder kontinuierlich fortschreitende. Bei geeigneter Verdünnung und Schichthöhe wird die photographische Platte stets in der Gegend von $\lambda = 3500$ (im Mittel) belichtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 332—33. [4/8.*].) DÜSTERB.

P. J. Montagne und J. Moll van Charante, *Über die Umwandlung von 2,6-, 2,4'- und 2,4-Dibrombenzophenon in bromierte Fluorenone*. (Vgl. MONTAGNE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 449; C. 1910. I. 449.) Die in der Überschrift genannten Verbb. lassen sich durch Erhitzen unter HBr-Abspaltung in Bromfluorenone umwandeln. 2,4-, bzw. 2,4'-Dibrombenzophenon gehen dabei in 6-Bromfluorenon über; aus ersterem entsteht als Nebenprod. 6,8-Dibromfluorenon, welches auch aus 2,4,6-Tribrombenzophenon erhalten wurde (l. c.). Aus 2,4'-Dibrombenzophenon entsteht ebenfalls ein Dibromfluorenon.



Experimentelles. 8-Bromfluorenon (II.); B. durch Erhitzen von 2,6-Dibrombenzophenon (I.); F. 135°, Kp. 395°. Durch Reduktion mit Na-Amalgam geht dieses in Fluorenolalcohol über; mit konz. H₂SO₄ u. HgSO₄ oxydiert, erhält man Phthalsäureanhydrid. Das aus 2,4- (III.) und 2,4'-Dibrombenzophenon (V.) gewonnene 6-Bromfluoren (IV.) existiert in 2 polymeren Formen (F. 165,5° und 162,5°). Dibromfluorenon, aus 2,4'-Dibrombenzophenon; gelbe Krystalle aus Bzl.; F. 215,5—216°. — 6,8-Dibromfluorenon; feine Nadeln aus Bzl., F. 225°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 164—73. [25/4.] Leiden. Organ. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

Holland Crompton und Wilhelmina Rebecca Smyth, *Das Lichtbrechungsvermögen des Acenaphthens und seiner Monohalogenderivate*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 958; C. 1912. II. 827.) Acenaphthen, C₁₂H₁₀, Krystalle aus A., F. 95°, D.²⁰ 1,0331 (SCHIFF, LIEBIGS Ann. 223. 262), n_D²⁰ = 1,59772, n_D²⁰ = 1,60482, n_F²⁰ = 1,62705. — 3-Chloracenaphthen, C₁₂H₉Cl, D.²⁰ 1,1955, n_D²⁰ = 1,62156, n_D²⁰ = 1,62875, n_F²⁰ = 1,64988; n_C²⁰ = 1,61048, n_D²⁰ = 1,61685, n_F²⁰ = 1,63817; hieraus u. aus weiteren Zwischenwerten extrapoliert: M_C²⁰ = 55,53, M_D²⁰ = 56,07, M_F²⁰ = 57,55. — 3-Bromacenaphthen, C₁₂H₉Br, D.²⁰ 1,4397, n_D²⁰ = 1,64796, n_D²⁰ = 1,65651, n_F²⁰ = 1,67943; n_C²⁰ = 1,62888, n_D²⁰ = 1,63794, n_F²⁰ = 1,66016; extrapoliert: M_C²⁰ = 58,97, M_D²⁰ = 59,58, M_F²⁰ = 61,22. — 3-Jodacenaphthen, C₁₂H₉J, D.²⁰ 1,6738, n_D²⁰ = 1,68117, n_D²⁰ = 1,69085, n_F²⁰ = 1,71767, n_C²⁰ = 1,66665, n_D²⁰ = 1,67619, n_F²⁰ = 1,70246; extrapoliert: M_C²⁰ = 63,42, M_D²⁰ = 64,10, M_F²⁰ = 66,02. Die Mol.-Refr. zeigen keine Abnormalität. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1302—4. Juli. London, N.W. Regent's Park. Bedford College.) FRANZ.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Biochemische Synthesen der Alkylgalaktoside*. V. β -Isobutylgalaktosid. (Vgl. S. 685.) Zur Darst. des β -Isobutylgalaktosids ließen Vf. 3 g Emulsin 4 Monate auf eine gesättigte Lsg. von Galaktose in 950 g eines Gemisches aus 95 Th. Isobutylalkohol und 5 Th. W. bei gewöhnlicher Temp.

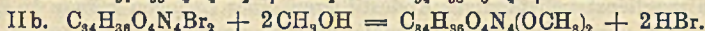
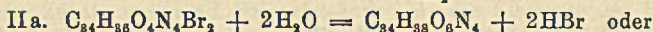
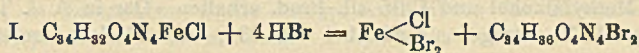
einwirken, worauf der Galaktoseüberschuß nach Zusatz von Glucose durch Hefe vergoren und das Reaktionsprod. in üblicher Weise aufgearbeitet wurde. Farblose, geruchlose, nicht hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack, $[\alpha]_D = -11^\circ 23'$ (in W., 0,4340 g gel. in 15 ccm), reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch Emulsin hydrolysiert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 108—9. 178.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Vorläufige Mitteilungen über neue biochemische Synthesen von Alkylglucosiden*. Vff. haben durch vorläufige, orientierende Verss. festgestellt, daß sich Glucose in Ggw. von Emulsin mit Amylenhydrat, Phenylglykolsäureäthylester, Caprylalkohol, Cetylalkohol, Benzaldehydcyanhydrin, Cyclohexanol, o-Methylcyclohexanol, α -Naphthylalkohol, Borneol u. Morphin, bezw. in Ggw. von α -Glucosidase mit Salicin und Glycerin zu β -, bezw. α -Alkylglucosiden vereinigt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 109—12. 1/8.)

DÜSTERBEHN.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Hämatins*. Paul Deihle, III. *Mitteilung über den Chemismus der Hämatoporphyrinbildung nach Versuchen*. Durch die vorliegende Unters. von *Alkylderivaten des Hämatoporphyrins* wurde als Grund für das Auftreten des Eisens einmal als Ferro- und Ferriion, das andere Mal nur als Ferriion bei der Abspaltung aus Hämin (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 173; C. 1910. II. 572; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1935; C. 1912. I. 514) das Alter der Häminpräparate erkannt. Frisch hergestelltes Hämin ergab in fast theoretischer Ausbeute *Hämatoporphyrin*, wobei Eisen als Ferriion auftrat, ältere Häminpräparate lieferten neben viel sogen. Nebenprod. Eisen als Ferriion und Ferriion. Der *Chemismus der Hämatoporphyrinbildung* geht aus folgenden Gleichungen hervor:



Diese Annahme wird durch folgende Rkk. bestätigt: *Hämatoporphyrin* gibt mit 1% HCl enthaltendem Methylalkohol ein in Ä. II., in Soda unl. *Dimethylderivat*; danach sind im Hämatoporphyrin 2 Carboxyle vorhanden, 2 weitere Hydroxyle besitzen keine sauren Eigenschaften; für das zweibasische Hämin folgt, daß in ihm bereits 2 Carboxyle vorhanden sind. Der Dimethylester ist leicht verseifbar. Zu einem nichtkrystallisierten *Tetramethylderivat des Hämatoporphyrins vom F. 81°* gelangt man durch längeres Kochen mit 5% HCl enthaltendem Methylalkohol. Ein krystallisiertes *Tetramethylderivat vom F. 128°* wird aus dem bei Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig auf Hämin entstehenden Zwischenprod. nach Abdest. der Essigsäure durch Erwärmen mit wasserfreiem Methylalkohol erhalten (vgl. IIb.). Für die oben vertretene Auffassung der Hämatoporphyrinbildung, die die Annahme von Lactambindungen im Hämin (vgl. PILOTY, LIEBIGS Ann. 377. 354; C. 1911. I. 152) widerlegt, sprechen 2 weitere Befunde. 1. Das Tetramethylderivat läßt sich in gleicher Weise wie der Dimethylester des Hämatoporphyrins verseifen, wobei ein *Dimethyläther des Hämatoporphyrins vom F. 105°* erhalten wird, der in Alkalien l. ist, mit Basen Salze gibt und bei der Veresterung das Tetramethylderivat zurückbildet. 2. Unter den bei Einw. von Methylalkohol auf das Zwischenprod. entstehenden Körpern wurde ein *Dihydrodimethoxyhämin* erhalten. Über seine Bildungsmöglichkeiten vgl. das Original!

Nach der von ZALESKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 70; 43. 11; C. 1903. I. 44; 1904. II. 1572) für das Mesoporphyrin ausgearbeiteten Methode wurde eine komplexe Eisenverb. aus dem Dimethylester des Anhydrohämatoporphyrins er-

halten. — Durch längere Einw. von konz. HCl auf den Dimethyläther bei Zimmer-temp. wird ein *Monomethyläther des Hämatoporphyrins* erhalten. — Das aus dem Zwischenprod. gewonnene komplexe Eisensalz vor seiner Verseifung zum Dihydrodimethoxyhämatin erwies sich als ein in Alkalien unl. Monomethylester, der durch Kalilauge außer einem Methyl auch das Chlor verlor. Demnach verhalten sich ebenso wie im Hämin im Hämatoporphyrin die beiden Carboxyle verschieden. — *Hämatoporphyrin* wurde mit Hilfe dreier Molekeln NaOH gelöst; bei der Dialyse trat nur das dritte überschüssige Molekül in das Außenwasser.

Experimentelles. *Hämin* gibt, mit Eisessig-Bromwasserstoff frisch umkrystallisiert, 90%, in älterem Zustande nur 65% *Hämatoporphyrin*, das in Aceton zll. ist (1 : 18). *Hämatoporphyrin* gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade einen säureunl. Farbstoff, unl. in organischen Solvenzien und methylalkoh. Salzsäure, nur allmählich l. in alkoh. NaOH beim Erhitzen, der bei der Oxydation nur 38% *Hämatinsäure* liefert, während aus unverändertem Hämatoporphyrin 62% Hämatinsäure erhalten werden. — *Hämatoporphyrin* verbindet sich in wss. Lsg. mit 3 Mol. Ammoniak; dem Silber gegenüber verhält es sich als zwei-basische S. Die Silbersalze sind feucht grünschwarz, getrocknet dunkelviolett; *Dimethylester*, erhalten durch 10 Min. langes Kochen des Hämatoporphyrins mit 1% HCl enthaltendem Methylalkohol als hellroter Nd.; schm. bei 140—142°, zers. sich bei höherer Temp. unter Gasentw.; l. in Ä. u. Methylalkohol, langsam l. in h. Natronlauge, unl. in Carbonaten; wird in äth. Lsg. durch 5%ig. HCl leicht verseift. — *Dimethylester des Anhydrohämatoporphyrins*, analog erhalten, ziegelrotes, sehr voluminöses Pulver vom F. 140—141°; l. in Methylalkohol, Ä. und verd. HCl; l. in w. NaOH, unl. in Carbonaten. — Durch 6-stdg. Kochen von Hämatoporphyrin mit 5% HCl enthaltendem Methylalkohol am Rückflußkühler wurde ein in Ä. nur teilweise l., in Methylalkohol und Chlf. sl. Prod. erhalten. Der in Ä. l. Teil, dem Ä. durch 5%ig. HCl entzogen, schm. bei 80—83°, worauf Zers. unter Gasentw. eintritt.

Durch möglichst vollständiges Abdestillieren einer Lsg. von *Hämin* in Eisessig-Bromwasserstoff, Auflösen des dunkelvioletten Rückstandes in wasserfreiem Methylalkohol und Zugabe von methylalkoh. Kali bildet sich ein Nd. von *Tetramethylhämatoporphyrin*, schwarzrote Krystalle vom F. 128°, unl. in $\frac{1}{4}$ -n. Kalilauge beim Erwärmen auf dem Wasserbade; gibt in äth. Lsg. durch Ausschütteln mit 5%ig. Salzsäure u. Ausfällen mit Natriumacetat den *Dimethyläther des Hämatoporphyrins*, auch erhalten durch Schütteln einer Lsg. von Hämatoporphyrin in möglichst wenig Soda mit Dimethylsulfat nach Zusatz von Bariumcarbonat, ziegelrotes Pulver vom F. 105°, l. in NaHCO_3 , ll. in Methylalkohol, Chlf., zwl. in Ä., swl. in Bzl.; salzsaures Salz, Nadeln ohne F.; leicht zersetzlich, zerfällt beim Waschen mit k. W. oder beim Trocknen an der Luft zu amorphem Farbstoff. Silbersalz, dunkelviolett; Zinksalz, hellrotes Pulver; beide Salze erscheinen beim Erhitzen auf 100° schwarz. Durch Lösen des Dimethyläthers in 1% HCl enthaltendem Methylalkohol und $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen der Lsg. auf dem Wasserbade, Fällen mit Natriumacetat, Lösen des abfiltrierten Nd. in Ä., Ausschütteln der äth. Lsg. in Bicarbonat, Trocknen der Lsg. und Verdampfen des Ä. wird das Tetramethylhämatoporphyrin vom F. 128° zurück erhalten. — *Monomethyläther des Hämatoporphyrins*, erhalten aus dem Dimethyläther beim Stehen mit konz. HCl als salzsaures Salz, rotviolette Krystalle. — Als Rückstand der zur Darst. des Dimethyläthers des Hämatoporphyrins aus Tetramethylhämatoporphyrin benutzten äth. Lsg., die nach Ausschütteln mit 5%ig. HCl verblieb, wurde eine schwarze, amorphe M. erhalten, die nach der Analyse als *Monomethylester des Dihydrodimethoxyhämins*, $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4\text{FeCl}$, anzusprechen ist; durch halbstdg. Erhitzen seiner Lsg. in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH auf dem Wasserbade u. Fällen mit Essigsäure resultiert ein in SS. unl., in NaHCO_3 und in Ä. l. Körper

der Zus. $C_{36}H_{39}O_7N_4Fe$, dessen Analyse auf eine *Hydroxyferridihydrodimethoxyhämaterinsäure* verweist; es vermag 3 Mol. Ammoniak zu binden, die beim Erwärmen nicht abgegeben werden. — Aus der h. Lsg. des *Dimethylesters des Anhydrohämatorporphyrins* in 80%ig. Essigsäure werden durch Zusatz von Ferroacetat in 60%ig. Essigsäure kugel- und hantelförmige Krystalle, l. in Ä., unl. in $NaHCO_3$, abgeschieden, denen nach der Analyse die Formel $C_{36}H_{39}O_7N_4Fe$ oder $(C_{36}H_{40}O_7N_4Fe)_2O$ zukommt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 51—76. 1/7. [2/6.] Stuttgart. Chem. Inst. der tierärztl. Hochsch.)
 FÖRSTER.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Hämatins. Über die Methylierung des Hämins und die Anlagerung von Brom an Dimethyl(chlor)hämin und Dimethyl(brom)hämin*. 5. Mitteilung über methylierte Derivate des Hämins nach Verss. von A. Greiner. Die Verss. sind ein weiterer Beweis der schon früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 197; 82. 114; C. 1910. II. 572; 1913. I. 627) konstatierten Tatsachen, daß die beiden Carboxyle des Hämins verschieden sauren Charakter haben. Beim Vers., *Hämin mit Hilfe von Methylsulfat zu methylieren*, wurde in stark alkal. Lsg. ein Eintritt von Methyl nicht beobachtet, in schwach alkal. Lsg. wurden Hämatin und Dehydrochloridhämin monomethyliert, in saurer Lsg. erfolgte B. eines *Dimethylhämins*, das als identisch mit dem durch Einw. von Methylalkohol und Salzsäure entstandenen Prod. anzusehen ist. Das Monomethyldehydrochloridhämin wies Häminhabitus auf, trotzdem in alkal. Lsg. methyliert war; eine Einlagerung von W. war nicht erfolgt. In den Lsgg. des *Dimethylhämins* in Chloroform und Eisessig erfolgte eine *Addition von Brom*, anscheinend ohne Entw. von Bromwasserstoff. In Chloroformlsg. wurde das Chlor des Hämins mehr oder weniger weit durch Brom ersetzt, wobei nicht zu trennende Gemische resultierten; in Eisessiglsg. wurde infolge Ausbleibens der Chlorsubstitution ein *Dimethyl(chlor)hämindibromid* erhalten. *Dehydrochloridhämin* addiert, in Methylalkohol unter Zusatz von verd. Schwefelsäure gel., die Elemente des Bromwasserstoffs unter gleichzeitiger Veresterung, wobei *Dimethyl(brom)hämin* entsteht; dieses addiert, in Chlf. gel., 2 Atome Brom unter B. eines *Dimethyl(brom)hämindibromids*.

Bei *Einw. von Anilin auf Dimethylhämin* findet eine Abspaltung von Methyl nicht statt; die bei dieser Rk. erfolgende Herausnahme von Chlorwasserstoff braucht somit das H-Atom eines Carboxyls nicht zu betreffen. Das erhaltene *Dimethyldehydrochloridhämin* war nur zum Teil in Ä. l. Durch Lösen in Methylalkohol u. verd. H_2SO_4 u. Fällen der sd. Lsg. mit HBr wurden 2 kristallisierte Formen des entsprechenden *Dimethyl(brom)hämins* erhalten; von den aus beiden durch Anilin gewonnenen Dehydrobromidprodukten war das eine in Ä. l., das andere nicht. Aus dem *Bromid des Hämins* läßt sich das Brom sehr leicht durch wss. Alkalien, durch Natriummethylat oder durch Zink u. Essigsäure entfernen; bei der Oxydation entstehen aus einer Molekel des Dibromids annähernd 2 Moleküle *Hämaterinsäure*. Unter Zugrundelegung des vom Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 469; C. 1913. I. 1031) entworfenen Bildes ist es möglich, daß die Addition von Brom an den zwei Vinylen erfolgt. — Für den sauerstofffreien Komplex $C_{34}H_{34}N_4$ wird der Name *Hämaterin*, für die Muttersubstanz des Hämins, $C_{34}H_{34}O_4N_4$, *Hämaterindicarbonsäure* vorgeschlagen. Danach ist *Hämin* das komplexe Chlorferrisalz, (*Brom)hämin* das komplexe Bromferrisalz, *Hämatin* das komplexe Oxyferrisalz und *Dehydrochloridhämin* das komplexe Ferrisalz der Hämaterindicarbonsäure.

Experimenteller Teil. *Hämatin* gibt, in 1,33% KOH gel. beim Schütteln mit Methylsulfat *Monomethylhämatin*; gleicht im Ausehen dem Hämatin; unl. in k. 5% Sodalg., l. beim Erwärmen; unl. in Methylalkohol, l. auf Zusatz einiger Tropfen verd. H_2SO_4 ; die filtrierte u. zum Sieden erhitzte Lsg. gibt auf Zusatz 25%ig. HCl ein weiter methyliertes häminähnliches Pulver. Bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen des Mono-

methylhämatins mit Dimethylsulfat und Methylalkohol am Rückflußkühler wurde ein leicht zerreibbarer häminähnlicher Körper von fast schwarzer Farbe, der drei Methylene enthält, erhalten; II. in Aceton, Methyläthylketon und Bzl., sl. in Chlf., nur teilweise I. in Methylalkohol und h. Natronlauge. — *Dehydrochloridhämin* (komplexes Ferrisalz der Hämaterindicarbonsäure) gibt in alkal. Lsg. beim Schütteln mit Dimethylsulfat braunschwarzes *Monomethyldehydrochloridhämin*; wird allmählich von k. 1% Sodalsg. gelöst; II. in h. Sodalsg. und k. Natronlauge. — *Hämin*, gibt in 4 Mol. KOH enthaltenden Methylalkohol gel., auf Zusatz von Methylalkohol (heftige Rk.) und Versetzen mit 25%ig. HCl in der Siedehitze *Dimethylhämin*; kleine, spitze Nadeln aus Bzl. u. Eg.; die vollständige Methylierung ist erst durch die zuletzt zugefügte HCl erfolgt; in stark alkal. Lsg. findet eine Methylierung des Hämins durch Methylsulfat nicht statt. Hämin löst sich erst nach Zusatz von Methylalkohol u. Verdampfen des letzteren auf erneuten Zusatz von Methylalkohol; die Lsg. gibt nach 1-stünd. Erhitzen, langsamem Versetzen mit methylalkohol. KOH und Zusatz von 25%ig. HCl *Dimethylhämin*. *Dimethylhämin* gibt in Eg.-Lsg. mit Brom *Dimethylhämindibromid*, schwarzbraune Krystalle, unl. in Bzl., sl. in Chlf.; aus ihm wird das Halogen durch Alkalien, wie auch durch Zinkstaub und Essigsäure leicht abgespalten; bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Körper, der aus alkal. Lsg. in Ä. übergeht, bromhaltig ist und lange, spitze Nadeln vom F. 148—154° bildet; er enthält Stickstoff, der durch Einw. 10%ig. H₂SO₄ in Form von Ammoniak abgespalten wird, wobei Brom ionisiert wird und ein saurer Körper entsteht.

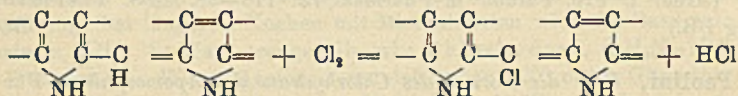
Dimethyl(brom)hämin (komplexes Bromferrisalz des Hämaterindicarbonsäure-dimethylesters), erhalten aus einer sd. Lsg. von *Dehydrochloridhämin* in H₂SO₄ enthaltendem Methylalkohol durch Hinzugabe konz. Bromwasserstoffsäure, Nadeln oder Stäbchen aus Eg.; unl. in h., 5%ig. Sodalsg., unl. in k., l. in w. Natronlauge; l. in Aceton, Methyläthylketon, Bzl. u. Chlf.; unl. in Methylalkohol und Ä.; lagert in Chlf.-Lsg. 2 Atome Brom an unter B. von *Dimethyl(brom)hämindibromid* (neben geringen Mengen von Tetrabromid), Krystalle von scheiben- bis röhrenförmiger Gestalt; unl. in Ä. u. Methylalkohol, sl. in Chlf., unl. in h. Sodalsg. — *Dimethylhämin*, durch Methylierung in saurer Lsg. hergestellt, gibt durch Einw. von *Anilin* 2 Formen des *Dehydrochloridhämins*, die sich durch Ä. trennen lassen; beide sind unl. in h. Sodalsg., l. in Chlf., Aceton u. Methyläthylketon und h. Eg.; II. in verd. H₂SO₄ enthaltendem Methylalkohol. Durch Lösen des in Ä. l. (I.) und des in Ä. unl. Prod. (II.) in Methylalkohol mit Hilfe verd. H₂SO₄ und Hinzugabe 25%ig. Bromwasserstoffsäure zum Filtrat wird je ein *Dimethyl(brom)hämin* erhalten; Prod. aus I. (büschelförmig angeordnete) Nadeln; Prod. aus II., Prismen, zu schwalbenschwanzförmigen Zwillingskrystallen vereinigt; beide sind unl. in h. Sodalsg., unl. in k., l. in h. Natronlauge; l. in Aceton, Chlf. und Bzl.; durch Einw. von *Anilin* wurden 2 Arten Dimethyldehydrobromidhämin zurückgewonnen, von denen die eine in Ä. l., die andere nicht. — 1%ig. Natronlauge ist bei Zimmertemp. ohne jeden Einfluß auf *Dimethylhämin*, durch *Ammoniak* wird ein Teil des Chlors entfernt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 185—205. 15/7. [10/6.] Stuttgart. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

FÖRSTER.

Hans Fischer und Amandus Hahn, *Über die Molekulargröße des Hämins*. Die *Molekulargröße des Hämins* ergab sich durch Best. der Siedepunkterhöhung in Pyridin zu 651; das nach ZALESKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 54; 43. 11; C. 1903. I. 44; 1904. II. 1572) dargestellte komplexe Eisensalz des *Mesoporphyrins*, das sich vom Hämin durch seinen höheren Wasserstoffgehalt unterscheidet, zeigt nach der gleichen Bestimmungsmethode ein Mol.-Gew. von 655. Nach diesen Feststellungen sind im Hämin 4 *Pyrrrolkerne* anzunehmen. Zum Schluß wird ein Vers.

beschrieben, das Mol.-Gew. des freien Hämatoporphyrins nach der gleichen Methode zu bestimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2308—9. 26/7. [3/7.] München. II. med. Klinik.) FÖRSTER.

Hans Fischer und Heinrich Röse, *Über Tetrachlormesoporphyrin*. Der von NENCKI u. ZALESKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1000; C. 1901. I. 1202) dargestellte, in größeren Nadeln krystallisierende Farbstoff, der durch Lösen von Mesoporphyrin in HCl und Versetzen der Lsg. mit HCl und H₂O, erhalten wurde, enthält vier Chloratome, von denen eins sehr labil ist. Eine weitgehende Zers. des Mesoporphyrins kann bei seiner B. nicht eingetreten sein, da bei der Reduktion mit NaHg *Porphyrinogen* und beim Erhitzen mit Natriummethylat auf 220—230° *Mesoporphyrin* entsteht. Da der grüne Körper auch beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglsg. des Mesoporphyrins gebildet wird, wobei massenhaft Salzsäure frei wird, so ist seine Entstehung durch Substitution, entsprechend dem nachstehenden Schema, bedingt. Daß Substitution vorliegt, beweist auch die B. von *Mesoporphyrin*



bei der Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff. Die Unters. wird auf das Hämatoporphyrin und Bilirubin ausgedehnt.

Experimentelles. *Tetrachlormesoporphyrinchlorhydrat*, grüne Nadeln, erhalten durch Zusatz von rauchender HCl u. 3%ig. H₂O₂ zur Eg.-Lsg. von Mesoporphyrin und Zugabe von viel W. nach 4-stdg. Stehen; äußerst hygroskopisch; die alkoh. Lsg. des salzsauren Salzes zeigt spektroskopisch einen ganz schwachen Streifen im Gelb, statt dessen bei Zusatz von wenig HCl ein ganz feiner Streifen im Rot auftritt. Durch Lösen des salzsauren Salzes in stark verd. Natronlauge, wobei die Farbe nach Dunkelgrün umschlägt, und Zusatz von Essigsäure zur filtrierten Lsg. wird ein äußerst hygroskopischer, grüner Nd. erhalten. Die Analysendaten des im Vakuum unter P₂O₅ getrockneten Körpers zeigen, daß Austausch von Chlor gegen Hydroxyl stattgefunden. Beim Trocknen im Vakuum über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz verliert Tetrachlormesoporphyrinchlorhydrat ziemlich genau ein Chloratom, bezw. ein Mol. Salzsäure; beim weiteren Trocknen im Vakuum bei 100° geht wiederum ein Chlor verloren. In dem bei 100° getrockneten Chlorkörper sind jetzt zwei Chlor in dissoziierbarer Form enthalten. — *Mesoporphyrin* entsteht sowohl durch 1½-stdg. Kochen der Eg.-Lsg. des Tetrachlormesoporphyrinchlorhydrats mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor am Rückflußkühler als durch 5-stdg. Erhitzen des Tetrachlormesoporphyrins mit Natriummethylat im zugeschmolzenen Rohr auf 220—230°. Durch 5-stdg. Schütteln des Tetrachlormesoporphyrins, gel. in 1/1-n. NaOH, mit 3%ig. Natriumamalgam wurde *Porphyrinogen* erhalten. — Die bei der Methode der Mesoporphyrindarst. der Vf. (vgl. S. 157) entstehenden Nebenprodd. werden zur Darst. von Rohhämopyrrol benutzt. Auch das *Hämatoporphyrin* läßt sich in analoger Weise über das Natriumsalz darstellen. Das salzsaure Salz des Hämatoporphyrins krystallisiert sofort aus k., 2,5%ig. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2460—66. 26/7. [11/7.] München. II. med. Klinik.) FÖRSTER.

Paul Trendelenburg, *Pharmakologische Prüfung der Schwefelsäureester des Atropins und Scopolamins*. (Vgl. WILLSTÄTTER, HUG, Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 146; C. 1912. II. 840.) Es wurden durch Erwärmen hergestellte 1%ige Lsgg. von *Atropinschwefelsäure*, *Homatropinschwefelsäure*, *Hyoscyaminschwefelsäure*, *Atropin-*

methyammoniumschwefelsäure u. *Scopolaminschwefelsäure* verwendet. Die Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: Durch die Veresterung des alkoh. Hydroxyls der Alkaloide der Atropingruppe mit Schwefelsäure und die intramolekulare Salzbildung mit dem Stickstoff des Tropins, bzw. Scopolins wird eine sehr weitgehende Abschwächung der Affinität zu den Endigungen des Vagus bewirkt. Die erregende Wrkg. des Atropins und seiner Verwandten am Zentralnervensystem bleibt bei der Esterbildung erhalten, bei den meisten untersuchten Verb. u. Tierarten ist die erregende Wrkg. bei den Estern stärker als bei den zugehörigen Ausgangsalkaloiden. Die Toxizität ist nicht durchgehend in einem Sinne verändert. Einige der Substanzen sind zum Teil giftiger, andere etwas entgiftet. — Durch die Veresterung bekommen die Verb. mit Tropinkern eine neue, vielleicht therapeutisch verwertbare Eigenschaft, sie erregen in sehr starkem Maße schon in kleinen Dosen das Atemzentrum. Der Scopolaminschwefelsäure fehlt diese Atemzentrumwrkg., und es ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob das Scopolamin bei der Veresterung seine synergistische Wrkg. bei der Mischnarkose verliert oder beibehält. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 118—38. 14/8. Pharmakol. Inst. Freiburg i/B.)

BLOCH.

V. Paolini, *Über die Formel des Chlorhydrats des Apomorphins*. Für dieses Salz werden die verschiedensten Werte für den Wassergehalt — wasserfrei, mit 1 u. $\frac{1}{2}$ Mol. W. — angegeben. Vf. hat einen Wassergehalt von durchschnittlich 4,2% erhalten, entsprechend der Formel $C_{17}H_{17}O_2N \cdot \frac{3}{4}H_2O$; niedrigere Werte rührten von unreinem Material her. Zur Kontrolle wurde stets eine volumetrische Cl-Best. der nunmehr wasserfreien Substanz vorgenommen. Als neuer Beweis für die monomolekulare Formel des Apomorphins gegenüber anders lautenden Angaben (vgl. DOTT, Pharmaceutical Journ. [4] 27. 801; C. 1909. I. 1101) wurde eine kryoskopische Best. des nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode erhaltenen *Dibenzoyläthers des Apomorphins*, $C_{17}H_{15}N(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, in Bzl. vorgenommen. Die ebengenannte Verb. wurde vom Vf. auch durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin dargestellt; Krystalle aus Bzl.; F. 156°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 121—25. 10/8. [29/7.*] Rom. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

G. Ponzio und G. Gastaldi, *Über das symmetrische Diaminotetrazin*. I. Mitteilung. Durch Einw. von überschüssigem Hydrazin auf Benzimidazoläther hatte PINNER (vgl. LIEBIGS Ann. 297. 258; C. 97. II. 944) N-v-Dihydro-C-diphenyltetrazin erhalten, wobei er als Zwischenprod. die Verb. $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ annahm, von der sich 2 Mol. unter Austritt von NH_3 kondensiert hätten. Analog müßte sich auch, wenn man von *Aminoguanidin*, $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot NH_2$, bzw. $NH_2 \cdot C(NH_2) = N \cdot NH_2$, ausgeht, N-v-Dihydro-C-diaminotetrazin darstellen lassen. Bei Verwirklichung der Synthese haben Vf. jedoch nicht das Dihydroderivat, sondern das durch freiwillige Oxydation an der Luft daraus entstehende s. *Diaminotetrazin* erhalten. Die Rk. läßt sich auf verschiedene Weise formulieren. Eine auch von PINNER (l. c.) angenommene intermediäre Abspaltung von Hydrazin halten Vf. aber für unwahrscheinlich, da ein Zusatz von freiem Hydrazin (oder eines Salzes desselben) die Rk. in keiner Weise begünstigt. Die glatt und leicht verlaufende Rk. wird sich auch zum Aufbau anderer analoger 6-gliedriger Ringe mit Vorteil verwenden lassen. Substituierte Aminoguanidine geben ebenfalls die Rk. Hierher dürfte auch die B. von Nitron aus Triphenylaminoguanidin und Ameisensäure gehören. Der glatte Verlauf der Rk. macht es verständlich, daß man bisher das Aminoguanidin aus seinen Salzen nicht hat freimachen können (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 270. 27).

Experimenteller Teil. *S. Diaminotetrazin*, $C_2H_4N_6$ (s. nebensteh. Formel).
 B. Man läßt eine Lsg. von Aminoguanidinchlorhydrat mit etwas mehr als der theoretischen Menge KOH in W. über konz. H_2SO_4 u. festem KOH 5 Tage stehen (statt des Chlorhydrats kann man auch, aber weniger gut, $H_2N \cdot C < \begin{smallmatrix} N-N \\ N-N \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$ das Nitrat anwenden); rotviolette, metallisch glänzende, monokline Prismen mit 1 Mol. W., krystallisiert aus W. in amethystroten, flachen Schuppen; an der Luft und im Licht beständig; wird im Vakuum über H_2SO_4 langsam wasserfrei u. färbt sich dabei stahlbraun, nimmt aber an der Luft wieder 1 Mol. W. auf; die wasserhaltige Substanz bräunt sich bei 100° unter Entweichen von W., schm. wasserfrei je nach dem Erhitzen meist bei 204 bis 205° unter lebhafter Zers. u. Entw. von NH_3 u. HCN; swl. in k., wl. in w. W. mit intensiv rotvioletter Farbe, sonst unl.; läßt sich nur aus W., dem etwas NH_3 zugesetzt ist, unverändert umkrystallisieren; die Analyse ist schwierig, da es sich auch bei vorsichtigem Erwärmen sehr heftig zersetzt. Die Base ist ziemlich beständig gegen Alkalihydrate, wird aber beim Aufkochen mit diesen unter NH_3 -Abspaltung zers. Die orangefarbenen Lsgg. in Mineralsäuren entfärben sich beim Erwärmen unter N-Abspaltung; bei längerem Kochen mit Mineralsäuren wird die Base zers. in CO_2 , Hydrazin u. NH_3 . Sulfat, orangegeb, wl.; Chlorhydrat, $C_2H_4N_6 \cdot HCl$, orangefarbene Plättchen aus W. + Aceton, zers. sich gegen 200° unter Gasentw., ohne zu schm.; beständig an der Luft, nicht zerfließlich; ll. in W., unl. in den wasserfreien organischen Lösungsmitteln, etwas l. in A. Aus der konz. wss. Lsg. fällt HNO_3 das Nitrat und NH_3 , sowie die Alkalicarbonate das Hydrat der Base. Nitrat, $C_2H_4N_6 \cdot HNO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, orangefarbene Plättchen, F. $180-182^\circ$ unter Zers.; an der Luft stabil; wird im Vakuum über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. partiell, bei 100° vollständig wasserfrei unter Gelbbraunfärbung. Swl. in k. W. unter Orangefärbung, bleibt bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus lauwarmem W. unverändert; unl. in A. und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Oxalat, $(C_2H_4N_6)_2 \cdot H_2C_2O_4$, orangefarbene Prismen, zers. sich gegen 205° unter Gasentw., ohne zu schm.; wl. in W., unl. in A. (Gazz. chim. ital. 43. II. 129-37. 20/8. [April.] Sassari. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Kaichiro Manabe und Joh. Matula, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XV. Elektrochemische Untersuchungen am Säureeiweiß*. Die Verss. der Vff. zeigen, daß mit zunehmender Säurekonzentration von dem Eiweiß (Rinderserum) zunächst wachsende Mengen von HCl gebunden werden; diese Bindung nimmt aber allmählich ab, bis sie bei einer gewissen Konzentration der zugesetzten Säure ihr Maximum erreicht hat und trotz weiteren Säurezusatzes im wesentlichen konstant bleibt. Auch bei ganz niederen Säurekonzentrationen bleibt jedoch (infolge der hydrolytischen Dissoziation des entstandenen Eiweißsalzes) in der untersuchten Eiweißlg. freie Säure nachweisbar. — Im Gegensatz zu der starken Bindung der H^- -Ionen, die noch bis zu einer Säurekonzentration von 0,03-n. HCl zum größeren Teile fixiert erscheint, erweist sich die Bindung der Chlorionen von allem Anfang an als sehr gering, wobei bis 0,02-n. Säurezusatz der größte Teil derselben frei bleibt. Ihre Bindung beträgt in diesen Säurekonzentrationen beim Albumin höchstens 30% der Gesamtmenge. Mit weiter steigender Säurekonzentration nimmt dann die Bindung der Cl-Ionen wieder zu, um schließlich in höheren Konzentrationen ungefähr gleich jener der H-Ionen zu werden. Konstruiert man die Differenzkurve zwischen gebundenen H-Ionen u. gebundenen Cl-Ionen, so ergibt sich, daß das Maximum der Ionenbildung (das dem Maximum der Differenzkurve entspricht) bei den angewandten Legg. zwischen 0,01- u. 0,02-n. HCl-Konzentration gelegen ist. Das Maximum der Reibung koinzidiert nun bei diesen Eiweißlgg. genau mit diesem Maximum der Ionisation. — Beim Glutin sind

die Verhältnisse insofern abweichend, als hier die Bindung der Cl-Ionen äußerst gering ist und auch bei höheren Säurekonzentrationen nicht bedeutender wird. — Die Acidalbuminbildung geht mit dem Freiwerden von Chlorionen einher.

Bei niederen Säurekonzentrationen (0,005-n. HCl) findet nach Zugabe von Neutralsalz eine sehr geringe Mehrbindung von H-Ionen an das Protein statt. In den höheren Säurekonzentrationen läßt sich eine derartige Bindungszunahme nicht mit Sicherheit nachweisen. — Weiterhin zeigen die Verss., daß das neutrale Eiweiß befähigt ist, geringe Mengen von Neutralsalz zu binden. So bindet das Rinderserum in einer ca. 0,001-n. KCl-Lsg. 0,00012-n., in einer ca. 0,004-n. KCl-Lsg. 0,00034-n. Cl. — Salzzusatz zu stärker sauren Eiweißkörpern (Desaminoglutin, Peptonglutin) bedingt ein geringes, aber sicheres Freiwerden von H-Ionen. — Über die Methodik der elektrometrischen Bestst. vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 52. 369—408. 6/7. [30/5.] Wien. Physik.-chem. Abt. der Biolog. Vers.-Anst.) RONA.

Physiologische Chemie.

Anton Stieger, *Untersuchungen über die Verbreitung des Asparagins, des Glutamins, des Arginins und des Allantoins in den Pflanzen*. Eine Reihe von Pflanzen besitzt die Fähigkeit, *Asparagin* oder *Glutamin* stets in größerer Menge anzuhäufen. Diese Fähigkeit ist eine Eigenschaft, die für alle Pflanzen ein und derselben Familie charakteristisch ist. Die untersuchten Pflanzen aus den Familien der Gramineen, der Liliaceen, der Rosaceen, der Leguminosen und der Compositen häufen stets *Asparagin*, die untersuchten Pflanzen aus den Familien der Polypodiaceen, der Polygonaceen, der Cruciferen und der Caryophyllaceen häufen stets *Glutamin* in bedeutend größerer Menge an; die Pflanzen aus den Familien der Umbelliferen, wahrscheinlich auch der Labiataen und Solanaceen, enthalten beide Amide in ungefähr gleich großem Mengenverhältnis. Die Beobachtungen sind eine weitere Bestätigung des Parallelismus morphologisch-anatomischer und chemischer Verwandtschaft der Pflanzen. — Die unterirdischen Pflanzenteile enthalten häufig mehr Arginin als Asparagin oder Glutamin. Das Arginin begleitet fast immer das Asparagin, weniger das Glutamin. Die besprochenen Amide wurden im Filtrat des Bleiessigniederschlags der wss. Pflanzenextrakte mit Mercurinitratlg. niedergeschlagen. Die einzelnen Untersuchungsergebnisse sind folgende: 1. Schilfrohr: ca. 1,5 g Asparagin aus 1500 g Rhizomen. — 2. Linse: ca. 1,2 g Asparagin aus 700 g Knollen und Wurzeln. — 3. Segge: ca. 0,3 g Asparagin aus 800 g oberirdischer Pflanzenteile. — 4. Herbstzeitlose: ca. 0,3 g Asparagin aus 1300 g Knollen. — 5. Taglilie: wenig Asparagin aus 1 kg Rhizom. — 6. Spargel: ca. 1 g Asparagin, wenig Arginin und wahrscheinlich Cholin aus 2½ kg Wurzelstöcken. — 7. Schwertlilie: beträchtliche Mengen Glutamin, wenig Arginin und wahrscheinlich Cholin aus 2 kg Rhizom; ca. 0,01 g Glutamin aus 150 g junger Triebe. — 8. Ampfer: aus 15 kg Wurzelstöcken wurde keine N-Verb. erhalten; ca. 0,1 g Glutamin aus 2 kg oberirdischer Pflanzenteile; ca. 0,5 g Glutamin aus 200 g junger Triebe. — 9. Rhabarber ca. 0,01 g Glutamin aus 3 kg Wurzelstöcken; ca. 0,02 g Glutamin aus 2 kg Blättern. — 10. Wüstenpflanze (*Anabasis arctioides*): Allantoin aus oberirdischen Pflanzenteilen. — 11. Pfingstrose: wenig Glutamin und ca. 2,5 g Argininnitrat aus 1400 g Rhizomen; wenig Argininnitrat und ca. 0,03 g Glutamin aus 3 kg grüner Blätter. — 12. Buschwindröschen: Arginin aus Wurzelstöcken. — 13. Scharfer Habnenfuß: Arginin und ca. 0,02 g Asparagin aus 2 kg oberirdischer Pflanzenteile. — 14. Meerrettich: Asparagin, Glutamin, Alloxurbasen und ca. 0,05 g Argininnitrat aus 950 g Wurzelstöcken. — 15. Frauenmantel: ca. 1 g Asparagin und 0,2 g Argininnitrat aus 1 kg Wurzelstöcken; wenig Asparagin aus 1,5 kg grüner, oberirdischer

Teile; ca. 0,3 g Asparagin aus 100 g junger Triebe. — 16. Luzerne: ca. 0,2 g Asparagin aus 1 kg Wurzelstöcken.

17. u. 18. Wieke u. Erbse: In 800 g, resp. 500 g Wurzeln von jungen Pflanzen ließ sich kein Amid nachweisen. — 19. Bohne: *Tyrosin* aus Wurzeln. — 20. Storchnabel ca. 0,2 g Asparagin aus 800 g Wurzelstöcken. — 21. Bärenklau: ca. 0,1 g Glutamin u. 0,02 g Arginnitrat aus 1200 g Wurzelstöcken. — 22. Mohrrübe: ca. 1 g Asparagin aus 5 kg Wurzeln; Asparagin u. Glutamin aus Keimlingen. — 23. Gelbweiderich ca. 2 g Arginnitrat aus 1200 g Rhizomen. — 24. Ochsenzunge: ca. 0,05 g Allantoin aus 1200 g Wurzelstöcken; wenig Allantoin aus 2 kg oberirdischer Pflanzenteile. — 25. Boretsch: ca. 0,02 g Allantoin aus 2,5 kg Keimlingen. — 26. Ziest ca. 0,01 g Allantoin und wahrscheinlich Glutamin aus 1200 g oberirdischer Pflanzenteile. — 27. Salbei: Glutamin und ca. 0,2 g Asparagin aus 700 g Wurzeln: ca. 0,2 g Asparagin aus 2 kg oberirdischer Pflanzenteile. — 28. Minze: ca. 0,01 g Asparagin aus 250 g Wurzeln. — 29. Wunderblume: ca. 0,01 g Allantoin aus 2 kg Wurzelstöcken. — 30. Tomate: ca. 0,07 g Glutamin aus 1 kg unreifer Früchte. — 31. Kartoffel: ca. 0,5 g Asparagin aus 3 kg oberirdischer Pflanzenteile. — 32. Schafgarbe: Asparagin aus oberirdischen Teilen. — 33. Löwenzahn: ca. 0,8 g Asparagin und 0,1 g Arginnitrat aus 1100 g Wurzelstöcken; ca. 0,5 g Asparagin aus 100 g junger Triebe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 245—69. 21/7. [5/6.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Eidgen. techn. Hochschule.) FÖRSTER.

Anton Stieger, *Über das Vorkommen von Hemicellulosen in Wurzelstöcken, Rhizomen und Wurzelknollen*. In 14 verschiedenen Pflanzenwurzeln, den Wurzeln von Spargel, Schwertlilie, Lauch, Ampfer, Rhabarber, Pfingstrose, Meerrettich, Frauenmantel, Luzerne, Möhre, Bärenklau, Gelbweiderich, Löwenzahn u. Wunderblume, und in den oberirdischen Teilen einer Wüstenpflanze der Sahara, *Anabasis arietoides*, wurde das Vorhandensein von Hemicellulosen festgestellt, die in jedem Falle mit Ausnahme von *Asparagus officinalis*, wo keine Galaktose gefunden wurde, bei der Hydrolyse *Galaktose* u. *Arabinose* lieferten. Der Gehalt an diesen Zuckern war überall fast gleich groß. Mannose u. Fructose konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 270—82. 21/7. [5/6.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Eidgen. techn. Hochschule.) FÖRSTER.

S. Lwow, *Zymase und Reduktase in ihren gegenseitigen Beziehungen*. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 241; C. 1913. I. 2057.) Aus früheren Verss. ging hervor, daß die infolge der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft aus Chromogenen entstehenden Pigmente auf die Alkoholgärung stark deprimierend wirken. Um die damals herangezogene chemische Erklärungsweise zu prüfen, wurden Verss. mit Methylenblau angestellt, das chemisch den Chromogenen zur Seite gestellt werden kann. Die Ergebnisse dieser Verss. sind kurz folgende: 1. Eine Grammmolekel Methylenblau entzieht der gärenden Fl. eine Grammmolekel Wasserstoff und inaktiviert dadurch eine Grammmolekel Glykose, welches auf diese Weise vor weiterer Spaltung in Alkohol und CO_2 bewahrt wird. — 2. Das erste Stadium der Alkoholgärung läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:



3. Der vorübergehend von der Reduktase gebundene Wasserstoff ist für den normalen Verlauf der Gärung notwendig, da Alkohol, sowie CO_2 bei der weiteren Gärung desselben bedürfen. — 4. Es ist wahrscheinlich, daß die Abspaltung von CO_2 und eines anderen noch nicht bekannten Körpers synchronisch, korrelativ und einphasig verläuft. — 5. Zwischen Reduktions- und Gärungsenergie der Hefe besteht ein genauer Parallelismus, und es ist fraglich, ob in der Hefe die Reduktase

als ein selbständiges Ferment existiert; vielleicht gehören die Reduktionseigenschaften einem einzigen, wenn auch komplizierten Gärungsapparat, der Zymase, an. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 141—47; Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 501 bis 532. 24/4. [14/3.] Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) FRÖHLICH.

W. Maltschewski, *Über die Bedeutung des Sauerstoffs bei der Keimung von Erbsen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es wurde eine größere Reihe von Verss. angestellt, um den Einfluß von Sauerstoff, sowie auch Methylenblau während des Keimens von Erbsensamen zu untersuchen. Vf. kommt hierbei zu folgenden Schlüssen: 1. Methylenblau kann den notwendigen Sauerstoff bei der Keimung nicht ersetzen. — 2. Eine vorhergehende Gabe von Sauerstoff bei anaerober Aufzuehung von Erbsen hat einen großen Einfluß, indem der Charakter der anaeroben Abspaltung von CO_2 verändert wird. — 3. Während der alkoh. Gärung der Samen unter anaeroben Bedingungen findet noch ein anderer Prozeß, gleichfalls unter Abspaltung von CO_2 , statt. — 4. Dieser Prozeß scheint nur bei lebenden Samen vor sich zu gehen und hört auf oder ist geschwächt bei abgetöteten. — 5. Bei Experimenten über Anaerobiose muß der Sauerstoff schon in den Anfangsstadien der Entw. ferngehalten werden. — 6. Für den Beginn der Keimung ist der Sauerstoff zum Entstehen neuer Stoffe nötig und nicht nur für Schaffung von Energie durch Oxydation. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 639—64. 15/6. [15/5.] Petersburg.) FRÖHLICH.

Frederick B. Power und Arthur H. Salway, *Chemische Untersuchung von Weizenkeimen.* Weizenkeime sind ein Abfallprod. der Weizenmehlfabrikation. Sonst nur als Viehfutter benutzt, finden sie allmählich Verwertung bei der Herstellung diätätischer Nährmittel. Sie sind ausgezeichnet durch sehr hohen Fett- u. Stickstoffgehalt. Nach einer Zusammenstellung der ziemlich spärlichen Literatur über die chemischen Bestandteile der Keime geben die Vff. eine Übersicht ihrer Verss. Eine Vorprobe auf Alkaloidgehalt verlief ohne Ergebnis. Bei erschöpfender Extraktion mit den verschiedensten organ. Lösungsmittel nacheinander gingen im ganzen 35,68% in Lsg., u. zwar durch PAe. (Kp. 35—50°) 8,32%, Ä. 0,56%, Chlf. 1,24%, Essigester 0,76%, A. 24,80%. Für die genaue chemische Unters. diente ein alkoh. Extrakt, erhalten durch Perkolation mit h. A. Er bildete eine hellbraune, viscose Fl., aus der sich mit Wasserdampf kein äth. Öl übertreiben ließ. Die nach näher beschriebenen Verf. vorgenommene Unters. des Extraktes ergab folgende Bestandteile: *Sinapinsäure oder 4-Hydroxy-3,5-dimethoxyzimtsäure*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Fast farblose Nadelchen aus verd. A. F. 190—192° unter Zers., vollständig l. in A., spärlich l. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine dunkelrote Färbung, die wss. Lsg. einen roten Nd. Die Identifizierung erfolgte durch Methylierung zur *3,4,5-Trimethoxyzimtsäure* vom F. 123—124°.

Da die Isolierung der Sinapinsäure aus alkal. Lsg. erfolgte, so halten die Vff. es nicht für ausgeschlossen, daß sie nicht als solche, sondern höchstwahrscheinlich als *Sinapin* in den Weizenkeimen enthalten ist. — *Raffinose*, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln aus sehr verd. A. mit Krystallwasser, F. der lufttrocknen Substanz 85°, der wasserfreien 135—140°. $[\alpha]_D = +118,4^\circ$. — *Rohrzucker*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. — *Allantoin*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$. Farblose, rhombische Prismen, die sich bei ca. 238° zers. — Weiter ließen sich als Au-, resp. Pt-Salz isolieren *Betain*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, und *Cholin*, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. — Einen Hauptbestandteil des alkoh. Extraktes bildet ein *fettes Öl*, welches ca. 7% der Keime ausmacht. Es konnte zerlegt werden in *Sitosterol*, farblose Nadelchen aus Essigester, F. 138°, $[\alpha]_D = -32,2^\circ$, und in ein Gemisch aus *festen und flüssigen Fettsäuren*, erstere ungefähr zu gleichen Teilen aus *Stearinsäure* u. *Palmitinsäure* bestehend, während letztere aus reiner *Linolsäure* bestand. — Das gleichzeitige Auftreten von Sinapinsäure und Cholin in den Weizenkeimen

läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß erstere ebenso wie in sehr vielen Cruciferensamen als Cholinester vorliegt. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 117—20. 26/7. London E. C. WELLCOME Chemical Research Lab.) GRIMME.

F. Plate, *Untersuchungen über die Erscheinungen der Imbibition bei den Samen von „Avena sativa“*. Während nach den Arbeiten von SACHS, KNOP u. a. die Nährlsgg. der Pflanzen nicht konzentrierter als 5%ig. sein dürfen, vertragen die Samen weit höhere Konzentrationen. Vf. hat nun systematisch untersucht, wie hoch diese Konzentrationen für die einzelnen Stoffe sein dürfen, ohne die Entw. der sich bildenden Pflanze zu schädigen. Die Lsgg. wurden in Konzentrationen von $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{5}$ - u. $\frac{1}{10}$ -n. angewandt; die Dauer der Imbibition betrug 2 Stdn. Mitgeteilt werden die Ergebnisse für die Basen: KOH, NaOH, Ba(OH)₂ und Ca(OH)₂, und für die SS.: HCl, HNO₃, H₂SO₄ u. H₃PO₄. Die Einww. auf den Samen sind dauernde und beeinflussen die gesamte Entw. der Pflanze. Die Hauptwrkg. scheint den Hydroxyl-, bezw. Wasserstoffionen zuzukommen, aber auch den Kationen scheint eine spezifische Wrkg. eigen. Die Basen wirken stark hemmend auf die Keimfähigkeit; die KOH-, sowie die konzentrierteren (stärker als $\frac{1}{5}$ -n.) NaOH-Lsgg. töten die Keime; dabei wird von den Lsgg. beträchtlich weniger absorbiert als von destilliertem W. oder von Brunnenwasser.

Die Absorption bei den SS. ist erheblich geringer als bei den Basen. Relativ am größten ist die absorbierte Flüssigkeitsmenge bei HCl, dagegen scheint die S. selbst in den Samen nicht einzudringen. Bei den anderen SS. wurde die S. nur in den beiden Zellschichten des Pericarpiums gefunden. Im Gegensatz zu der Einw. der Basen ist die Wrkg. der SS. wenigstens bei den vom Vf. benutzten Samen des *Avena sativa* eine äußerst günstige sowohl für das Keimen des Samens, als für die nachherige Entw. der Pflanze. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 133—40. 10/8. Rom. Botan. Inst.) CZENSNY.

D. L. Popielski, *Die Ungerinnbarkeit des Blutes und Pepton Witte*. Wird reines Vasodilatin, d. i. ein durch Schütteln von Pepton WITTE mit 96%ig. A. erhaltener Körper, dem aus Arterien entnommenen Blute hinzugefügt, so bewirkt es eine Verlangsamung der Blutgerinnbarkeit nicht; es ruft diese hervor nur bei direkter Einführung ins Blut des Tieres. Die Erscheinung der Nichtgerinnbarkeit des Blutes verläuft immer parallel zur Blutdrucksenkung; beide Erscheinungen lassen sich auf chemischem Wege nicht voneinander trennen. Durch Eliminierung der Gefäße, besonders des Darmtraktes u. der Leber, erhält man nach Vasodilatin nur eine Blutdrucksenkung ohne Ungerinnbarkeit des Blutes. Die Nichtgerinnbarkeit entsteht infolge der Einw. auf das Endothelium der erweiterten Blutgefäße des Darmtraktes, der Leber und der Extremitäten, die Erweiterung der Blutgefäße allein, hervorgerufen durch Reizung des Nervus depressor oder durch β -Imidoazaläthylamin, bewirkt keine Ungerinnbarkeit des Blutes.

Die Erscheinung der Immunisierung gegen Vasodilatin beruht auf Beseitigung eines gewissen Körpers, eines Vermittlers, und die Resistenz der Kaninchen und Katzen gegen diesen Stoff hängt von gewissen Eigenschaften des Blutes ab, in deren Ggw. die wirksame Substanz durch Verb. mit Vasodilatin nicht entsteht. Das Vasodilatin ist ein chemisch einheitlicher Körper, es ist weder Cholin, noch noch β -Imidoazoläthylamin, noch entsteht es durch Zerfall von Cholin. Es unterscheidet sich von Hirudin, das zu den Antithrombinen gezählt wird, da letztere vor allem in vitro wirksam sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 542—62. 17/7. [16/5.] Lemberg. Inst. f. experim. Pharmakol. d. Univ.)

PROSKAUER.

Erich Fischer, *Über die Veränderung der Gerinnungsfähigkeit des Kaninchenblutes durch intravenöse Injektion wässriger Extrakte von Meerschweinchenlungen.* Durch physiologische NaCl-Lsg. läßt sich aus Meerschweinchenlungen u. Lungenpulvern ein Extrakt herstellen, das intravenös injiziert aus einer toxischen eine die Blutgerinnung verändernde Wrkg. ausübt. 8 Wochen alter Extrakt ist prinzipiell in gleicher Weise wirksam, wie frischer; für Kaninchen liegt die Maximaldosis bei ca. 0,3 kg. Die Differenz in der Wirksamkeit der Extrakte auf die Blutgerinnung beruht nicht allein auf der angewandten Menge, sondern zum Teil auch auf noch unbekanntem Faktoren. Das Blut kann nach dem Tode noch bis zu 2 Stdn. fl. bleiben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 622—36. 26/7. [23/5.] Charlottenburg-Westend. II. innere Abt. d. Städt. Krankenh.) PROSKAUER.

Ernst Wolff, *Über das Verhalten der Leukocyten in toxin- und toxin-antitoxin-haltigen Lösungen.* Weiße Blutkörperchen von Meerschweinchen beladen sich mit dem Tetanustoxin einer sie umspilenden Giftlsg. Ihre Giftigkeit wächst mit der Konzentration der letzteren. Schädigung der Leukocyten durch Erhitzen beeinträchtigt ihr Giftbindungsvermögen nicht. Zwischen Mikro- und Makrophagen besteht kein erheblicher Unterschied im Giftbindungsvermögen. Weiße Blutkörperchen von Meerschweinchen, die in einer neutralen Tetanustoxin-Antitoxinlsg. suspendiert werden, sind schon nach kurzer Zeit giftig. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 562—69. 17/7. [18/5.] Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.) PROSKAUER.

M. Henze, *Untersuchungen über das Blut der Ascidien.* III. Mitteilung. Das V. von *Vanadium*, das in den Blutzellen von *Phallusia mamillata* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 215; C. 1912. II. 726) festgestellt war, wurde auch für die Blutzellen von *Ascidia mentula*, *A. fumigata*, *Ciona intestinalis*, *Diazona vilacea* nachgewiesen. Im Blute von *Phallusia mamillata* erkennt man mindestens 2 deutlich voneinander abweichende Zellformen, runde oder elliptische Zellen von größerem Durchmesser u. maulbeerartige Zellen. Letztere sind leicht grünlich, bei *Ascidia fumigata* intensiv grünlichgelb gefärbt; sie sind als Träger der Vanadiumverb. wie auch der freien Schwefelsäure anzusehen. Die *genuine Vanadiumverb.* läßt sich leicht mit *Osmiumsäure* nachweisen, wobei schwarze, niedere Oxydationsstufen des Osmiums entstehen. Durch Jodjodkaliumlsg. werden die Maulbeerzellen sehr schnell tiefdunkel gefärbt. Bei Zusatz von Neutralrot, in Meerwasser gelöst, zu einem frischen Blutpräparat färben sich die Maulbeerzellen intensiv violettrot, die runden Zellen gelbbraunlich. Methylrot färbt das Seewasser, resp. das Blutplasma gelb, die Maulbeerzellen tiefrot. Dies Verf. beweist, daß die freie Schwefelsäure in den Maulbeerzellen lokalisiert ist. — Die stark rotgelb gefärbten Pigmentzellen des Blutes von *Ascidia mentula*, welche die rote Färbung der Tiere bedingen, erinnern äußerlich an die Maulbeerzellen, werden jedoch weder von Osmiumsäure, noch von Methylrot gefärbt. Das Pigment ist außerordentlich beständig; es hat keinen Lipoidcharakter u. ist unl. in allen organ. Solvenzien u. W. Verd. Alkalien färben das Pigment dunkler, verd. SS. verändern die Farbe in Hellgelb. Durch längere Einw. von verd. SS. scheint das Pigment langsam in Lsg. zu gehen und durch Alkalien teilweise wiedergefällt zu werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 340—44. 21/7. [26/6.] Neapel. Chem.-physiol. Abt. d. zool. Station.) FÖRSTER.

M. Henze, *Über das Vorkommen freier Schwefelsäure im Mantel von *Ascidia mentula*.* Verletzt man den fleischigen Cellulosemantel einer *Ascidia mentula*, indem man einen Einschnitt macht, so tritt an der Verletzungsstelle *Schwefelsäure* aus. 100 ccm der möglichst vollständig mit destilliertem W. ausgelaugten u. aus-

gepreßten Mantelfl. enthielten (nach Abzug der in 100 ccm Seewasser enthaltenen Menge SO_2) 0,431 g SO_2 . Das V. der freien Schwefelsäure in den Blaszellen des Mantels ist kaum mit demjenigen in den Blutzellen in Beziehung zu bringen, da der Mantel der nächstverwandten Art, *Phallusia mamillata*, bei welcher der Schwefelsäuregehalt der Blutkörperchen zuerst gefunden wurde, keine Spur einer sauren Rk. aufweist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 345—46. 21/7. [26/6.] Chem.-physiol. Lab. zool. Station Neapel.)

BLOCH.

A. Gizelt, *Über einige chemische und physiologische Eigenschaften der Organextrakte auf Grund von Versuchen über Extrakte von Uterus, Ovarium, Placenta und Foetus*. Nach Entfernung des Vasodilatus zeigen die Organextrakte eine unbedeutende Beschleunigung der Blutgerinnbarkeit. Aus den Extrakten von Uterus, Ovarien, Placenta und Foetus ließ sich mittels Methylalkohol Vasodilatin extrahieren. Die Organsäfte enthalten auch Thrombokinaase. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 562—66. 24/7. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.)

RONA.

Ch. Dhéré, *Über die Verschiedenheit der Hämocyane je nach ihrer zoologischen Herkunft*. Die im Blute der Pilzkäfer, Tintenfische, Weinbergsschnecken, Schlamm-schnecken, Langusten und Krebse enthaltenen *Oxyhämocyane* zeigen, wie Vf. fand, hinsichtlich ihrer Fällbarkeit durch Dialyse, ihrer Krystallisationsfähigkeit, des Kupfernachweises durch die Biuretk. u. ihrer Farbe mehr oder weniger große Abweichungen voneinander, während ihr ultraviolettes Absorptionsspektrum das gleiche ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 309—12. [28/7.*.] DÜSTERBEHN.)

Oluf Thomsen und Harald Boas, *Der Einfluß der Temperatur auf die Komplementbindung in der Wassermannschen Reaktion*. Die Bindung des Komplements bei der WASSERMANNschen Rk. geht für die meisten Sera bei einer Temp. von ca. 16—18° mit größter Intensität, für einen geringeren Teil derselben am besten bei 37° vor sich. Bei 0° scheint die Bindungsintensität höchstens ebenso stark wie bei 16—18°, in der Regel weit schwächer sein zu können. Andere Literaturangaben beruhen jedenfalls zum großen Teil darauf, daß man nicht dafür gesorgt hat, gleich beim Vermischen der Fl. die angegebene Temp. zu haben, also in Wirklichkeit die Bindung nicht bei konstanter Temp., sondern bei fallenden oder steigenden Temp. vorgenommen hat. Für den praktischen Gebrauch soll man die Gläser erst $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 16—18° (Zimmertemp.), alsdann $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 37° hinstellen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 516—26. 17/7. [10/5.] Kopenhagen. Staatl. Seruminst. u. RUD. BERGHS Hospital.)

PROSKAUER.

Rudolf Gussenbauer, *Über eine zur Komplementbindung führende, durch Temperaturerniedrigung beförderte Reaktion*. Beim Zusammenbringen von n. Serum mit Organbrei tritt häufig eine Rk. ein, die durch Komplementbindung nachweisbar ist und verstärkt wird, wenn man das Gemisch niedriger Temp. aussetzt. Die Rk. wurde nach mehreren Richtungen hin untersucht. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 616—21. 26/7. [19/5.] Wien. Prosektor des Wilhelminenhospitals.)

PROSKAUER.

Ernst Nathan, *Über Anaphylaxiebildung durch Stärke*. Fast regelmäßig kann man durch Digerieren von Stärke mit aktivem Meerschweinchenserum akut tödliches Anaphylatoxin erhalten. Die B. des Anaphylatoxins gelingt bei der Berührung von 5 ccm Meerschweinchenserum mit Stärkemengen, welche zwischen 1 und 0,0005 ccm der 10%ig. Stärkelsg. liegen. Zur Giftbildung ist mindestens ein $\frac{3}{4}$ —1-stdg. Zusammenwirken von Stärkelsg. und Meerschweinchenserum erforderlich.

Im allgemeinen wird die zur Entstehung der Giftigkeit erforderliche Zeit um so größer, je geringer die angewandten Stärkemengen sind. Zwei Stunden langes Kochen beeinträchtigt die giftbildende Funktion der Stärke nicht nachweisbar. — Beim Vergleich der Giftbildung durch eine 10%ig. Stärkeaufschwemmung und eine 10⁰/₁₀ig. Stärkelsg. zeigte es sich, daß von der Aufschwemmung wesentlich größere Mengen zur Giftbildung erforderlich sind als von der Stärkelsg.

Vf. diskutiert die Bedeutung der Ergebnisse für die Theorie der Anaphylaxiebildung. Wenn auch das angewandte Stärkepräparat nicht frei von N war, so enthielt es nur sehr wenig (unter 0,2%) N-Substanz, so daß als Eiweißmenge bei der Giftbildung unter geeigneten Bedingungen höchstens 0,0001 mg in Betracht kommen kann. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 636—50. 26/7. [24/5.] Frankfurt a. M. Experim.-biolog. Abtlg. d. K. Inst. f. experim. Therap.)

PROSKAUER.

Erich Leschke, *Über die Beziehungen zwischen Anaphylaxie und Fieber, sowie über die Wirkung von Anaphylatoxin, Histamin, Organextrakten und Pepton auf die Temperatur.* Vf. faßt die Resultate der Unters. in folgenden Sätzen zusammen. Bei der aktiven *Anaphylaxie* sowohl wie bei der *Anaphylatoxin*wirkg. gehen die eigentliche anaphylaktische Wrkg. und die Wrkg. auf die Temp. miteinander parallel. Große Mengen führen zum Tode, untertödliche zum Temperatursturz und noch kleinere Mengen zum Fieber. Durch intraperitoneale Injektionen von *Anaphylatoxin* kann man bei Meerschweinchen einen rasch eintretenden und bald abklingenden Temperaturanstieg erzielen. Das durch intravenöse *Anaphylatoxin*-injektion bei Kaninchen erzeugte Fieber erreicht seinen Höhepunkt in der 2. bis 4. Stde. und ist erst in der 6.—10. Stde. abgeklungen. Beim Hunde verläuft das *Anaphylatoxin*fieber ähnlich wie beim Kaninchen. Die Unterschiede in den Fieberkurven nach *Anaphylatoxin*injektion bei Meerschweinchen einerseits u. bei Hunden und Kaninchen andererseits beruhen darauf, daß das Serum des Meerschweinchen etwa 5-mal mehr Komplement enthält, als das des Hundes u. des Kaninchens und daher das injizierte *Anaphylatoxin* rascher abbaut, als das Serum des Hundes und des Kaninchens.

β -*Imidazolyläthylamin* bewirkt bei intraperitonealer Einverleibung von 0,05 bis 1,5 mg bei Meerschweinchen Temperaturabfall, bei intravenöser Injektion tritt bei Dosen von etwa $\frac{1}{10}$ mg der Tod ein. Untertödliche Dosen bewirken auch Temperaturabfall, jedoch weniger ausgeprägt als bei der intraperitonealen Injektion. Von der *Anaphylaxie* unterscheidet sich die *Histamin*wirkg. durch das Fehlen der Temperatursteigerung bei der Injektion kleinerer Mengen. Bei Kaninchen ist die *Dosis minima letalis* bei intravenöser Injektion etwa 3 mg. Die Temp. von Kaninchen wird weder durch große, noch durch kleine Dosen von β -*Imidazolyläthylamin* beeinflußt. — *Organextrakte* bewirken bei intravenöser Injektion bei Kaninchen nur wenig ausgesprochene Temperaturveränderungen: in kleinen Mengen geringen Temperaturanstieg, in untertödlichen Dosen geringen Temperaturabfall. Ebenso ist auch der Sektionsbefund bei der Vergiftung durch *Organextrakte* von dem bei der *Anaphylaxie* völlig verschieden. — Reines *Pepton Witte* erzeugt weder bei Meerschweinchen, noch bei Kaninchen und Hunden Fieber. Große Mengen (1—5 g) erzeugen geringen Temperaturabfall. Diese Verschiedenheit zwischen der Wrkg. des *Peptons* und der *Anaphylaxie* spricht gegen die Identität der beiden Vorgängen zugrunde liegenden Substanzen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 151—66. 31/7. Berlin. 2. med. Univ.-Klinik d. Kgl. Charité.) GUGGENHEIM.

Kohshi Ohta, *Über die Eigenschaft von Kaninchenserum nach der Vorbehandlung mit Emulsin.* Das Serum von Kaninchen, die durch wiederholte Injektionen von *Emulsin* vorbehandelt wurden, hemmt die Spaltung des *Amygdalins* durch

Emulsin erheblich stärker als normales Serum. Läßt man das Serum eines vorbehandelten Kaninchens einen Monat lang unter antiseptischen Bedingungen bei 37° auf ein Gemenge von d-Galaktose und d-Glucose einwirken, so kann aus der vom Eiweiß befreiten Lsg. ein Osazon vom F. 194—195° gewonnen werden, dessen N-Gehalt es als Disaccharidosazon charakterisiert. Es ist somit Synthese eingetreten. (Biochem. Ztschr. 54. 430—38. 2/9. [24/7.] Berlin. Chem. Abteil. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtsch. Hochschule.)
RIESSER.

P. Schmidt, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Agglutination*. Es ist unzweifelhaft, daß die elektrische Ladung bei vielen Kolloidrkk., insbesondere Flockungserscheinungen, eine ausschlaggebende Bedeutung hat. Auf der negativen elektrischen Ladung der Bakterien beruht die unspezifische *Agglutination* mit S. Diese wird durch Zusatz geringer Mengen schwach saurer Globulinsuspension (HCl $\frac{1}{500}$ -n.) wesentlich beschleunigt; die gleiche Wrkg. übt eine Globulinsuspension aus, in die CO₂ eingeleitet ist. Für das elektrische Verhalten der agglutinierten Bakterien ist die bei der Flockung adsorbierte Eiweißmenge und die damit korrespondierende Größe der Flocken selbst maßgebend. Durch weitere Verss. mit eiweißhaltigem Agglutinin konnte Vf. feststellen, daß von dem auf den Bakterien adsorbierten Eiweiß das Globulin einen wesentlichen Anteil ausmachen müsse. Danach besteht der Vorgang der Agglutination aus zwei ihrem Wesen nach verschiedenen Phasen, einer spezifischen primären, welche die Oberfläche der Bakterien derart verwandelt, daß sekundär eine unspezifische zweite Phase in Gestalt einer Eiweiß-, im besonderen Globulinadsorption stattfinden kann. So erklärt es sich auch, daß die Agglutination mit eiweißfreiem Agglutinin, welches noch relativ hoch wirksam ist, so außerordentlich verzögert vor sich geht.

Einer der wichtigsten Faktoren, die für die Ausfällung und Adsorption von Globulin von Bedeutung sind, ist die CO₂, und zwar nicht nur beim Agglutinationsvorgang, sondern auch bei den Ausflockungen von Lipoidkolloiden, wie bei der WASSERMANNschen Rk. Globulinsuspensionen, auch allerfeinste, gleichgültig, ob in physiologischer NaCl-Lsg. oder in Serumlgg., in die CO₂ eingeleitet wurde, absorbieren ein Multiplum der gel. CO₂. Die Absorption ist so kräftig, daß man die Lsgg. auf diese Weise von CO₂ befreien kann. Wenn eine solche mit CO₂ beschickte Globulinsuspension längere Zeit im Eisschrank aufbewahrt wird, so kann die klar gewordene Fl. mit Rosolsäure alkal. reagieren, während das Globulinsediment bei der Kataphorese ausgesprochen nach der Kathode wandert. Man geht nicht fehl, wenn man der CO₂ bei allen Immunitätsvorgängen nicht nur in vitro, sondern auch im Körper in Exsudaten, entzündeten Geweben einen wesentlichen Einfluß auf die Adsorptionsvorgänge zuschreibt. Je größer die Dispersität des Globulins, desto größer sein Streben, geflockt und adsorbiert zu werden.

Die Unterschiede im ultramikroskopischen Verhalten der Gemische Serum, Extrakt und Komplement nach vollzogener Bindung bei n. undluetischem Material sind für den in der Ultramikroskopie von Kolloiden Geübten ganz unverkennbar. Nach längerem Stehen der Gemische tritt vielfach bei beiden grobe Flockung ein, besonders im Anschluß an starkes Schütteln. Der charakteristische Unterschied zwischen n. Serum und Luesserum scheint in der größeren Reaktionsgeschwindigkeit gerade desluetischen Gemisches im Anfange des Vorganges zu liegen, während sich die Globulinadsorptionskurven in den späteren Stadien bei n. undluetischen Seren wieder einander nähern oder miteinander zusammenfallen. (Arch. f. Hyg. 80. 62—69. Juli. [4/7.] Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

M. Liebers, *Über Kieselsäurehämolyse*. Mit dem System SiO₂ + Blut + Komplement läßt sich bei verschiedenen Kombinationen Hämolyse erzielen; die
XVII. 2.

kolloidale SiO_2 , ist aber nicht in allen Fällen imstande, den Amboceptor zu ersetzen. Einige der geprüften Komplemente zeigten einen annähernden Parallelismus ihrer komplettierenden Eigenschaften gegenüber amboceptorbeladenen u. SiO_2 beladenen Hammelblutkörperchen. Die gröber kolloidalen, leicht trüben SiO_2 -Lsgg. ergeben allein verstärkte Agglutinationen und dadurch jedenfalls bedingte schlechtere hämolytische Wrkgg. mit Komplement. Bei der WASSERMANNschen Rk. ließ sich das Immunamboceptorsystem nicht durch das System SiO_2 + Hammelblutkörperchen + Meerschweinchenkomplement ersetzen. (Arch. f. Hyg. 80. 43—55. Juli. [4/4.] Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

F. Bottazzi und G. Quagliariello, *Chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Flüssigkeiten aus gestreiften und glatten Muskeln. II. Eiweißgehalt der Flüssigkeit und Verhältnis der suspendierten Körnchen (Myosin) zum gelösten Myoprotein.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 493; C. 1913. I. 36.) Die Trennungsmethode beruht auf der Unlöslichkeit des Miosins in Neutralsalzlsgg. und destilliertem W. Um die Trennung möglichst quantitativ zu machen, wird das Optimum der Menge von Kieselgur und besonders von Quarzsand zum Verreiben der Muskeln aufgesucht. Das gesamte Protein besteht je nach Herkunft der Fl. aus 33—61% Miosin. Doch glauben Vf., daß diese großen Abweichungen zum Teil durch die Unvollkommenheit der Methode bedingt sind. Die Muskelflüssigkeit des Hundes enthält wesentlich mehr körnige Bestandteile als die des Ochsen, was Vf. mit der größeren Kontraktilität der Muskeln des Hundes in Verb. bringen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 52—59. 27/7. [16/7.] Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.)

BYK.

H. Schade, *Untersuchungen zur Organfunktion des Bindegewebes. II. Mitteilung. Das Quellungsvermögen des Bindegewebes in der Mannigfaltigkeit seiner Erscheinungen.* In der zum Teil gemeinsam mit P. Mordhorst ausgeführten Unters. wurden die Quellungsverhältnisse des menschlichen Bindegewebes in Wasser, Salzlösungen, Säuren und Alkalien studiert. In den stets $\frac{1}{6}$ molaren Salzlsgg. — NaJ , NaBr , NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , Natriumtartrat, NaCl , LiCl , KCl , NH_4Cl , CaCl_2 , BaCl_2 , MgCl_2 — wies das gesunde Bindegewebe Quellungsverhältnisse auf, die in ziemlicher Annäherung der HOFMEISTERSchen Normalreihe der Anionen entsprachen. Unter anderen Bedingungen, speziell unter pathologischen Verhältnissen, konnten erhebliche Abweichungen gefunden werden. Der Quellungsgrad des Bindegewebes nimmt im allgemeinen mit steigender Konzentration der Salzlsg. zu, der Anstieg der Quellung scheint jedoch nicht kontinuierlich mit der Zunahme der Konzentration zu erfolgen. Der Quellungsverlauf bei verschiedenen Säuren — Ameisen-, Essig-, Propionsäure, Mono-, Di-, Trichloressigsäure — zeigt große Übereinstimmung, so sehr sich auch die gewählten SS. nach Stärke u. sonstigem Verhalten unterscheiden. Die Variierung der Säurekonzentration ergab das Auftreten eines Maximums der Quellung bei steigender Säurekonzentration u. eine unverhältnismäßig starke Quellungrk. der verdünnteren Lsgg. Die Anwesenheit von Salzen vermindert die Säurequellung. — Die Alkalien wirken auf die Unterhautbindegewebsstücke stark quellend, die Quellung erreicht mit steigender Konzentration ein Optimum, die Anwesenheit von Salzen wirkt hemmend. Die in dest. W. eintretende Quellung ist erheblich geringer als in den Salzlsgg., dabei treten Gerinnungserscheinungen auf.

Die kritische Betrachtung der ermittelten Befunde führen Vf. zu einer Ablehnung der Theorie von M. H. FISCHER, wonach das Ödem eine einfache Säurequellung der Gewebe darstellt. Die Säurequellung des Bindegewebes stellt vorwiegend eine Quellung der kollagenen Fasermasse dar und unterscheidet sich

dadurch scharf vom Ödem. Der ödematöse Gewebssaft reagiert deutlich alkal., nicht, wie die Theorie erfordert, sauer. — Unterss. am Nabelstranggewebe, das vorzugsweise aus Bindegewebsgrundsubstanz aufgebaut ist, u. an den wesentlich aus kollagener Fasermasse konstituierten Fascien u. Sehnen ergab einen kolloidchemischen Antagonismus der Fasermasse u. der Grundsubstanz im Bindegewebe. Die Grundsubstanz zeigte in Alkalien eine sehr starke Quellung, in SS. tritt dagegen eine Entquellung bis Gerinnung ein. Gerade umgekehrt quillt die kollagene Masse in der S. enorm stark auf u. zeigt in Alkali den Tiefstand seines Wassergehaltes. Das Verhalten im dest. W. ist ebenso konträr, die Grundsubstanz zeigt enorme Aufquellung, die kollagene Masse Tiefstand des Wassergehaltes bis zur Gerinnung. Auch die Salzwirkg. scheinen wenigstens zum Teil in diesen Antagonismus angeschlossen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 1—29. 31/7. Kiel. Med. Klinik d. Univ. Physik.-chem. Abteil.)

GUGGENHEIM.

F. Traetta-Mosca, *Über die Autolyse und über die Gegenwart von proteolytischen Fermenten im Kalbsgehirn.* Da nicht alle Autoren in der Annahme proteolytischer Fermente im Kalbsgehirn übereinstimmen, hat Vf. dieses letztere nochmals der Autolyse unterworfen. Nach 1 Monat langem Verweilen unter Chloroformwasser bei 38° hat der Vf. im Filtrat *Lysin, Cholin, Xanthin* und *Adenin* nachgewiesen. Cholin war von CORIAT im Gehirn des Menschen gefunden worden, dieselbe Substanz hatten KUTSCHER und LOHMANN, sowie MAX KAUFMANN im Gehirn des Rindes nicht angetroffen. Die übrigen Substanzen sind im Gehirn des Kalbes zum ersten Male vom Vf. bei der Autolyse festgestellt worden. Demnach sind im Kalbshirn Fermente vorhanden, die fähig sind, das Mol. des Albumins, Nucleins und Lecithins zu spalten. (Gazz. chim. ital. 43. II. 138—43. 20/8. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

F. Traetta-Mosca, *Über die Gase, welche sich während der Autolyse einiger Organe und Gewebe entwickeln.* Die Organe stammten alle von demselben Tier u. wurden der Autolyse 5 Stdn. nach der Schlachtung unterworfen. Die Leber wurde in Stücke geschnitten, mit Chloroformwasser (W. mit Chlf. gesättigt) übergossen und im Thermostaten bei 38° stehen gelassen. Die Gasentw. begann am 2. Tage und dauerte 6 Tage. In einer ersten Periode waren CO₂, H u. N, in der zweiten fast ausschließlich CO₂ entstanden. Endergebnis: CO₂ = 65%, H = 24%, N = 11%. Analog wurden beobachtet: aus der Niere CO₂ = 10,09%, H = 58,42%, N = 23,48%; Eingeweide CO₂ = 17,74%, O = 25,62%, CO = 3,7%, H = 27,47%, N = 27,47%; Nebenniere (capsule surrenali) CO₂ = 9,61%, H = 50,39%, N = 40,0%; Kalbshirn CO₂ = 6,01%, H = 22,38%, N = 71,64%; Pankreas, Milz, Herz und Lunge nur N; die Muskeln ergaben keine Gasentw. Die Quantität des entwickelten Gases ist bei den einzelnen Organen verschieden; am größten ist sie bei der Leber. Was die Qualität der Gase anbelangt, so wurden aus Leber, Niere, Gehirn und Nebenniere CO₂, N und H in wechselnden Mengenverhältnissen erhalten; aus den Eingeweiden entwickelten sich CO₂, N, H, CO u. O; die übrigen ergaben außer den Muskeln nur N. Dieses verschiedene Verhalten wird mit der Anwesenheit von für die einzelnen Organe verschiedenen Fermenten in den Organen erklärt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 144—48. 20/8. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

Wilhelm Völtz und August Baudrexel, *Über die vom tierischen Organismus unter verschiedenen Bedingungen ausgeschiedenen Alkoholmengen. 4. Mitteilung. Über den Einfluß der Dosierung und der Außentemperatur auf die Alkoholausscheidung durch Harn und Atmung und über die Resorption des Alkohols durch die*

Harnblase. Wie die Unterss. der Vff. zeigen, ist die Alkoholausscheidung durch den Organismus in hohem Maße abhängig von der Dosierung u. von der Außentemp. Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen wurden nach der Zufuhr von rund 3 ccm A. pro kg in einer Dosis rund 8%, in drei Dosen rund 2,2% in Harn und Atmung vom Hunde ausgeschieden. Der A. wurde also je nach den Versuchsbedingungen zu 92%, bezw. zu rund 98% vom Organismus oxydiert. Nach der Zufuhr von ca. 3 ccm A. in einer Dosis gelangten bei ca. 16° im Respirationsapp. 3,99% der Zufuhr, bei 26—27° ca. 8% der Zufuhr zur Ausscheidung. Eine Alkoholresorption durch die Harnblase findet auch dann statt, wenn die Alkoholkonzentration des Harns nicht größer ist als der Quantität an Alkohol entspricht, die man nach dem Genuß von A. im Harn vorfindet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 152. 567—78. 24/7. Berlin. Ernährungsphys. Abt. des Inst. f. Gärungsgewebe der Kgl. landw. Hochschule.)

RONA.

Rudolf Ehrenberg, *Experimentelle Beiträge zur Theorie der Harnsekretion.* Die experimentellen Ergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Sätzen zusammengefaßt: Die Nierenrinde des Warmblüters zeigt in verschiedenen Lsgg., auch abgesehen von osmotischen Differenzen, verschiedene Veränderung ihres Wassergleichgewichts. Die Quellung, resp. Entquellung ist durch Überführung in entgegengesetzt wirkende Lsgg. im Sinne der Reversibilität zu beeinflussen. Die gelösten neutralen Stoffe (Salze und Nonelektrolyte) sind von sehr viel größerem Einflusse auf die Quellung im weiteren Sinne als die Reaktion der Lsg. Die Elektrolyte ordnen sich nach Maßgabe ihrer Beeinflussung des Wassergleichgewichts der Rinde in einer Reihe, die den Typus der „lyotropen“ Reihe zeigt. Innerhalb der Reihe ist die osmotische Abhängigkeit des Wasseraustausches derart verschieden ausgeprägt, daß die mittleren Glieder den Einfluß der Konzentration in der Lsg. im Sinne des osmotischen Gefälles am deutlichsten zeigen, während dieser Einfluß nach beiden Enden der Reihe zu abnimmt. Der Harnstoff steht an der Spitze dieser Reihe, die Dextrose in der Mitte. Der Zusatz von Eiweiß zu den Lsgg., sowie der von höhermolekularen organischen Stoffen, welchen ein spezifischer Einfluß auf die Nierenzellen aus dem Tierexperiment zugeschrieben wird, ergibt im Quellungsvers. keine eindeutige Beeinflussung. Blutserum (eigenes und fremdes) wirkt den extremen Wrkgg. der Agenzien im Quellungsvers. entgegen. Die Rinde zeigt — im Gegensatz zur Leber — im Quellungsvers. von 24 Stdn. und darüber keinen schließlichen Übergang zu einer gleichförmigen Absterbephase der Quellung. In Lösungsgemischen setzt sich die Wrkg. additiv im Sinne des Antagonismus der Salze zusammen. Mit dem eigenen Harne des Tieres sind die ganzen Nieren fast ganz im Gleichgewicht, und zwar das Mark weniger als die Rinde. Das Mark unterscheidet sich im Quellungsvers. von der Rinde in einer Weise, die sich nicht einfach aus osmotischen Differenzen deuten läßt. In manchen Lsgg. ist die Wrkg. auf das Mark umgekehrt gegenüber der Rinde. Beim Mark ist die Wrkg. auch geringerer Reaktionsverschiedenheiten im Gegensatz zur Rinde ausgesprochener. Alkal. Rk. wirkt dem W.-Verlust entgegen, saure fördert ihn. Die Wrkg. der gel. Stoffe ist bei dem Mark wechselnder, und eine Aneinanderreihung ergibt keine sonst bekannten Regelmäßigkeiten. Der Quellungsverlauf des Markes tendiert in viel höherem Maße als der der Rinde nach einer bestimmten Richtung, und zwar nach der fallenden. Daß die Entquellung die Absterbephase des Markes sei, ist unwahrscheinlich, weil sie vor allem in den sonst konservierenden Lsgg. (RINGERSche Lsg., Serum, Blut und Harn) gleich und ausgesprochen erscheint. Die Veränderungen der Lsgg. im Quellungsvers. — gemessen an Gefrierpunkt u. Leitfähigkeit — sind bei dem Mark viel größer als bei der Rinde. Bei der Rinde sind die Veränderungen im allgemeinen um so größer, je geringer der quellungbefördernde,

resp. je größer der wasserentziehende Einfluß der betreffenden Stoffe ist. Die analytisch bestimmten Veränderungen der Lsgg. lassen sich für den Harnstoff, sowie für die Chloride der Alkalien und Erdalkalien osmotisch erklären, wenn man eine differenzierte Permeabilität der Zelle annimmt. Es spricht aber auch hier manches mehr für die Beteiligung eines Quellungs Vorganges im engeren Sinne. Zur Erklärung der Lösungsveränderungen in sulfathaltigen Lsgg. kommt man ohne die Annahme einer Zelltätigkeit nicht aus. Im Tiervers. ließ sich der in vitro gefundene Antagonismus der salinischen Diuretica an der Menge des in der Zeiteinheit secernierten Harnes nicht nachweisen. — Dagegen entsprechen die Konzentrationen der jeweils secernierten Harnes im ganzen den in vitro gefundenen Gegensätzlichkeiten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 1—86. 31/7. Göttingen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Oswald Schwarz, *Über den Einfluß intravenöser Säurezufuhr auf die Farbstoffausscheidung durch die Niere.* Intravenöse Infusion verd. Salzsäure bewirkt beim Kaninchen eine Herabsetzung der Phenolsulphthaleinausscheidung. Andere Säuren (Essigsäure, Schwefelsäure) wirken weniger stark, entsprechend ihrer geringeren quellungs befördernden Wrkg. in vitro. Zufuhr von Laug verändert die Ausscheidung nicht. Die Indigocarminausscheidung wird durch Säureinfusion bedeutend gesteigert, und zwar innerhalb gewisser Grenzen um so mehr, je geringer die Ausscheidung unter normalen Verhältnissen war. Die hemmende Wrkg. der Säure auf die Ausscheidung des Phenolsulphthaleins wird durch Zusatz von Neutralsalzen zu der Säurelsg. wieder paralytisiert, und zwar wirken verschiedene Salze verschieden stark im Verhältnis ihres Wasseranziehungsvermögens. Die erhöhte Indigocarminausscheidung wird durch Salze in den untersuchten Konzentrationen nicht beeinflusst. Zusatz von CaCl_2 zu der NaCl -Lsg. verändert in den untersuchten Konzentrationen deren neutralisierende Wrkg. nicht. Die Absorption der beiden Farbstoffe durch Gelatine und Fibrin wird durch Säurezusatz proportional der Konzentration der Säure vermehrt. Zusatz von Neutralsalzen hemmt die Wrkg. der Säure, und zwar wirken die Salze nach Maßgabe ihres Wasseranziehungsvermögens; in gleicher Weise wirken die einzelnen Salze befördernd auf die Wiedergabe des absorbierten Farbstoffes an destilliertes W. Über die theoretische Erörterung der Ergebnisse vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 87—110. 31/7. Wien. Urolog. Abt. der allg. Poliklinik u. serotherap. Inst.) RONA.

Eduard Freise, *Untersuchungen über die Kohlensäurebildung in der Leber.* Vf. hat eine Methode der Organdurchblutung ausgearbeitet, die eine quantitative Best. der jeweils gebildeten CO_2 -Menge gestattet. Die Apparatur soll später näher beschrieben werden. Die Leber des Kaninchens enthält durchschnittlich 0,9268 g CO_2 pro kg, die Hundeleber etwa ebensoviel. Bei der Durchblutung mit Kalbs- oder Rindsblut werden durchschnittlich 96,06 mg CO_2 pro kg in der Minute neugebildet. Zusatz von Traubenzucker, Brenztraubensäure, Glycerinsäure und Milchsäure steigert die CO_2 -Bildung um ca. 50%. Hingegen hatten Galaktose, Glyoxylsäure, Glykolsäure und Essigsäure keinen derartigen Einfluß. (Biochem. Ztschr. 54. 474—502. 2/9. [21/7.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Hermann Messerli, *Über die Resorptionsgeschwindigkeit der Eiweiße und ihrer Abbauprodukte im Dünndarm.* Zu den Verss. diente ein Hund mit THIRY-VELLAscher Fistel. Durch das isolierte Darmstück wurden, nach vorangegangener guter Ausspülung mit NaCl -Lsg., Lsgg. von verschiedenen Eiweißarten und Eiweißspaltungsprod. in langsamem Strome durchgeleitet. Die Abnahme des N in der gut herausgespülten Lsg. diente als Maß der Resorptionsgröße. Dabei ergab sich,

daß auch genuine Eiweißkörper, wie *Serum*, *Gliadin*, *Casein* und *Hämoglobin*, gut resorbiert werden, nicht viel schlechter, im Fall des Serums sogar ebenso gut, wie *Pepton*, *Erepton* u. hydrolysiertes Casein. Letzteres scheint weniger gut resorbiert zu werden als die höheren Spaltprodd. *Pepton* und *Erepton*. Die Mitwrkg. des Darmerepsins bei der beobachteten Resorption der Eiweißkörper glaubt Vf. durch das vorherige Ausspülen des Darmstückes ausschließen zu können. Bei eiweißreicher Ernährung des Versuchstieres war die Resorptionsfähigkeit für Eiweiß und Peptone besser als bei eiweißarmer. Die Resorptionsfähigkeit des Darmstückes für Eiweiß leidet nach einiger Zeit u. kann zeitweise völlig verschwinden, während gleichzeitig die Resorptionsfähigkeit für Traubenzucker ungeändert bleibt, was für einen verschiedenen Mechanismus der Resorption spricht. (Biochem. Ztschr. 54. 446—73. 2/9. [15/7.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

E. Grafe und H. Wintz, *Über die Beeinflussung des Stickstoffstoffwechsels durch Fütterung mit Natriumnitrat*. Die Anlage der Stoffwechselferss. war im Prinzip genau die gleiche wie bei den Arbeiten von GRAFE über Stickstoffretentionen mit Ammoniaksalzen und Harnstoff (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 485; 79. 421; 82. 347; 84. 69; C. 1912. II. 530. 1570; 1913. I. 1045. 1888); nur wurde der Salpeter stets in Lsg. zugesetzt und die Nahrung in mehrfachen kleinen Portionen verteilt über 16 Stdn. gegeben. Die Versuchsergebnisse sind außerordentlich widersprechend. Aus einer gleichgerichteten Arbeit von ABDERHALDEN u. HIRSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 189; C. 1913. I. 1888) u. der vorliegenden Unters. ist eine vierfache Wrkg. verfütterten Salpeters auf den Stickstoffstoffwechsel zu erkennen: 1. bei quantitativer Wiederausscheidung des Salpeters hat überhaupt keine Beeinflussung des N-Umsatzes stattgefunden; 2. der Salpeter ist quantitativ wieder ausgeschieden, hat aber eine deutliche Verminderung des Verlustes an KJELDAHL-N bewirkt; 3. bei dauernder Retention von 10—15° des Nitrat-N kann eine günstige Beeinflussung des Umsatzes von KJELDAHL-N gleichzeitig vorhanden sein oder fehlen; 4. durch hohe Dosen wird die Abgabe des Körpers an KJELDAHL-N gesteigert. Der verschiedene Ausfall der Verss. scheint in erster Linie von der Dosierung des Salpeters abhängig zu sein. Am Schluß werden die verschiedenen Wrkgg. zu deuten versucht u. dem Schicksal des retinierten Nitratstickstoffs nachgeforscht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 283—314. 21/7. [12/6.] Heidelberg. Med. Klinik.)
FÖRSTER.

K. Togami, *Ein Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel bei Psychosen*. 1. Mitteilung. *Stimmung und Magenverdauung*. Vf. untersuchte die Aciditäts- und Pepsinwerte des Magensekrets bei verschiedenen Geisteskrankheiten (Katatonie, Maue, Melancholie, Dementia paralytica, Hebephrenie). Nach den Feststellungen scheint die *Sekretion der HCl* und des *Pepsins* unabhängig nebeneinander zu verlaufen. Die psychischen Zustände, vor allem die Affektzustände, üben einen gewaltigen Einfluß auf die Pepsinausscheidung aus. Depression u. Stupor hemmen diese bei allen Krankheitsformen erheblich, während die HCl-Sekretion eher gefördert wird. Zornaffekt hat eine starke Vermehrung der Pepsin-Salzsäuresekretion zur Folge. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 73—112. 31/7. Kinshu. Lab. der psychiatr. Klinik d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Julie Cohn, *Chemotherapeutische Untersuchungen über die Wirkung von Chinaalkaloiden*. Die Abhandlung beschäftigt sich mit der chemotherapeutischen Wrkg. des Chinins, Chinidins, der Ketone und Chloride, der Chinaaldehyde, des Hydrochinotoxins. Verwendet man zu Heilverss. bei Naganainfektion als Ersatz von Chinin die stereoisomere Verb. Chinidin, so kommt es zu keiner wesentlichen Herabsetzung der Heilwrkg. Wird die sekundäre Alkoholgruppe der Chinaalkaloide

zerstört, indem an Stelle von OH ein Chloratom tritt, oder indem die sekundäre Alkoholgruppe zur Ketongruppe oxydiert wird, so wird die trypanozide Wirkung der Chinaalkaloide zum Teil herabgesetzt, geht aber nicht völlig verloren. Wird die N-C-Verb. im Lipoidanteil der Chinaalkaloide aufgehoben, so wird die trypanozide Wrk. erhöht, zugleich nimmt die Giftigkeit der Präparate zu. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 18. 570—90. 17/7. [9/10.] Berlin. Bakter. Abtlg. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Jan Prus, *Über die Wirkung des Cocains auf das Herz*. Aus den am isolierten Kaninchenherzen ausgeführten Verss. ergaben sich folgende Schlüsse. Kleine Dosen von Cocain (0,01—0,1 mg), in die Kranzarterien des Herzens eingeführt, vermindern die Erregbarkeit der Endverzweigungen der perzipierenden sensiblen (zentripetalen) Nerven, wodurch eine Verkleinerung der Systolen u. eine Verlangsamung des Herzrhythmus herbeigeführt wird. Mittlere Dosen (0,1—1 mg) verursachen eine vollständige Lähmung der nervösen Endverzweigungen und ein Aufhören der Herzstätigkeit. Große Dosen (1—10 mg) lähmen den ganzen sensiblen Neuron, den koordinierenden und den motorischen Neuron, ganz große Dosen (10—100 mg) lähmen auch den Herzmuskel. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 61—72. 31/7. Lemberg. Inst. f. allg. u. exper. Pathol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Dold und H. Kodama, *Zur chemischen Natur der wässrigen Organextrakte*. Die akut tödliche Wrkg. der Organextrakte bei intravenöser Injektion wird durch starke Alkalisierung nicht aufgehoben. Durch leichtes Ansäuern mit Essigsäure wird diese Wrkg. der Organextrakte ebenfalls nicht verändert; der durch stärkeren Zusatz von Essigsäure entstehende Nd. enthält das Toxin. Im getrockneten Essigsäurend. hält sich das giftige Agens sehr lange und kann auch hier noch durch Zusatz von frischem Serum entgiftet werden; es ist aus dem Nd. weder durch W. noch Ä., noch Aceton extrahiert worden. A. zerstört das Gift der Organextrakte. Wenn man diese mit 90%ig. A. fällt, so ist das Gift weder im Nd., noch im Filtrat mehr nachzuweisen. Durch MgSO₄ kann das giftige Agens der Organextrakte ausgesalzen werden; es befindet sich nach Entfernung des MgSO₄ durch Dialyse im Dialysierschlauch. Das akut giftige Agens der Organextrakte ist nicht dialysierbar.

Bei 100° hergestellte Kaninchenorganextrakte sind für das Kaninchen ungiftig; bei 100° hergestellte Organextrakte von Meerschweinchen sind jedoch für Meerschweinchen mitunter noch giftig. Die Dialysate der bei 100° hergestellten Organextrakte erwiesen sich, entgegen den Angaben ARONSONS, bei den Verss. der Vff. ungiftig. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 18. 682—92. 26/7. [5/6.] Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie.)
PROSKAUER.

B. Meissner, *Über Beeinflussung der Morphinwirkung durch die Nebenalkaloide des Opiums*. Vf. hat die Angaben von STRAUB (Biochem. Ztschr. 41. 419; C. 1912. II. 624) nachgeprüft, der durch Kombination von Morphin mit Narkotin eine Potenzierung der narkotischen Wrkg. beobachtete. Die Präparate *Narkophin Laudanon* und *Pantopon*, die auf Grund dieses Prinzips zusammengesetzt sind, wurden hinsichtlich der Wrkg. auf das Atemzentrum mit reinem Morphin verglichen, insbesondere auch bezüglich ihrer Wrkg. nach Reizung des Atemzentrums mittels Cocain oder CO₂. Als Ergebnis wird festgestellt, daß die untersuchten Präparate auf das Atemzentrum lediglich entsprechend ihrem Morphingehalt wirken. In großen Dosen hemmt Narkotin allerdings die Morphinwrkg. auf das Atemzentrum, aber nicht durch potenzierende, sondern durch antagonistische Wrkg. auf das Atemzentrum. Dasselbe tritt auch in Verss. hervor, in denen 1 Stde. nach Narkotininjektion Morphin appliziert wurde. Die erregende Wrkg. des Morphins

kann dabei mitunter verzögert sein, sie tritt aber später mindestens ebenso heftig ein, wie ohne Vorbehandlung mit Narkotin. — Auch die lähmende Wrkg. auf den überlebenden Kaninchendarm ist für die Narkotinmorphinpräparate im wesentlichen die gleiche, sie wirken alle entsprechend ihrem Gehalt an Narkotin, dessen Wirksamkeit auf den Darm besonders groß ist. (Biochem. Ztschr. 54. 395—429. 2/9. [15/7.] Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Dionys Fuchs und Nicolaus Röth, *Untersuchungen über die Wirkung des Adrenalins auf den Respirationsstoffwechsel*. II. Mitteilung. Während bei Morbus Addisonii (vgl. I. Mitteilung: Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 10. 187; C. 1912. I. 1480) die Erhöhung des Respirationsquotienten nach Adrenalininjektion auf eine gesteigerte Zuckerverbrennung wies, deuteten die an Diabetikern erhaltenen Resultate nur auf eine gesteigerte Zuckermobilisierung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 54—60. 31/7. Budapest. III. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

K. Bürker, E. Jooss, E. Moll und E. Neumann, *Die physiologischen Wirkungen des Höhenklimas*. 2. Die Wirkungen auf das Blut, geprüft durch tägliche Erythrocytenzählungen und tägliche und quantitative Hämoglobinbestimmungen im Blute von vier Versuchspersonen während eines Monats. (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 105. 480; C. 1905. I. 111.) Die ausgedehnten Unterss. (Einzelheiten vgl. im Original) der Vf. ergaben, daß das Höhenklima eine entschiedene Wrkg. auf das Blut hat, indem unter seinem Einflusse die Erythrocytenzahl und der Hämoglobingehalt in die Höhe geht, und zwar absolut, nicht nur relativ. Das Maß der Blutveränderungen erwies sich aber mit 4—11,5% Zunahme für die Erythrocytenzahl und mit 7,8 bis 10,7% Zunahme für den Hämoglobingehalt nicht so groß, als man bisher meist angegeben hat. Die Rk. erscheint als eine nützliche Anpassung des Blutes an die gegenüber dem Tiefland veränderten äußeren Bedingungen, besonders an den durch herabgesetzten Luftdruck bedingten Sauerstoffmangel. (Ztschr. f. Biologie 61. 379—516. 20/5. [26/7.]) RONA.

Friederich Kanngiesser, *Das giftige Stierblut des Altertums*. (Vgl. H. PETERS, S. 67.) Vf. ist der Ansicht, daß es sich bei dem giftigen Stierblut des Altertums sehr wohl um wirkliches Stierblut gehandelt haben kann, da frisches Stierblut bei einzelnen, anaphylaktischen Menschen ohne Zweifel giftig wirkt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 441—43. [26/7.] Braunfels a. d. Lahn.) DÜSTERBEHN.

Gärungsschemie und Bakteriologie.

J. Ventre, *Einfluß der Hefen auf die Schwankungen des Trockenextraktes und Glycerins in den Weinen*. (Vgl. S. 981.) Es wurden Moste von Clairette- und Aramontrauben durch Héruault-, Beaujolais-, Médoc-, Bourgogne- und Champagnehefen vergoren und sodann der Gehalt der fertigen Weine an Trockenextrakt u. Glycerin bestimmt. Die Resultate waren folgende. Die obigen Hefen verhielten sich den Extraktivstoffen der Moste gegenüber nicht gleich. Gewisse Hefen, insbesondere die Champagnehefe, scheinen eine merkliche Verminderung des Trockenextraktes hervorzurufen. Die Médochehefe lieferte dagegen stets eine größere Menge an Extrakt, ohne daß ein Rückstand an nicht verbrauchten reduzierenden Substanzen verblieben wäre. Es dürfte daher interessant sein, die Hefenart zu kennen, welche einen Most in Wein verwandelt hat, und zwar vor allem für den Nachweis eines Spritzzusatzes; es braucht nur die Extraktabnahme mit einem hohen Alkoholgehalt zu korrespondieren, um den Wein als gespritzt erscheinen zu lassen. Der

Zusatz von SO_2 zu einem Moste vermindert die Fähigkeit gewisser Hefen, besonders der Champagnehefe, eine Extraktverminderung hervorzurufen, in beträchtlichem Maße.

Der Glyceringehalt eines Weines steht in engem Zusammenhang mit der zur Gärung benutzten Hefenart. Die gebildete Glycerinmenge schwankte zwischen 3,2 und 4,1% des ursprünglichen Zuckers bei Weißweinen, und zwischen 3,6 u. 4,2% bei Rotweinen. In den mit SO_2 versetzten Fl. entstand bei allen Hefen nahezu die gleiche Glycerinmenge (3,53–3,7 bei Weißweinen und 3,5–3,68% bei Rotweinen). LABORDE gibt wesentlich größere Schwankungen (zwischen 2,5 u. 7,75%) des Glyceringehaltes unter dem Einfluß der verschiedenen Hefen an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 304–7. [28/7.*]) DÜSTERBEHN.

Hans Euler und David Johansson, *Über die Reaktionsphasen der alkoholischen Gärung.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 35. 16 Seiten. — C. 1913. II. 450.) FÖRSTER.

Heinz Zeiss, *Über die Einwirkung des Eosins auf Bakterien, Hefen und Schimmelpilze.* Das Eosin ist für die meisten Bakterien, Hefen und Schimmelpilze ein unschädlicher Stoff, der ihrer überwiegenden Mehrzahl erlaubt, in 10%ig. Eosinnährböden ohne Schaden zu gedeihen. Es hemmt dagegen, wenn es in 0,5% dem Nährboden zugesetzt wird, aerobe Sporenträger an der Auskeimung. Einen schädigenden Einfluß jedoch auf die Wachstumsfähigkeit der Sporen kann es nicht ausüben. Das Eosin kann Tiere (Meerschwein und Mäuse), die mit Diphtherie u. Milzbrand infiziert wurden, in 10-, bezw. 2%ig. Lsg. vor dem Ausbruch der Infektion nicht schützen. (Arch. f. Hyg. 79. 141–67. Juni. [21/2.] Gießen. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Maurice Renaud, *Über die Bestrahlung von Bakterien und über bestrahlte Impfstoffe.* Vf. untersuchte den Einfluß der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe auf Bakterien (Staphylokokken, Streptokokken, Bacillus EBERTH, Bacillus coli etc.). Die Bestrahlung bewirkt Verlust der Beweglichkeit, des Tropismus und der Vermehrungsfähigkeit. Mit bestrahlten Bakterien kann weder Gärung von Zucker, noch Koagulierung von Eiweiß, noch Löslichmachen von Gelatine, noch B. von Indol erzielt werden. Während die Bakterien ihre biologischen Eigenschaften durch die Bestrahlung verlieren, bleiben sie hinsichtlich ihrer histochemischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Toxizität, intakt. Injiziert man bestrahlte Kulturen pathogener Bakterien dem menschlichen oder tierischen Organismus, so beobachtet man keine Infektion, und die Bakterien verschwinden bemerkenswert schnell aus den Geweben. Diese Resorption bewirkt eine Intoxikation, die zur Immunisierung unter B. von Antikörpern führt. Infolgedessen eignen sich bestrahlte Bakterien vorzüglich als Impfstoffe. Diese Impfstoffe geben bessere Resultate als diejenigen, die durch die koagulierende Wrkg. der Wärme oder chemischer Prodd. erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 299–300. [28/7.*]) BUGGE.

M. Barantschik, *Über Typhusendotoxin.* Man kann aus Bouillonkulturen von Typhusbacillen mittels Kupferacetat u. Natronlauge, Versetzen der Fl. mit Essigsäure, Waschen des dadurch entstandenen Nd. mit A. und Äther (Methode von KRAWKOW) eine Substanz gewinnen, die ihrer Zus. zufolge zu den Nucleoproteiden zu rechnen ist. Dieselbe übt auf Tiere eine stark toxische Wrkg. aus; sie tötet Kaninchen in der Dosis 0,02–0,03 pro kg Körpergewicht bei intravenöser Injektion. Bei subcutaner und intraperitonealer Einführung ist die tödliche Dosis des Nucleoproteids viel größer; die Symptome der Erkrankung entsprechen denen, welche die Infektion von Tieren mit virulenten Typhuskulturen hervorruft. Im Blute von

Tieren, die wiederholt Injektionen der Lsg. des Nucleoproteids der Typhusbacillen erhalten haben, erscheinen die für Typhusbacillen spezifischen Antikörper (Agglutinine, Präcipitine, Bakteriolyse und komplementoide Stoffe). Man muß daher das Nucleoproteid als spezifisches Endotoxin der Typhusbacillen ansehen, welches sowohl die Gattungs- wie Artgemeinschaften des typhösen Antigens beibehält. Man kann annehmen, daß der Typhusbacillus keine Ektotoxine bildet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 18. 465—80. 17/7. [2/5.] St. Petersburg. Lab. d. propädeutischen Klin. d. militärärztl. Akad.)
PROSKAUER.

A. Wolff, *Beobachtungen über ein Oidium blauer Milch, sowie über Bacterium syncyaneum und Bacterium cyaneofluorescens*. Schimmelpilze und auch Oidium entziehen den Pigmentbakterien den Farbstoff und speichern ihn auf; ebenso entzieht es verschiedene Farben aus dem Nährboden. Das Bact. syncyaneum, das Farbstoff bildet u. in der fraglichen Milch vorhanden war, wurde später nicht mehr gefunden; es wurde nur ein diesem sehr ähnliches Stäbchen festgestellt, das aber nach dem Isolieren kein Pigment mehr produzierte. Vom Bact. syncyaneum werden blaue Begleitbrocken, wie sie in der vom Vf. beobachteten blauen Milch vorkamen, stets erzeugt. Das Oidium zeigte nach langer Aufbewahrung noch die Fähigkeit, in roher Vollmilch die Rahmschicht grünlich zu färben u. unter derselben, allerdings schwach, aber deutlich ein grünlichbläuliches Pigment erkennen zu lassen, was bei anderen gleichzeitig verimpften Oidien nicht der Fall war. Zusammen mit Bact. syncyaneum auf sterile Milch verimpft, ergab nur das aus der blauen Milch stammende Oidium merkliche Blaufärbung, andere Oidien dagegen nicht oder kaum. Letztere verhinderten also offenbar durch Ausscheidung von entsprechenden Enzymen, Alkalisierung, den Farbstoff; vielleicht zerstörten sie auch den gebildeten Farbstoff. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 289—98. 30/7. Kiel. Bakteriolog. Lab. d. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)
PROSKAUER.

H. I. Waterman, *Zur Physiologie der Essigbakterien*. Die thermo- u. psychophilen, aus Bier isolierten Essigbakterien sind in ihrem Stoffwechsel verschieden. Alle bei niedriger Temp. isolierten Essigbakterien haben das Vermögen, aus Traubenzucker beträchtliche Mengen Gluconsäure zu bilden, während alle thermophilen hierzu nicht oder nur in geringem Grade befähigt sind. Nur die psychophilen Essigbakterien sind imstande, Rohrzucker zu hydrolysieren. BERTRAND (Ann. Chim. et Phys. [8] 3. 181; C. 1904. I. 1291) hat für Bact. xylinum nachgewiesen, daß von den Zuckerarten nur die Aldosen (Glucose, Galaktose etc.) B. von S. verursachen, während von den Ketosen keine S. gebildet wird. Diese für Bact. xylinum bekannte Regel gilt auch für die anderen Essigsäurebakterien bis zu einer gewissen Höhe; aus einem Ketosezucker wird nie S. erzeugt, während aus den Aldosen wohl S. entstehen kann. Aus Rohrzucker wird keine S. gebildet, im Gegensatz zu einem Gemisch aus Glucose und Lävulose (1:1). Es ist also sehr wahrscheinlich, daß Rohrzucker auch ohne vorherige Spaltung in Glucose und Lävulose assimiliert werden kann. Acetobacter melanogenum Beijerinck verhält sich gegenüber vielen polyatomigen Alkoholen in der gleichen Weise wie Bact. xylinum. Mannit, Glycerin, Erythrit u. Sorbit werden mit guter Ausbeute zu den zugehörigen Zuckern (Ketosen) oxydiert. Dulcitol wird ebenso, wie bei Bact. xylinum, nicht angegriffen. Glykol und Trimethylengluco geben Entw., aber es konnten in diesem Falle keine die FEHLING'sche Lsg. reduzierende Substanz nachgewiesen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 451—62. 9/8. [Mai] Delft. Lab. f. Mikrobiologie. Techn. Hochschule.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Jadin und A. Astruc, *Das Mangan in den Trink- und Mineralwässern*. Die auf colorimetrischem Wege ausgeführten, quantitativen Manganbest. ergaben im Trinkwasser von acht französischen Städten Mengen von 0—0,0015 mg pro l, in 6 Mineralquellen von Vichy Mengen von 0,10—0,20 mg, in 3 Mineralquellen von Boulou Mengen von 0,09, 0,15 und 0,15 mg pro l. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 338—39. [4/8.*])
DÜSTERBEHN.

Th. Bokorny, *Nachtrag zu meinem Artikel: über „Pilzfeindliche Wirkung chemischer Stoffe“*. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 168; C. 1913. I. 1832.) Vf. weist darauf hin, daß die Reduktion von alk. Ag-Lsg. durch Algen mittels des in Vakuole u. Protoplasma bei Spirogyren oft in beträchtlicher Menge aufgespeicherten Eiweiß erfolgt, nicht aber durch die organisierte, lebende Subst. an sich. — Die Extraktion des Eiweißstoffes aus jenen Algen durch 3%ig. Kalilauge bringt eine chemische Veränderung hervor; dieses Eiweiß wird durch KOH bei gewöhnlicher Temp. ebenso leicht angegriffen, wie der in niederen Pilzen enthaltene (Mykoprotein). Da das gespeicherte aktive, aldehydische Eiweiß von kleinen, wechselnden Mengen Gerbstoff begleitet ist, so ist ein entsprechender Anteil des abgeschiedenen Ag auch auf diesen zu beziehen. Eine gewisse Menge dieses Ag geht bei der Extraktion der behandelten Algen mit NH₃ dann als kolloidales Ag in Lsg. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 443. 30/7.) PROSKAUER.

L. Lindet, *Über die löslichen Eiweißstoffe der Milch*. Nach den Beobachtungen von LINDET u. AMMANN (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1282; C. 1906. II. 265) finden sich im Milchserum nebeneinander gel. Casein und gel. Albumin. Weitere Unterss. des Vf. haben nun ergeben, daß das Albumin des Milchserums alle Eigenschaften des Caseins besitzt u. sich von diesem nur durch sein Drehungsvermögen (—30 anstatt —116°) unterscheidet. Vf. bezeichnet daher das *Lactalbumin* neuerdings mit β -Casein, im Gegensatz zu dem die große M. des Milcheiweißes bildenden α -Casein. Die große Ähnlichkeit der beiden l. Eiweißstoffe des Milchserums erstreckt sich auf ihre Löslichkeit in den verschiedenen Serumbestandteilen, ihre Fällbarkeit durch Carbonsäure und ihre teilweise Koagulierung bei 75°. — Neuerdings bestimmt Vf. die Gesamtmenge der l. Eiweißstoffe in der Weise, daß er das Serum durch 0,2% Milchsäure ansäuert und durch 5% Carbonsäure oder ein Gemisch von je 2,5% Carbonsäure und Quecksilbersulfat fällt. Gefunden wurden in 8 Milchproben pro l 5,71—7,57 g (im Mittel 6,45 g) l. Gesamtcasein, 1,38—6,45 g (im Mittel 3,54 g) l. α -Casein, 0,57—4,74 g (im Mittel 2,91 g) β -Casein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 307—9. [28/7.*])
DÜSTERBEHN.

F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, *Über den Fehler „Knypers“ im Edamer Käse*. Schon früher haben Vff. gezeigt, daß die im „Knypers“ entstehenden Gase fast nahezu gleiche Zus. haben und aus CO₂, H und N bestehen. Sie weisen durch Verss. mit Bakterien nach, daß dieser Fehler durch Infektion der Milch mit virulenten Buttersäurefermenten entsteht. Der Fehler blieb aus bei den Käsen, die mit dem Buttersäureferment geimpft waren, wenn KNO₃ zugesetzt war, dagegen entstand, wenn Salpeter fehlte. 0,01% KNO₃ war schon wirkungsvoll, während 0,05% KClO₃ wirkungslos blieb. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 462—84. 9/8. Hoorn in Holland. Bakter. Abt. d. landw. Vers.-Stat.) PROSK.

Teizō Takahashi, *Die Schwankungen im Aminosäuregehalt des Saké während des Lagerns im Sommer, und die Auffindung von Mitteln, das Schlechtwerden von*

Saké vorherzusehen. Der Saké wird während des Lagerns im Sommer in Gärungsbottichen aus dem Holz der *Cryptomeria japonica* aufbewahrt, von dem ihm ein charakteristisches Aroma anhaftet. Das Reifen des Saké wird nach den Unterss. des Vfs. durch die Ggw. einiger Varietäten von *Willia anomala*, die sich durch größere Assimilierungsfähigkeit für Aminosäuren als die gewöhnliche Sakéhefe auszeichnen, gefördert, während die Erreger des Schlechtwerdens des Saké, die sogen. „Hyochi“-Bazillen, eine Vermehrung der Aminosäuren hervorrufen. Die Schwankungen im Aminosäuregehalt des Saké in den Lagerbottichen sind relativ groß und zeigen ein abwechselndes Anwachsen und Abnehmen. Dieses antagonistische Verhalten erklärt sich aus der gleichzeitigen Ggw. von alternder Hefe, *Willia anomala* u. „Hyochi“-Bazillen. Die Schädigung durch letztere ist im Anzuge, einmal, wenn bei nacheinander folgenden Prüfungen der Aminosäuregehalt (Formoltitration nach SÖRENSEN) stetig wächst, denn dies ist die Wrkg. der „Hyochi“-Bazillen, aber auch, wenn fortlaufende Verminderung der Aminosäuren konstatiert wird, besonders bei einem Wetter, das zu warm ist, das Wachstum der „Hyochi“ zu unterdrücken, da meistens auf das Maximum der Hefetätigkeit das Wachstum der „Hyochi“ folgt. (Die Tabellen u. Kurven des Vfs. müssen im Original nachgelesen werden.) Man kann das Eintreten der „Hyochi“-Schädigung vorhersehen, wenn man Proben der zu untersuchenden Saké in Kolben einige Tage bei wärmerer Temp. hält und an ihnen das Eintreten des „Hyochi“ feststellt. Allgemein kann gesagt werden, daß bei für längere Zeit einwandfrei bleibendem Saké die Schwankungen im Aminosäuregehalt gering sind. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 111—23. 10/3.) FRANCK.

Hirosaburō Ito, Über die Bildung und Assimilation von Tryptophan durch Mikroben und das Auftreten von Tryptophan im Saké. Vf. untersuchte das Auftreten von Tryptophan in gedämpftem Reis durch das Einwirken verschiedener Bakterien. Der Nachweis geschah im filtrierten wss. Extrakt durch die charakteristische Rotfärbung mit Brom in saurer Lsg. In einigen Fällen wurde Tryptophan auch in Substanz isoliert, das Präparat zeigte einen bitteren Geschmack. Durch *Aspergillus Oryzae* in seinen verschiedenen Varietäten wird vergleichsweise viel Tryptophan gebildet, das Temperaturoptimum liegt bei 50°. Andere Schimmelpilze u. Hefen produzieren ebenfalls Tryptophan, doch assimilieren sie die Substanz wieder. Milchsäurebazillen aus „Moto“-Maische erzeugen kein Tryptophan. Bei Verss. mit Sakéhefe, Milchsäurebazillen und sogen. alternder Hefe an „Koji“-Extrakt (gedämpfter Reis mit *Aspergillus Oryzae*kulturen), der eine starke Tryptophanrk. gab, wurde gefunden, daß Saké- u. alternde Hefe Tryptophan sehr schnell assimilieren, Milchsäurebazillen dagegen sehr langsam. Daraus erklärt sich das verschiedene Verhalten des Saké gegenüber der Tryptophanrk. in seinen verschiedenen Stadien. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 125—30. 10/3.) FRANCK.

Hirosaburō Ito, Über das Alter des Saké und seinen Gehalt an Furfurol. Vf. prüfte 111 Proben von altem u. jungem Saké auf Furfurol, indem er sie bei 35° unter vermindertem Druck destillierte u. die vier Fraktionen mit farblosem Anilin und konz. HCl durch die bei Ggw. von Furfurol auftretende Rotfärbung prüfte. Er fand in Übereinstimmung mit den Unterss. TAKAHASHIS (Journ. of the Scientific Agricultural Society [Japanese] Nr. 65), daß nur alter Saké die Furfurolrk. gibt. (Journ. Coll. Agric. Tokyo 5. 131—33. 10/3.) FRANCK.

Hugo Kühl, Beitrag zur Bakterientrübung des Weines. Bakterientrübung kann in relativ alkoholreichen Weinen auftreten trotz des sauren Charakters (0,59, bezw. 0,55 Gew.-% Gesamtsäure). Die Bakterien verursachen keine B. von Giftstoffen, führen aber eine Zers. herbei, die den Wein für den menschlichen Genuß

unbrauchbar macht. Das Zustandekommen der Weintrübung durch *Mikrococcus vini* ist häufiger beobachtet, das durch den *Streptococcus (lactis?)* bedingte Umschlagen bedarf noch einer Klärung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 298—302. 30/7.)
PROSKAUER.

J. Emmanuel, Über Griechenlands Honig und Wachs. Nach einleitenden Bemerkungen über den heutigen Stand der Bienenzucht in Griechenland und einem geschichtlichen Überblick über die Biene und deren Prodd. berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner physikalischen und chemischen Unterss. des griechischen Honigs und Wachses. — 1. Honig. Gefunden wurden folgende Grenzwerte. D. der wss. Lsg. 1 + 2: 1,1133—1,1232, D. des Honigs: 1,3399—1,3696, Polarisation der 10%ig. Lsg.: —5,2 bis —12,8°, W.: 14,6731—31,6789%, Asche: 0,0200—0,4358%, P_2O_5 : 0,0022—0,0195%, N: 0,0059—0,0928%, Acidität: 0,0695—0,1513% Ameisensäure, SZ.: 8,4560—18,2560, Invertzucker: 55,2000—78,2400%, Saccharose: 1,5380—4,8090%, Dextrose: 13,0640—33,1960%, Lävulose: 23,1360—40,2820%. — 2. Wachs. Gefunden wurden folgende Grenzwerte. D.¹⁵ 0,9579—0,9696, F.: 63,25—65,75°, SZ.: 16,82—20,43, VZ.: 83,06—101,493, EZ.: 66,40—82,22, Verhältniszahl: 3,47—4,68, Jodzahl: 6,7—10,9. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 395—410. [27/5.] Athen. Chem.-pharm. Lab. d. Nationaluniv.)
DÜSTERBEHN.

J. König und J. Großfeld, Das Fischsperma als Nahrungsmittel für den Menschen. Im Sperma von Heringen und Karpfen wurde die Verteilung des N auf verschiedene Fraktionen und die Natur der einzelnen N-haltigen und N-freien Bestandteile festgestellt. Das Fischsperma enthält danach Kreatinin und Xanthinbasen, freie Aminosäuren und an Nucleinstoffe gebundene Protamine. Die fettartigen Stoffe des Fischspermats bestehen zum großen Teil aus Lecithin (20,2—20,7%) und Cholesterin (11,2—17,9%). (Biochem. Ztschr. 54. 333—50. 2/9. [7/7.] Münster i. W. Landwirtsch. Vers.-Stat.)
RIESSER.

J. König und J. Großfeld, Der Fischrogen als Nahrungsmittel für den Menschen. Die umfangreiche Unters. behandelt die allgemeine und spezielle Zus. des Rogens einer Reihe von Fluß- und Seefischen, insbesondere auch verschiedener „Kaviar“-arten. Der Wassergehalt des Fischeies ist relativ niedrig. Der Rogen enthält, in allen untersuchten Arten, Xanthinstoffe (Xanthin u. Hypoxanthin), sowie Kreatinin. Von freien Aminosäuren wurden nachgewiesen Taurin, l-Tyrosin und Glykokoll; daneben fand sich Thymin. Die Proteine des Fischeies (Ichthuline) enthalten reichlich P und S. Protamine fehlen. Bei der Hydrolyse der Ichthuline mit H_2SO_4 entstanden Purinbasen und Aminosäuren. Von letzteren konnten Tyrosin, Leucin, Arginin, Histidin u. Lysin identifiziert werden. Unter den Fetten wiegt Lecithin stark vor (59,19%), daneben wurde Cholesterin in Mengen von 3,91 bis 14,0% des Gesamtfettes gefunden. Frischer Rogen und Kaviar enthalten freie SS., deren Menge beim Aufbewahren zunimmt. Die quantitative Best. der Aschenbestandteile wurde ebenfalls an verschiedenen Rogen- u. Kaviararten durchgeführt. (Biochem. Ztschr. 54. 351—94. 2/9. [7/7.] Münster i. W. Landwirtsch. Vers.-Stat.)
RIESSER.

Medizinische Chemie.

Erich Frank, Über experimentelle und klinische Glucosurien renalen Ursprungs. Als generelle Kriterien einer renalen Glucosurie rechnet Vf. das Nichtansteigen, bezw. Absinken des Blutzuckers während der Glucosurie, das Fehlen jeglicher Beeinflussung des Kohlenhydratumsatzes nach doppelseitiger Nierenexstirpation, sowie

das Fortbestehen der Zuckerausscheidung bei Entziehung der Kohlenhydrate aus der Nahrung, bezw. bei vollständigem Hungern. Einer nach diesen Kriterien gerichteten experimentellen und kritischen Nachprüfung der gewöhnlich als renal gedeuteten *Glucosurien* — Phlorrhizin-, Sublimat-, Uran-, Chrom-, Cantharidin-, NaCl-Glucosurie, sowie die Glucosurie nach Injektion von Organextrakten — hielten, neben dem Phlorrhizindiabetes, die durch Schwermetalle erzeugten Glucosurien Stand. Zweifelhaft erscheint die Cantharidinglucosurie und die Glucosurie nach Injektion von Organextrakten in Tieren. Die Kochsalzglucosurie hat ihre Vorbedingung (Hyperglucämie) in der Fesselung der Versuchstiere, ihre Ursache in der Durchspülung der Niere mit den großen Flüssigkeitsmengen.

Die renale Natur des Diabetes in klinischen Fällen läßt sich entscheiden durch die Unabhängigkeit der Zuckerausscheidung von der Kohlenhydratzufuhr, namentlich aber durch die während der Glucosurie bestehende Normalität, bezw. Subnormalität des Blutzuckers. Diese Erscheinungen traten in einer Anzahl im Original besprochenen Diabetesfällen auf. In zum Teil mit Mann ausgearbeiteten Unterss. zeigte sich, daß fast jede Frau während der Schwangerschaft, wenigstens in den letzten Monaten, einen latenten renalen Diabetes aufweist. Zur Erklärung des renalen Diabetes beim Menschen erwägt Vf. einerseits eine Änderung der „Bindung“ des Blutzuckers, andererseits eine gestörte Rückresorption, entscheidet sich aber für die Annahme einer übermäßigen Erregbarkeit des secernierenden Faktors, so daß intracelluläre, physiologische Zuckermengen, die für gewöhnlich noch keinen Sekretionsreiz bedeuten, bereits ausgestoßen werden. Als Ursache dieser pathologischen Funktion wirken die zugeführten Gifte oder endogene Stoffwechselprod. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 387—443. 3/7. Breslau. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Claus Schilling und Pietro Rondoni, *Über Trypanosomentoxine und Immunität*. Aus den Naganotrypanosomen läßt sich durch mehrstündiges Erwärmen auf 37° ein Gift gewinnen, welches akut auf Mäuse wirkt, antigene Eigenschaften besitzt und verschiedenen Agenzien gegenüber labil ist. Durch Erwärmen der Parasitenaufschwemmungen gewinnt man auch ein Immunoantigen, welches Mäuse gegen die Infektion schützt und wahrscheinlich mit dem Gift nicht identisch ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 651—65. 26/7. [31/5.] Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.)

PROSKAUER.

W. Skórczewski und J. Sohn, *Über den Einfluß der Radiumtherapie auf den Stoffwechsel bei Gichtikern*. Durch Best. des N, des S, der Harnsäure, des Cl, der Phosphorsäure, der Proteinsäuren im Harn von 6 verschiedenen Gichtikern sollte Aufschluß über den Einfluß der Radiumtherapie auf den Stoffwechsel erhalten werden. Außer der in den ersten Radiumtagen auftretenden Steigerung des N, der Harnsäure, des S, zeigten sich keine deutlichen Veränderungen. Die Endbilanz des Stoffwechsels wird nicht beeinträchtigt. In den meisten Fällen trat eine Steigerung der Diurese auf. In 6 Verss., wo Atophan und Natrium nucleinum verabreicht wurde, war die Ausscheidung des Neutral-S und der Harnsäure in der Radiumperiode größer als im Vorstadium. Es scheint danach das Radium eine Herabsetzung der Oxydationskraft des Organismus zu bewirken. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 116—34. 31/7. Lemberg. Med. Klinik u. Inst. f. med. Chemie d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fersman und L. Citladsew, *Nephediewit aus der Umgegend von Troickosawsk*. Ein rosa Mineral aus der Umgegend von Troickosawsk und Kiachta, welches

irrtümlicherweise für Talk gehalten wurde, besteht aus typischem, reinem *Nephtedievit*. Es besitzt die Eigenschaft, mit W., besonders Meerwasser, zu schäumen, Fette und Farbstoffe zu absorbieren und wird von der einheimischen Bevölkerung für diese Zwecke benutzt. Die Analyse ergab: SiO_2 51,33%; Al_2O_3 17,75%; Fe_2O_3 0,62%; CaO 2,83%; MgO 4,61%; H_2O unter 110° 9,51%; H_2O über 110° 13,66%; Glühverlust 23,17%. Seine Zus. kann ausgedrückt werden durch: $(\text{MgO}, \text{CaO}; \text{FeO}; \text{K}_2\text{O}; \text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3; \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Mineral bildet wohl den Hauptbestandteil der sog. „Walkerde“ (terre à foulon). (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. (VI.) 677—87. 15/6. [15/5.] Moskau. Städtische Univ. von SCHANIAWSKI. Mineralog. Lab.) FISCHER.

W. Wunder und V. Thüringer, *Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn Dr. C. Holtz: „Über einige bei der Analyse der Platinminerale des Urals beobachtete Anomalien“*. (Vgl. C. HOLTZ, Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 559; C. 1913. I. 561.) Vff. kritisieren das von HOLTZ benutzte Verf., welches nach ihrer Ansicht eine scharfe Trennung des Pd und Cu ausschließt, weil eine beträchtliche Menge des Pd von der HNO_3 nicht gel. werde. Dieser Fehlbetrag an Pd werde teilweise durch ein Mitausfällen von Cu kompensiert. Durch Verwendung der von den Vff. ausgearbeiteten Methode (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 101; C. 1913. I. 657) würden diese Übelstände vermieden. Bei dem von HOLTZ vermuteten neuen Metall scheint es sich um Rhodium zu handeln. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 164—68. Sept. Genf. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. M. Deeley und P. H. Parr, *Die Viscosität von Gletschereis*. Nach einer eingehenden Erörterung der bisher gefundenen Werte für die Viscosität des Eises wird dieselbe aus Gletscherbewegungen zu $\eta = 147,7 \cdot 10^{12}$ u. $125 \cdot 10^{12}$ berechnet, u. zwar beziehen sich diese Messungen u. Berechnungen auf Gletscherbewegungen im Winter, wo die Eismasse von der Oberfläche bis zur Sohle trocken ist. (Philos. Magazine [6] 26. 85—111. Juli.) MEYER.

O. Stutzer, *Überblick über die nutzbaren Lagerstätten Katangas*. In dem Vortrag wird ein Überblick über die Erzlagerstätten u. den geologischen Aufbau des Landes gegeben, das in neuerer Zeit so viel von sich reden gemacht hat. Die wichtigsten, nämlich die Kupfererzlagerstätten werden als gangartig bezeichnet, dabei wird die Vermutung angedeutet, daß die zurzeit nur abbaubare Eiserne-Hutbildung in ihrer Menge wohl überschätzt worden sein könnte. (Metall u. Erz 10. [N. F. 1.] 679—84. 30/8. Freiberg.) ETZOLD.

F. Klockmann, *Die Blei- und Zinkerzlagerstätten Aachens*. In dem Vortrag werden die Lagerstätten als ursprünglich gangartig mit — bei dem Gebundensein an Kalkstein und Dolomit selbstverständlichen — metasomatischen Merkmalen bezeichnet, die ihre heutige Beschaffenheit nach Form u. Inhalt wesentlich den Einflüssen der Oxydation der niedersteigenden Tagewässer verdanken. (Metall u. Erz 10. [N. F. 1.] 686—89. 30/8. Aachen.) ETZOLD.

Dante Bachilli, *Experimentelle Untersuchungen über die Mergelgesteine Umbriens*. Vff. bringt eingehende Unterss. über die Mergelgesteine Umbriens mit Rücksicht auf ihre Verarbeitung zu Zement und kommt zu dem Resultate, daß der Mergel von Pontecentesimo hierfür ausgezeichnet geeignet ist. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 43. I. 529—37. Rom. [Febr.] Städt. Unters.-Amt u. chem. industr. Lab. des techn. Inst.) GRIMME.

Bruno Doss, *Das Vorkommen von freiem Schwefel in Sapropelen*. Es wurden zwei recente und ein altaluviales Sapropel auf einen Gehalt an freiem Schwefel untersucht. Alle Sapropelproben gaben Schwefel an Schwefelkohlenstoff ab. Die Proben wurden getrocknet, pulverisiert, gebeutelnd, dann bei 60—70° mit verd. HCl behandelt, bis keine Spur H₂S sich mehr entwickelte, und somit sämtliches durch Schwefelkohlenstoff angreifbares Schwefeleisen gel. war. Dann wurde nach abermaligem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff im Dunkeln extrahiert. Das Resultat der gesamten Verss. ist, daß in den benutzten recenten Sapropelen desulfurierende Bakterien vorhanden sind, u. daß der in jenen enthaltene freie Schwefel (recentes Sapropel aus der Stintseebuch 0,235% S, vom Heilschlamm von Arensburg auf Oesel 0,619% S, auf Trockensubstanz berechnet) nicht durch unmittelbare Reduktion von Sulfaten durch organische Substanz entstanden ist, sondern als Produkt der Lebenstätigkeit von Schwefelbakterien biogener Herkunft anzusehen ist. Es liegt demnach kaustobiolithischer Schwefel vor. Die Schwefelbakterien im Arensburger Schlamm sind purpurfarben und sichtbar, im Stintseeschlamm farblos. Im altaluvialen, 5 m tief gelegenen Suschenhofer Sapropel existieren die Schwefelbakterien nicht mehr; ein Schwefelgehalt (0,148%) muß aber gleicher Herkunft sein, da die Entstehungsbedingungen dieses Sapropels die gleichen gewesen sind wie die der recenten.

Durch diese Unterss. wird die Schlußfolgerung (vgl. auch Ztschr. f. prakt. Geologie 20. 453; C. 1913. I. 737) gestützt, daß die miocänen melnikowithaltigen Tone von Samara ursprünglich Sapropelablagerungen gewesen sind.

Die Resultate von KRÄMER und SPILKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2941; C. 99. II. 1138) bezüglich des Gehaltes des Franzensbader und Elsterer Moores an freiem Schwefel sind nicht einwandfrei. Sofern diese Moore Schwefeleisen in labiler Form (Schwefeleisenhydrat, Melnikowit) enthalten, gibt dieses an Bzl. einen Teil seines Schwefelgehaltes ab. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 490—95. 15/8. [Mai.] Techn. Hochschule Riga.)

BLOCH.

C. Porlezza und G. Norzi, *Neue Studien über die Gase der borhaltigen Soffionen von Larderello*. (Gazz. chim. ital. 43. II. 118—23. — C. 1912. I. 440.)

BYK.

Eric Gérard und Hermann Chauvin, *Wässer von Spa. Radioaktivität, Widerstand und Gefrierpunkt*. Die Mineralquellen von Spa, die Eisen und Kohlensäure enthalten, sind radioaktiv, ebenso die Gase dieser Quellen. Die stärkste Aktivität zeigt die Quelle Tonnelet (4,08 Macheeinheiten); ihr Gas hat eine Aktivität von 6,29 Macheeinheiten pro Liter. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Quellen ist sehr groß; am kleinsten ist der Widerstand des Pouchon Pierre-le-Grand (1315 Ohm/cm bei 18°). Der Gefrierpunkt dieser Wässer liegt bei —0,043°. Diejenigen Wässer von Spa, die keine mineralischen Bestandteile haben (La Freineuse, Claire-Fague, Puits Salmon etc.), sind stärker radioaktiv als die eigentlichen Mineralquellen (z. B. Salmon B supérieure 6,96 Macheeinheiten). Die Leitfähigkeitsbestat. ergaben für diese Quellen Werte von der Größenordnung, wie sie in Jenaer Glasgefäßen destilliertes W. liefert (ca. 80000 Ohm/cm). Die außergewöhnliche Reinheit dieser Wässer zeigt sich auch im Gefrierpunkt (Salmon B supérieure z. B. —0,004°). (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 302—4. [28/7.*.]

BUGGE.

Analytische Chemie.

Johann Partiš, *Die quantitative Bestimmung des Bacterium coli commune im Wasser*. In sterile Zentrifugiergläschen von genau 40, 20, 10 und 5 cem-Teilung

wird ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden W. gebracht; bei der Unters. eines gewöhnlichen, nicht zu stark verunreinigten W. genügen 40 oder 20 ccm, bei sehr verunreinigtem W., z. B. Oberflächenwässern, werden 10 oder 5 ccm W. verwendet. Allenfalls kann man auch das W. in bestimmtem Verhältnis mit physiologischer NaCl-Lsg. verdünnen und davon eine bestimmte Menge abmessen. Werden 40 ccm W. zur Unters. verwendet, dann setzt man bei weichem W. 20 Tropfen einer 10%ig. sterilen Sodalslg. und 10 Tropfen einer 10%ig. sterilen Lsg. von Ferrisulfat zu; bei hartem W. kann man weniger, ca. 16 Tropfen Soda und 8 Tropfen Ferrisulfat, verwenden. Die Röhrchen werden 10 Minuten lang zentrifugiert, und die klare Fl. vorsichtig vom Nd. abdekantiert. Letzteren löst man in ca. 1 ccm 20%ig. steriler, neutraler Kaliumtartratlg., die Fl. wird gut durchmischt und quantitativ, je nach der zu erwartenden Verunreinigung der Wässer, auf 6—12 Conradi-Drigalskiplatten verteilt, indem man die Wände des Röhrchens, in dem die Auflösung des Nd. geschah, mit dem Lösungsmittel nachspült und diese Lsg. ebenfalls auf die Platten bringt. Die Platten werden ohne Deckel zunächst im Thermostaten bei 43—45° 30—45 Minuten gehalten und nachher bei 37° aufbewahrt. Wenn die roten Kolonien auf den Platten genügend entwickelt sind, werden sie gezählt. Die Feststellung der Anzahl der Keime des typischen Bacterium coli geschieht in der Weise, daß einige der roten Kolonien abgeimpft und nach den üblichen Verf. geprüft werden, ob sie in ihren Eigenschaften mit denen des typischen Coli übereinstimmen. Das beschriebene Verf. ist empfindlich, es ermöglicht, alle Colikeime in den Nd. zu bringen und hat gegenüber den Anreicherungsverf. den Vorzug, daß binnen 24 Stdn. auf den Conradi-Drigalskiplatten isolierte, typische Kolonien des Bact. coli wachsen, welche bei Verarbeitung einer bestimmten Menge W. gezählt und auch eventuell für weitere kulturelle und biologische Identifizierung dienen können. Es können mittels des Verf. auch andere pathogene Organismen aus der Typhus coli-Gruppe, die in das W. gelangt sein könnten, gefunden werden. (Arch. f. Hyg. 79. 301—22. Juni. [2/4.] Prag. Hyg. Inst. d. böhm. Univ.)

PROSKAUER.

Erich Hesse, *Die Methoden der bakteriologischen Wasseruntersuchung unter besonderer Berücksichtigung des Nachweises mit dem Berkefeldfilter*. Die Abhandlung bildet eine Zusammenstellung der schon früher veröffentlichten Arbeiten des Vf. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 522; 70. 311; Arbb. Kais.-Gesundh.-Amt 44. 286; C. 1912. I. 1403. 1510; 1913. I. 1786), sowie anderer Autoren; sie bespricht die verschiedenen Verf. der Keimzählung und die Ermittlung der pathogenen Bakterien, bezw. des Bact. coli. Besonders berücksichtigt werden die Methoden, welche auf der Verwendung von Berkefeldfilter beruhen, und bei denen der vom Filter zurückgehaltene Rückstand zur bakteriologischen Unters. benutzt wird. Besonders eignet sich hierfür die von der Berkefeldfiltergesellschaft unter der Bezeichnung „10 $\frac{1}{3}$ “ in den Handel gebrachte Kerze, die wegen ihrer größeren Oberfläche erheblich schneller filtriert, wie die Kerze Nr. 12. Ohne Kieselgur findet man 42% der im W. vorhandenen Keime wieder, unter Benutzung von Kieselgur 91—97%. Dabei ist noch von Vorteil, daß man große Mengen von W. zur Unters. nehmen kann. (Arch. f. Hyg. 80. 11—28. Juli. [4/4.] Leipzig. Kaiserl. Gesundheitsamt Berlin.)

PROSKAUER.

K. Bürker, *Zur Technik feinerer Erythrocytenzählungen*. Genaue Vorschriften zur Methodik einer genauen Zählung der Erythrocyten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 128—36. 31/7. Tübingen.)

RONA.

A. J. van Eyndhoven, *Über Ammoniak- und Stickstoffbestimmung*. (Vgl. KNUBLAUCH, S. 901.) Bei Best. von NH₃ im Gaswasser werden 10 ccm durch ein

Trichterrohr in eine Kochflasche gegossen, mit 50 ccm W., das 10 ccm Kalilauge von 30° Bé. enthält, nachgespült und in eine Vorlage mit 25 ccm n. Schwefelsäure destilliert. Bei mehreren Bestst. braucht nur nach einer Best. nach Wegnahme der Vorlage noch etwas weiter destilliert und das Übersteigrohr abgespült zu werden. Bei der Best. von schwefelsaurem Ammonium muß der Destillierkolben nach jeder Best. ausgespült werden. Kontrollanalysen ergaben eine Übereinstimmung bis in hundertstel Prozente. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 472. 29/8. [26/7.] Berlin.)

JUNG.

T. Tasting Cocking und James D. Kettle, *Die Bestimmung der Hypophosphite und Mitteilungen über Handelsproben*. Hypophosphite werden zur Best. zu Phosphaten oxydiert, die dann in üblicher Weise gefällt werden. Vorbedingung zu guten Resultaten ist die vorherige Entfernung der Phosphite u. Phosphate. JOWETT (Year-Book of Pharmacy 1898. 403) bewerkstelligt dies durch Fällung mit Bleiacetat, Entbleien des Filtrats mit H_2S , worauf die Hypophosphite durch Zusatz von $KClO_3 + HCl$ oxydiert werden. RUPP und KROLL (Journ. Chem. Soc. London 1911. Abstr. II. 1133) oxydieren mit überschüssigem Br u. titrieren den Überschuß zurück. Nach Verss. der Vf. ist das Entbleien des Filtrats der Bleiacetatfällung gar nicht nötig, wenn man als Oxydationsmittel $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ anwendet. Die Ausführung der Best. gestaltet sich folgendermaßen: 2,5 g des zu untersuchenden Salzes werden in 40 ccm W. gel.; die Lsg. wird mit überschüssiger 10%ig. Bleiacetatlg gefällt (in der Regel genügen 5 ccm) u. auf 50 ccm aufgefüllt. Tüchtig umschütteln, 1 Stunde absetzen lassen. 10 ccm der klaren Fl. (= 0,5 g Salz) werden mit 50 ccm $\frac{1}{1}$ -n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. und 10 ccm H_2SO_4 1 Stde. im Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen auf 250 ccm aufgefüllt. In 50 ccm bestimmt man den Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. nach Zusatz von KJ. Der Hypophosphorsäurerest wird glatt oxydiert unter Aufnahme von 2 O zu Phosphorsäure. Soll der Gehalt an Phosphiten ebenfalls bestimmt werden, so oxydiert man in gleicher Weise ohne vorherige Fällung mit Bleiacetat. Aus der Differenz beider Bestst. läßt sich der Gehalt an phosphoriger Säure leicht berechnen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $1H_3PO_3$ zur Oxydation 1 Atom O verbraucht. — Die Vf. zeigen an zahlreichen Beispielen die Brauchbarkeit ihrer Methode zur Wertbest. der gebräuchlichsten Hypophosphite. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Die Berechnung aus dem $K_2Cr_2O_7$ -Verbrauche erfolgt unter Einsetzung folgender Faktoren: 1 ccm $\frac{1}{1}$ -n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. entspricht 0,021 273 g $Ca(PH_2O_2)_2$, 0,022 014 g $NaPH_2O_2$, 0,026 039 g KPH_2O_2 , 0,016 514 g HPH_2O_2 (freie Säure), 0,025 382 g $Mn(PH_2O_2)_2 \cdot H_2O$, 0,020 917 g $Fe^{III}(PH_2O_2)_3$ und 0,016 264 g $-PH_2O_2$ (Radikal). (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 132—34. 26/7. Analyt. Lab. d. Brit. Drug Houses.)

GRIMME.

Ludwig Kroeber, *Zur Prüfung des rohen Zinkoxyds auf Bleisalze*. Man halte sich bei der Prüfung des rohen ZnO auf Bleisalze durch KJ genau an die vom Arzneibuch vorgeschriebene Menge der Zinklsg., achte darauf, daß die Temp. der Lsg. keinesfalls 20° übersteigt, und setze das Reagens nur tropfenweise zu. Eine höhere Konz. der KJ-Lsg. trägt zur Verschärfung der Prüfung in zweifelhaften Fällen bei. (Apoth.-Ztg. 28. 606—7. 6/8. München-Schwabing.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Die Prüfung des Äthers*. Die Arbeit des Vfs. befaßt sich mit der Feststellung, ob ein zur Unters. vorliegender Ä. aus reinem A. oder aus vergälltem Branntwein (Brennsprit) hergestellt ist. Als Vergällungsmittel dient ein Gemisch aus rohem Holzgeist und Pyridinbasen. Letztere bleiben bei der Herst. des Ä. in der H_2SO_4 zurück, während die Bestandteile des Holzgeistes, Methylalkohol u. Aceton, im fertigen Ä. als Methyläthyläther und unverändertem Aceton

auftreten werden. Der erstere wird erheblich drückend auf den Kp. einwirken. Nach Verss. des Vfs. hat absolut reiner Ä. einen Kp.₇₆₀ von 34,2–34,3°. Ein Gehalt von 1% A. erhöht ihn um 0,2°, so daß die Forderung des D.A.B.V. von 35° einen Gehalt von 4% A. zulassen würde. Ein solcher Ä. würde aber nicht D. 0,720, sondern 0,723 haben. Die Best. des Kp. nach dem Arzneibuch ist nicht scharf genug. Es empfiehlt sich deshalb, von 250 ccm Ä. zunächst 50 ccm abzudestillieren u. diese zur Best. des Kp. zu benutzen. Noch genauere Resultate liefert die *Best. des Siedepunktes am Rückflußkühler*. Man benutzt dazu den in Figur 25 abgebildeten, vom Vf. konstruierten und von der Firma GEBHARDT in Bonn hergestellten App. Man gibt in denselben 100 ccm Ä. (bis zur Marke), befestigt in a das Thermometer, so daß sich dessen Kugel ungefähr bei x befindet, und setzt in b einen Rückflußkühler. Der App. wird auf dem Luftbade erhitzt. Wenn der Ä. aus dem Kühler lebhaft zurücktropft, zeigt das Thermometer konstant den Kp. an. — Eine weitere Prüfung auf eine Herst. des Äthers aus Brennsprit ist der *Nachweis von Aceton im Äther*. 100 ccm Ä. schüttelt man mit 10 ccm W. kräftig durch, läßt absitzen und verteilt das W. in zwei Reagensgläser. Mit der ersten Probe stellt man die Nitroprussidnatriumprobe, mit der zweiten die Jodoformprobe an. (Apoth.-Ztg. 28. 628–30. 13/8. Bonn.)

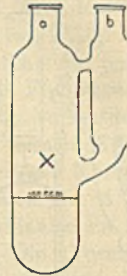


Fig. 25.

GRIMME.

Oscar E. Harder, *Über die Standardvanillinlösung für die colorimetrische Methode zur Bestimmung von Vanillin in wohlriechenden Extrakten*. Vf. hat die von FOLIN und DENIS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 670; C. 1913. I. 848) bei mehr als 60 Extrakten und einer Anzahl von Proben von bekanntem Vanillingehalt angewandt und hat dabei genügend genaue Ergebnisse erhalten. Es zeigte sich aber, daß das Vermögen der Standardvanillinlg. (10 ccm = 0,001 g Vanillin), bei der Behandlung mit dem Phosphorwolfram-Phosphormolybdänreagens eine blaue Färbung zu geben, beim Stehen in solcher Weise zunimmt, daß nach einem Monat in Vanillinlg. von bekanntem Vanillingehalt nur 75% des wirklich vorhandenen Vanillins gefunden wurden. Dagegen erhält man eine Standardlg. von sehr befriedigender Beschaffenheit, wenn man 2 g Vanillin in 200 ccm 95%ig. Alkohols löst und von dieser Lsg. beim Gebrauch 10 ccm auf 200 ccm Standardlg. verd. Eine so zubereitete Lsg. gab nach mehr als zweimonatlichem Stehen der konz. Lsg. dieselben Zahlen wie eine zum Vergleich frisch hergestellte Standardlg. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 619.)

ALEXANDER.

Anleitung zur Untersuchung von Pyridinbasen. Vorschrift aus den Zuckersteuerausführungsbestimmungen der deutschen Zollbehörde vom 1. August 1913. (Chem.-Ztg. 37. 1035. 28/8.)

JUNG.

Friedrich Neumann, *Beitrag zur Frage einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Zuckerrfabrikation*. Der Vf. empfiehlt die Beibehaltung einfacher *Untersuchungsmethoden* zur Betriebskontrolle und Ergänzung derselben durch genaue Bestst. zum Zweck der Erlangung allgemein gültiger Resultate. Es wird auf den engen Zusammenhang zwischen dieser Frage und der Stellung des analytischen Chemikers in der Zuckerindustrie hingewiesen. (Chem.-Ztg. 37. 1013. 23/8.)

JUNG.

P. Möller, *Zur Glucosebestimmung*. Zur sicheren Feststellung, ob eine Lsg., die ALMÉNSche oder FEHLINGSche Lsg. reduziert, Traubenzucker enthält, stellt Vf.

die Gärprobe an und benutzt dafür den von JACOBS Glastechnischen Werkstätten in Kopenhagen nach Angaben des Vfs. hergestellten in Fig. 26 abgebildeten Apparat. Die Harn-Hefemischung befindet sich in einem besonderen, 4 ccm. fassenden Glaszylinder, der aufrechtstehend in den Hg-Behälter eintaucht und durch einen Deckel in dieser Lage gehalten wird. Er ist nach Art der Mineralwasserfläschendeckel aus Porzellan gefertigt und wird durch eine Gummischeibe und, wenn nötig, mit Wachsavaseline (4 + 7) abgedichtet. Der Hg-Behälter wird in ein Wasserbad von ca. 35° getaucht und darin bis zur Beendigung der Gärung belassen, worauf abgelesen wird. Das Gerät wird dann ungeöffnet bis zum nächsten Gebrauche beiseite gesetzt. Die Hefe ist 6–8 Tage lebend und kann innerhalb dieser Zeit, nachdem sie sich abgesetzt hat, wieder benutzt werden, indem man die vorgorene Fl. einfach abgießt u. neue Versuchslsg. eingießt. Bei exakten Verss. empfiehlt sich die Benutzung *zuckerfreier Hefe*. Man erreicht dies durch Anstellung eines ersten Versuchs mit gewöhnlicher Hefe, läßt nach Beendigung der Gärung absetzen und erneuert dann die Gärlsg. (Pharm. Zentralhalle 54. 817–19. 14/7. [Mai.] Hellerup [Dänemark].)

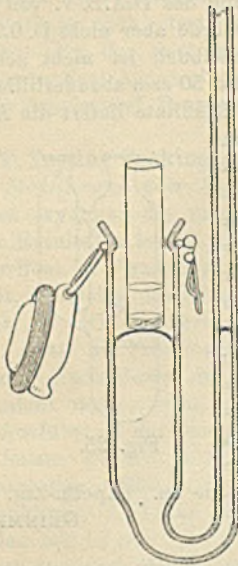


Fig. 26.

GRIMME.

Edmund Reich, *Über den Wert der Epiphaninreaktion*. Die verschiedenen Verdünnungen von homologen Antigenen und Antikörpern können zwar die Epiphaninrk. beeinflussen, diese Beeinflussung ist jedoch keine spezifische. Die Epiphaninrk. ist sonach zur Sichtbarmachung der Antigen-Antikörperwrkg. nicht geeignet. Das Diphtherieserum ist z. B. durch diese Rk. vom n. Serum nicht zu unterscheiden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. I. Tl. 18. 480 bis 491. 17/7. [5/5.] Budapest. Bakteriolog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

J. Marcusson und H. Schilling, *Unterscheidung von Tier- und Pflanzenölen*. Durch Verb. der Digitoninausfällung mit der BÖHMERSCHEN Phytosterinacetatprobe ist ein Verf. zur Unterscheidung von Tier- u. Pflanzenölen ausgearbeitet worden. 50 g des zu untersuchenden Öles werden heiß mit 20 ccm einer 1%ig. alkoh. Digitoninlsg. 15 Minuten geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen läßt man das abgesetzene Öl ab und schüttelt das in der alkoh. Schicht flockig ausgeschiedene Digitonid mit 50–100 ccm Ä., filtriert u. wäscht mit Ä. Das Digitonid wird verrieben u. nochmals mit Ä. ausgezogen, dann wird mit 1½ ccm Essigsäureanhydrid erhitzt; beim Erkalten scheiden sich die Acetate aus. Phytosterinacetat wurde stets rein weiß erhalten, Cholesterinacetat war bisweilen braun gefärbt. Die Verunreinigungen ließen sich durch Ä., in dem sie unl. sind, abtrennen. Die Acetate werden aus Ä. umkrystallisiert u. auf ihren F. geprüft. Zur Kontrolle kann man aus den Acetaten die freien Alkohole durch Kochen mit wenig alkoh. KOH gewinnen und ihre Krystallform prüfen. Die bei Verwendung dieses Verf. mit Pflanzenölen, Tierölen u. Gemischen erhaltenen Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Bei Ggw. reiner Pflanzenöle weisen schon die rohen Acetate hohen, dem des reinen Phytosterinacetats nahekommenden F. auf. (Chem.-Ztg. 37. 1001–2. 21/8. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

John B. Tuttle, *Das Probenehmen von Kautschukprodukten*. Vf. weist darauf hin, daß, wie bei Kohlen, Zucker und ähnlichen Materialien, auch bei *Kautschukprodukten* die Art der Probenahme und die Behandlung der Probe vor der Ein-sendung von ausschlaggebender Bedeutung für das Ergebnis der Unterss. sein können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 618—19. Juli. Washington, D. C., Bureau of Standards.) ALEXANDER.

Konstantin Kollo, *Bemerkungen zum Extractum Ratanhiae*. Zur Identifizierung von Ratanhiaextrakt löst man nach GLÜCKSMANN eine Spur in w., 5%ig. Natriumdicarbonatlg. und mischt mit dem 10-fachen Vol. Glycerin durch; die purpurrote Mischung zeigt eine grünbraune, beim Stehen stärker werdende Flaourescenz. Die Rk. ist bei Handelspräparaten häufig negativ oder undeutlich, vermutlich wenn diese aus amerikanischen Ratanhien dargestellt wurden oder derartige Prodd. in Mischung enthielten. Der alkoh. Auszug der officinellen Sorte (aus *Krameria triandria*) gibt mit gesättigter alkoh. Bleizuckerlg. einen rotbraunen Nd. u. ein rotbraunes Filtrat, während der Extrakt der kolumbischen u. brasilianischen Pflanzen eine grauviolette Fällung und ein farbloses Filtrat liefert. — Die „Formaldehydzahl“ soll bei einwandfreien Extrakten nicht unter 70 liegen. (Pharm. Post 46. 509—11. 14/6. Bukarest. Lab. d. Drogueria Romaneasca.) HÖHN.

C. A. Hill, *Analytische Mitteilungen über Wurmfarneextrakt*. Auf Grund umfassender Verss. schlägt Vf. folgende Unterss. zur Prüfung von Wurmfarneextrakt auf Reinheit und Unverdorbenheit vor: 1. D.¹⁵ ist in der Regel höher wie 1. Zusätze von Chlorophyll zwecks Erhöhung der grünen Farbe wirken drückend auf die D. — 2. Brechungsindex (40°) soll nicht unter 1,49 liegen. — 3. Trockenverlust (100°). Handelsware enthält stets W., A. und Ä., doch soll ihre Summe nicht 5—6% überschreiten. — 4. Petrolätherprobe. Mischt man den Extrakt mit dem 10-fachen Volumen PAe. u. zentrifugiert, so soll das Ungelöste höchstens 20% betragen. — 5. Gehalt an Rohfilixsäure oder Filicin. Wird bestimmt nach der Vorschrift der schweizerischen Pharmakopöe. Als unterste Grenze ist ein Gehalt von 20% zu setzen. — 6. Extrakt mit Kalilauge. 20 g Wurmfarneextrakt werden in Ä. gel. und durch Ausschütteln mit 1%ig. KOH erschöpft. Die alkal. Lsg. wird nach dem Ansäuern mit HCl mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. abgedampft u. der Rückstand getrocknet. Er besteht aus der Rohfilixsäure u. den event. zur Verfälschung zugesetzten Fettsäuren. — 7. In Kalilauge Unlösliches. Die mit 1%ig. KOH ausgeschüttelte äth. Extraktlg. wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand beträgt bei reinem Extrakt ca. 50%. Ist er bedeutend höher, so liegt der Verdacht einer Verfälschung mit fetten Ölen vor. Nachweis durch Best. der üblichen Fettkonstanten, vor allem Acetylverseifungszahl, Acetylzahl, Hydroxydzahl und Jodzabl. — Vf. bringt reichliches Tabellenmaterial zur Illustration seiner Unterss. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 126—28. 26/7.) GRIMME.

Arthur M. Comey und Fletcher B. Holmes, *Der Gebrauch des ballistischen Pendels zur Bestimmung der Stärke von Explosivstoffen*. Ein 475 Pfd. schwerer, an zwei 3 m langen Stahlstangen aufgehängter Schwingkörper enthält eine zylindrische Kammer für den Explosivstoff, davor eine andere, weitere für das Geschoß; gemessen wird der Rückstoß am Pendelausschlag. Zur Reinigung der Kammerwände von Rückständen werden zwischen je 2 Probeschüssen 2 Schüsse mit der vollständig verbrennenden Sprenggelatine abgegeben. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 265—66. 15/7. Vortrag vor dem VIII. Internat. Kongreß für angew. Chem. New-York u. Washington 1912. Chester, Pa., Eastern Lab.) HÖHN.

Technische Chemie.

P. Schmidt, *Über ein Verfahren der Entgiftung bleihaltigen Leitungswassers.* Das Blei ist im Leitungswasser nicht völlig gel. vorhanden, sondern in Form von Bleihydroxyd u. Hydrocarbonat kolloidal oder sogar gröber suspendiert vorhanden. Beim Stehen bleihaltigen Leitungswassers in langen Glaszylindern findet in wenigen Tagen schon eine Anreicherung des Bleies in den oberen Teilen statt, woraus ein Auftrieb des Pb in die höheren Stockwerke resultiert. Diese Erscheinung tritt bei W., das längere Zeit gekocht wurde, nicht ein; hier scheint eine Anreicherung am Boden stattzufinden. An der Erscheinung des Aufsteigens des Pb scheint die Luft im W. schuld zu sein. Daß das Pb im Leitungswasser nicht völlig gel. ist, beweist auch das Verhalten Pb-haltigen W. bei der Dialyse; im Dialysierwasser läßt sich, selbst bei Ggw. von CO_2 , im Überschuß und tagelangem Dialysieren, Pb nicht nachweisen.

Auf Grund dieser Beobachtungen ist es dem Vf. gelungen, das Pb aus Leitungswasser durch BERKEFELDSches Filter gänzlich zu beseitigen, selbst wenn das W. mit CO_2 gesättigt wurde u. stehen blieb; es ist also auch das Hydrocarbonat nur kolloidal gel. Es lassen sich zur Entbleiung des W. weitporige, stark ergiebige u. rasch filtrierende Kerzen verwenden. Man könnte auch daran denken, dieses Verf. zur Best. dem vom W. aufgenommenen Bleies zu verwerten, nachdem man das W. mit Kieselgur oder Asbest versetzt hat, analog dem Bakterienverf. von E. HESSE und dem Verf. von B. KÜHNE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 23. 389; C. 1906. I. 1563). (Arch. f. Hyg. 80. 62—73. Juli. [4/4.] Leipzig. Hygien. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

G. Stein, *Zur Abwässerfrage der Färbereien.* (Vgl. Färber-Ztg. 23. 469; C. 1913. I. 749 u. ROHLAND, S. 910.) Die Reinigung der Abwässer hat Vf. nach RÖCKNER-ROTHE in schwach alkal. Lsg. mit Aluminiumsulfat, Ätzkalk, Kieselgur und Ton (von diesem mehr als die Hälfte des Kalks) durchgeführt. (Färber-Ztg. 24. 322—23. 1/8.)

HÖHN.

Albert Hempel, *Über eine Explosion beim Granulieren von Aluminium.* Die von BAMBERGER und v. JÜPTNER (S. 391) beschriebene Explosion kann jedenfalls nur durch plötzliche Dampfbildung entstanden sein, welche hervorgerufen wurde durch Hineinfallenlassen des mit fl. Metall gefüllten Siebes in eine verhältnismäßig geringe Wassermenge. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 464. 22/8. [17/6.] Leipzig-Ötzsch.)

JUNG.

Walter Hillmann, *Über Golderzaufbereitung.* Zunächst werden statistische Mitteilungen über die Goldgewinnung u. den Anteil der einzelnen Länder an derselben gegeben, dann werden die Gewinnungs- und Aufbereitungsmethoden des Seifen- und Berggoldes beschrieben, und schließlich für letzteres die chemischen Prozesse, besonders ausführlich die nasse Behandlung der goldhaltigen Pyrite durch Chlorgas und die Cyanidlaugerei geschildert. (Metall u. Erz 10. [N. F. 1.] 689—716. 30/8. Magdeburg.)

ETZOLD.

A. Stutzer, *Untersuchungen über den Gehalt der Ablauge von Sulfit-Cellulosefabriken an gerbender Substanz.* Die Ablauge enthält große Mengen von ll. Kalkverb., die man als „Sulfoligninsäure“ bezeichnet. Da diese die Güte des durch Behandlung tierischer Haut mit Ablauge erhaltenen Leders beeinträchtigt, ist man bestrebt, den Kalkgehalt zu vermindern. Den günstigsten Erfolg erhielt der Vf. durch Einw. von schwefelsaurem Ammonium auf Ablauge. Es entsteht Gips und eine ll. Verb. des Ammoniaks mit der Sulfoligninsäure. Der Gehalt der Ablauge

an gerbender Substanz wird durch Zugabe gewisser Stoffe verändert. Eine Tabelle zeigt die verschiedene Wrkg. der Chemikalien auf den Gerbstoff. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 463—64. 22/8. [4/8.] Königsberg.)
JUNG.

W. Fahrion, *Über die Säureabnahme beim Erhitzen von Leinöl*. (Vgl. WOLFF, Farbenzeitung 17. 1884; C. 1912. II. 772.) Aus einem Handelsleinöl abgesehiedene *Leinölsäure* (Jodzahl 175,0, SZ. 192,7, VZ. 195,2) wurde im Rohr ca. 10 Stdn. auf 200° erhitzt; dabei fiel die Jodzahl auf 166,6, die SZ. auf 163,6, die VZ. auf 172,1. Die Unters. des Prod. ergab, daß zwar eine geringe Menge von Phytosterinfettsäureestern entstanden war, die Hauptmenge des Carboxyls aber anderweitig verschwunden sein mußte. Lactonbildung kann nicht vorliegen, weil diese die VZ. nicht erniedrigen würde. Welcher Art die durch HCl wieder rückgängig zu machende Umwandlung ist, bleibt vorläufig noch unaufgeklärt. Anscheinend ist das Phytosterin irgendwie, vielleicht katalytisch, bei der Rk. beteiligt, denn sie tritt bei einer phytosterinfreien Leinölsäure nur in ganz geringem Maße ein. (Farbenzeitung 18. 2111—12. 28/6.)
HÖHN.

E. Grandmougin, *Veränderungen von Färbungen im Licht*. Bemerkungen zu GEBHARD, S. 912. Eine ganze Reihe von basischen Farbstoffen, die nicht dem Methylzblautypus entspricht, wie Methylviolett, Brillantgrün, Bismarckbraun, Fuchsin etc., zeigen erhöhte Affinität für eine bestimmte *Oxycellulose*. Da die Begriffe *Oxycellulose* und *Hydrocellulose* Sammelnamen für sehr verschiedenartige Prodd. sind, können die färberischen Unterschiede dieser Umwandlungsprodd. recht erheblich sein, und sind keine eindeutigen Ergebnisse zu erwarten. Eine scharfe Trennung zwischen den beiden Körperklassen ist schon deshalb kaum möglich, weil der Oxydationsvorgang wahrscheinlich stets mit Hydrolyse verbunden ist. — Die *Celluloseformel* von GEBHARD ist durch die mitgeteilten Beobachtungen nicht genügend gestützt. (Chem.-Ztg. 37. 909. 29/7. [15/7.] Mülhausen.)
HÖHN.

K. Gebhard, *Veränderungen von Färbungen im Licht*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die durch B. von Oxycellulose gesteigerte Affinität der Baumwolle äußert sich am ausgeprägtesten bei Methylenblau. — Bei der Oxydation von Cellulose findet vielfach, aber nicht notwendigerweise immer gleichzeitig Hydrolyse statt. — Das ganz verschiedene Färbevermögen der hydrolysierten Cellulose findet unter Zugrundelegung der vom Vf. modifizierten GREENSchen *Celluloseformel*, mit der auch sämtliche andere Rkk. der Cellulose im Einklang stehen, auf einfachste Weise seine Erklärung. (Chem.-Ztg. 37. 909. 29/7. [23/7.] Soden a. T.)
HÖHN.

Anukul Chandra Sircar und Edwin Roy Watson, *Die Widerstandsfähigkeit von Azosalicyl- und Azooxynaphthoesäurefarbstoffen gegen Licht und andere Agenzien*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 968; C. 1913. I. 861.) Die untersuchten Mono- und Disazofarbstoffe mit Salicylsäure als 2., bzw. 3. Komponente sind auf Chrombeize ungemain lichtecht. Sehr gute Echtheit zeigen auch die Azoderivate der 2,3-Oxynaphthoesäure, während die entsprechenden Farbstoffe mit 1-Oxy-2-naphthoesäure wenig lichtecht sind. Auf Chrombeize waren die meisten der untersuchten Farbstoffe lichtechter als auf ungebeizter Wolle; nur in wenigen Fällen wurde die Lichtechtheit dadurch vermindert. — Alle Salicylsäure- und 1-Oxy-2-naphthoesäure-derivate mit Ausnahme des Benzidinfarbstoffs waren auf Chrombeize seifen- und alkaliecht, während dies bei den Derivaten der 2,3-Oxynaphthoesäure weniger der Fall war. Die Säureechtheit war bei allen untersuchten Farbstoffen vorzüglich. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 641—42. 30/6. [5/5.*])
HÖHN.

Anukul Chandra Sircar und Edwin Roy Watson, Von der 2,3-Oxynaphthoesäure abgeleitete Azofarbstoffe. Ziel der Verss. war die Darst. von Azofarbstoffen des Typus Benzolazosalicylsäure, die möglichst dieselben guten Echtheitseigenschaften und möglichst starken Rot-, bezw. Blaustrich haben sollten. Da bei den Farbstoffen mit Naphtholsulfosäuren die o-Stellung des Hydroxyls die Erzeugung roter, violetter bis blauer Töne, die p-Stellung dagegen die B. mehr braunstichiger Farbstoffe begünstigt, wurden die Azofarbstoffe der in o-Stellung kuppelnden 2,3-Oxynaphthoesäure studiert. Die Kuppelung erfolgte bei allen beschriebenen Farbstoffen in alkal. Lsg. Über die Echtheitseigenschaften der Prodd. vgl. das vorstehende Ref.

Naphthalin- α ,1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure, $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$, aus diazotiertem α -Naphthylamin u. 2,3-Oxynaphthoesäure; grünlichrote, rhombische Prismen (aus sd. Eg.), F. 236°, ll. in Eg., Bzl., Toluol, Chlf., Nitrobenzol, Aceton, mäßig l. in A. u. CH_3OH , wl. in Ä., unl. in Lg. und W.; wl. in sd. Ätzalkalien mit roter Farbe, ll. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe, fällt beim Verd. wieder braun aus. Ungebeizte Wolle wird rötlichbraun, chromgebeizte dunkelbraun angefärbt. — **m-Xylol-1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure**, $C_{10}H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$, entsteht mit diazotiertem m-Xylidin; tiefrote Nadeln (aus sd. Eg.), F. 240–242°, ll. in Eg., Chlf., A. u. Nitrobenzol, mäßig l. in Bzl., Toluol, Xylol, Aceton u. CH_3OH , unl. in sd. W., Ä. und Lg.; rot l. in w. wss. Ätzalkalien, ll. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe, fällt beim Verd. rot aus. Färbt auf ungebeizter oder chromgebeizter Wolle ein volles Kirschrot. — **p-Äthoxybenzol-1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure**, $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$, mit diazotiertem p-Phenetidin; tiefrote Nadeln mit grünem Reflex (aus sd. Eg.), F. 231° nach vorherigem Erweichen, l. in Eg., Bzl., Toluol, Chlf., Aceton und Nitrobenzol, wl. in A. und CH_3OH , unl. in sd. W., Ä. u. Lg.; wl. in sd. Ätzalkalien mit oranger Farbe, ll. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe, durch W. orangefarben gefällt. Färbt auf ungebeizter und chromgebeizter Wolle weinrote Nuancen. — **m-Nitrobenzol-1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure**, $C_{17}H_{11}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$, mit diazotiertem m-Nitroanilin; rote Nadeln (mit sd. Nitrobenzol), schm. nicht bis 275°, ll. in Nitrobenzol, mäßig l. in Bzl., swl. in CH_3OH , A., Eg., Aceton, Chlf., u. Lg., unl. in Ä. u. W.; rot l. in Ätzalkalien, tiefrot in konz. H_2SO_4 , durch W. orangefarben gefällt. Färbt auf ungebeizter oder chromgebeizter Wolle ein feuriges Rot. — **p-Nitrobenzol-1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure**, $C_{17}H_{11}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$, mit diazotiertem p-Nitroanilin; haarförmige, rote Nadelchen (aus Nitrobenzol), schm. nicht bis 285°, ll. in Nitrobenzol, wl. in Chlf., Aceton, Bzl. Toluol und Xylol, swl. in CH_3OH , A. und Eg., unl. in Ä., Lg. und W.; blauviolett l. in sd. Ätzalkalien, tiefrot in konz. H_2SO_4 , fällt beim Verd. orangefarben aus. Färbt Wolle ohne oder mit Chrombeize bräunlichrot.

Benzolazobenzol-1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure, $C_{23}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$, mit diazotiertem p-Aminoazobenzol; fuchsinrote Nadeln mit grünem Reflex (aus Bzl.), schm. nicht bis 275°, l. in Bzl., Chlf., Eg. und Aceton, wl. in CH_3OH u. A., unl. in sd. W., Ä. u. Lg.; violett l. in Ätzalkalien, tiefgrün in konz. H_2SO_4 , durch W. bräunlichrot gefällt. Färbt ungebeizte oder chromgebeizte Wolle bräunlichpurpurn. — **Disulfonaphthalin- β -azonaphthalin- α ,1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure**, $C_{21}H_{20}O_9N_4S_2 = (SO_3H)_2C_{10}H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2H)$, mit diazotiertem Disulfonaphthalin- β -azo- α -naphthylamin. Das Natriumsalz, aus dem die freie S. mit sd. Mineralsäuren nicht zu erhalten ist, bildet ein schwarzes, in W. u. Ätzalkalien zll. Pulver; grünlichschwarz l. in konz. H_2SO_4 , durch W. bläulichschwarz gefällt. Färbt Wolle ohne oder mit Chrombeize schwarz. — **Benzidinbis-1-azo-2-oxy-3-naphthoesäure**, $C_{24}H_{22}O_4N_4$, wird ebenfalls in Form des Natriumsalzes erhalten, das sich durch Mineralsäuren nicht in die freie S. überführen läßt. Das

Salz ist ein grünliches Pulver, unl. in W. u. sd. Alkalien, blau l. in konz. H_2SO_4 , durch W. fuchsinrot gefällt. Färbt Wolle ohne und mit Chrombeize purpurrot. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 642—44. 30/6. [5/5.])
HÖHN.

Gustav Bernstein, *Studien zur Vulkanisation des Kautschuks*. II. Vf. erörtert auf Grund seiner früheren Verss. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 193; C. 1913. I. 2190) die Beziehungen der Depolymerisation des Kautschuks zum Vulkanisationsproblem und kommt zu dem Ergebnis, daß alle physikalischen Vulkanisationswrkkg. in gleicher Weise bei der Depolymerisation des Kautschuks wirksam sind, u. daß die Vulkanisation mit einer Depolymerisation des Kautschuks ihren Anfang nimmt.

Vf. glaubt im Gegensatz zu SPENCE (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 274; C. 1913. I. 1637), den Vulkanisationsvorgang auf dieselbe Weise erklären zu müssen, wie AXELROD (Gummi-Ztg. 24. 352; C. 1910. I. 1395), jedoch mit dem Unterschied, daß Vf. nicht so ausgesprochen auf die chemische Interpretierung der Rk. drängen will. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 273—77. Mai.)

ALEXANDER.

E. Stern, *Der synthetische Kautschuk*. An Hand der Patentliteratur entwirft der Vf. ein Bild von der Entw. der Arbeiten auf dem Gebiete des *synthetischen Kautschuks*. Es werden besprochen die Verff. zur Gewinnung von *Isopren* durch Terpenspaltung, durch Spaltung natürlicher Harze, durch Synthese aus Acetylen, die Darst. von KW-stoffen mit konjugierten Doppelbindungen aus Aceton, aus Isopentan, Amylen, Hartparaffinen, aus Benzolderivaten und die Verff. zur Polymerisation solcher KW-stoffe zu Kautschuk und kautschukartigen MM.

Der Vf. bringt am Schlusse seiner Ausführungen die Anschauung zum Ausdruck, daß auf dem Gebiete des synthetischen Kautschuks ohne Zweifel in kurzer Zeit eine bedeutende Menge wertvoller wissenschaftlicher Arbeit geleistet worden ist, die eine Fülle wichtiger, für die Praxis nutzbringender Anregungen in sich birgt. Vom wirtschaftlichen Standpunkte aus unterliegt das Gebiet naturgemäß starker Beschränkungen, und begründete Aussicht auf Durchführung im Großen scheinen zurzeit nur die Wege zu haben, die von billigen und in unbeschränktem Umfange zur Verfügung stehenden Ausgangsstoffen, wie Petroleumfraktionen, in wenigen Stufen zum Kautschuk führen. (Chem.-Ztg. 37. 789—92. 3/7.) ALEXANDER.

Friedrich Moll, *Der künstliche Schutz des Holzes durch Ätzsublimat (Kyanisierung)*. Historische Darst. der Verff. zur Holzkonservierung und eingehende Beschreibung der Kyanisierung des Holzes. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 459—63. 22/8. [19/7.])
JUNG.

H. Schwarz, *Die Bedeutung graphischer Methoden für das Wiederauffrischen der Säurebäder in der Praxis*. Es wird gezeigt, wie sich die schwierige Berechnung der Zusätze beim Auffrischen von gebrauchten *Salpeterschwefelsäuren* durch Anwendung von Diagrammen nach CLÉMENT-RIVIÈRES u. REDPATH vereinfachen läßt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 288—91. 1/8.; 313—15. 15/8. Zürich.)
HÖHN.

Patente.

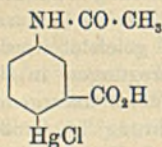
Kl. 12^k. Nr. 263692 vom 1/7. 1911. [20/9. 1913].

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von cyan-, bezw. cyanwasserstoffhaltigen Gasen aus Wasser-*

stoff, Stickstoff und Kohle, bezw. kohlenstoffhaltigen Gasen im elektrischen Lichtbogen, gekennzeichnet durch die Einführung von Dämpfen von Metallen oder Metallverbb. in die Flammenzone zum Zwecke der Erzeugung langer und stabiler Entladungen. Es wird in einem Gasgemische von gleichen Teilen Wasserstoff u. Stickstoff unter gleichen Bedingungen bei Verwendung von ausgeglühten Kohleelektroden ein Bogen von etwa 40 mm Länge erhalten, während bei Anwendung einer in einem Kochsalzbade angeordneten Kohleelektrode ein stabiler, ruhig brennender Flammenbogen von etwa 150 mm Länge erzielt wird. Man kann die Metallverbb. in die Entladungszone einblasen oder eine oder beide Elektroden in einem Salzbad anordnen, derart, daß durch die von der Elektrode ausstrahlende Wärme eine ausreichende Menge Salz verdampft. Die Einführung von Metaldämpfen kann ebenfalls durch Einblasen von Metallpulver oder aber dadurch erfolgen, daß man eine oder beide Elektroden in geschmolzenem Zustande erhält.

Kl. 12o. Nr. 264388 vom 30/3. 1912. [20/9. 1913].

Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung kernmercurierter Aminobenzoesäurederivate. Erhitzt man das Quecksilbersalz einer *m*-Acylaminobenzoesäure für sich oder die Säure mit Quecksilberoxyd in molekularen Mengen oder irgendein Salz der Säure mit einem Quecksilbersalz in molekularen Mengen auf Temp. über 100°, vorteilhaft auf 150—175°, so findet ein Sintern der Reaktionsmasse statt. Nach einiger Zeit (gewöhnlich 2 Stdn.) löst sich die Reaktionsmasse klar in Lauge auf. Die Umlagerung ist dann beendet. Nach dem Erkalten kocht man die eventuell gepulverte Reaktionsmasse mit Äthylalkohol aus, um regenerierte Acylaminobenzoesäure wieder zu gewinnen. Dann löst man den Rückstand in Alkalien auf und fällt, vorteilhaft heiß, mit Salzsäure. Es fällt dann das salzsaure Salz einer *m*-Acylaminomercuribenzoessäure aus. — Das Salz der *m*-Acetylaminomercuribenzoessäure (nebenst. Formel) krystallisiert aus Methylalkohol in Nadelchen, zu Drusen vereinigt, F. 240°; in Alkalien ll. Das mit A. gefällte Natriumsalz ist ein weißes Pulver, in W. auf Zusatz von wenig Natron-



lauge klar l. Die Lsg. gibt mit Ferrocyankalium beim Erwärmen einen schmutziggelben Nd. Barium- und Bleisalz sind weiß, in W. wl., das Eisensalz ist braun, das Silbersalz weiß und lichtempfindlich, unl. in W.; das Nickelsalz ist grünlichweiß und unl. in W. Die Acetylaminomercuribenzoessäure l. sich auch in Eg. auf und ebenso in starker Salzsäure, besonders beim Erwärmen. — Die salzsaure *m*-Benzoylaminomercuribenzoessäure schm. bei etwa 220° unter Zers.; sie ist ll. in Natronlauge, das mit A. gefällte Na-Salz ist schmutzigweiß, in W. ll., besonders auf Zusatz von etwas Alkali oder Ammoniak. Die Lsg. des Na-Salzes gibt mit Barium- und Bleisalzen weiße in W. wl. Ndd. Das Silbersalz ist weiß und lichtempfindlich; unl. in W. Das Eisensalz ist braun. — Die *m*-Acylaminobenzoesäuren zeichnen sich im Tierversuch durch verhältnismäßig große Ungiftigkeit aus. Sie haben eine sehr gute Wrkg. auf Spirochaeten.

Kl. 12o. Nr. 264527 vom 3/8. 1912. [17/9. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Nitroarylamiden der 2,3-Oxynaphthoesäure. Es wurde gefunden, daß man die Nitroarylamide der 2,3-Oxynaphthoesäure in fast quantitativer Ausbeute u. reiner, ohne weiteres technisch verwendbarer Form erhalten kann, wenn man die Einw. des wasserentziehenden Mittels auf 2,3-Oxynaphthoesäure u. Nitroarylamine in einem bei geeigneter Temp. siedenden indifferenten Suspensions- oder Lösungsmittel vornimmt. Man arbeitet dabei vorteilhaft in der Weise, daß man

2,3-Oxynaphthoesäure u. das Nitroarylam in fein verteilter Form, z. B. in Toluol suspendiert, ein geeignetes, wasserentziehendes Mittel, z. B. Phosphortrichlorid, Phosphoroxchlorid oder Thionylchlorid, zusetzt und bis zum Aufhören der Salzsäureentw. zum Sieden erhitzt. Die 2,3-Oxynaphthoesäurenitroarylamide sind sehr wertvolle Zwischenprodd. zur Darst. von Farbstoffen. Sie lassen sich nach Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe in Substanz und auf der Faser weiter diazotieren. Die aus den 2,3-Oxynaphthoesäurenitroaryliden erhältlichen Aminoarylide besitzen, sofern nicht weitere Substitution im Arylidorest dies unmöglich macht, die Eigenschaft, sich mit 2 Mol. Diazoverb. zu vereinigen. — 2,3-Oxynaphthoesäure-2-nitranilid, intensiv gelbe Krystalle (aus Xylol), F. 192—193°, Lsg. in Natronlauge bräunlichgelb. — 2,3-Oxynaphthoesäure-3-nitranilid, gelbe Krystalle (aus Eg.), F. 246—247°, Lsg. in Natronlauge gelb. — 2,3-Oxynaphthoesäure-4-nitranilid, gelbliche Krystalle (aus o-Dichlorbenzol), F. 258—259°, Lsg. in Natronlauge gelblichbraun. — 2,3-Oxynaphthoesäure-2-methyl-5-nitranilid, blaßgelbe Krystalle (aus Chlorbenzol), F. 233—234°, Lsg. in Natronlauge blaßgelb. — 2,3-Oxynaphthoesäure-2-nitro-4-chloranilid, intensiv gelbe Krystalle (aus Xylol), F. 221—222°, Lsg. in Natronlauge bräunlichgelb. — 2,3-Oxynaphthoesäure-2,4-dinitranilid, intensiv gelbe Krystalle (aus Chlorbenzol), F. 256—257°, Lsg. in Natronlauge rötlichbraun.

Kl. 12_p. Nr. 264389 vom 27/9. 1912 [13/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Xanthinderivaten*, darin bestehend, daß man Xanthinbasen mit den Alkalisalzen von Chinolincarbonsäuren oder die Alkaliverb. der Xanthinbasen mit den freien SS., oder aber die Xanthinbasen und freien Chinolincarbonsäuren mit Alkali behandelt. *Theophyllin-natrium* liefert mit 2-Methylchinolin-6-carbonsäure eine aus *Theophyllin* u. 2-methylchinolin-6-carbonsäurem Natrium bestehende Verb.; weißer, krystallinischer Körper, ll. in W. mit neutraler Rk., l. in A., unl. in Bzl. und Ä. Die aus *Kaffein* und 2-phenylchinolin-4-carbonsäurem Natrium entstehende Doppelverb. ist sl. in W., l. in A. und Aceton, unl. in Bzl. und Ä.

Kl. 12_p. Nr. 264391 vom 7/3. 1913. [13/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264390; vgl. nachstehendes Ref.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung eines Ferrosalzes der 2-Pyrrolidon-5-carbonsäure*, darin bestehend, daß man die 2-Pyrrolidon-5-carbonsäure mit metallischem Eisen unter Ausschluß von Luft in der Wärme behandelt. Das Salz ist ll. in W. u. in trockenem Zustande luftbeständig.

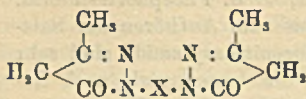
Kl. 12_q. Nr. 264390 vom 22/2. 1913. [13/9. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung eines Ferrosalzes der Glutaminsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man wss. Lsgg. von Glutaminsäure mit metallischem Eisen, unter Ausschluß von Luft, in der Wärme behandelt. Das Salz enthält auf 1 Mol. zweiwertigen Eisens 2 Mol. Glutaminsäure, es besitzt wahrscheinlich folgende Konstitution: $[\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}]_2\text{Fe}$. Es ist farblos und in trockenem Zustande luftbeständig, ll. in W. Beim Stehen an der Luft wird die wss. Lsg. dunkel. Das Salz soll für therapeutische Zwecke verwendet werden.

Kl. 22_a. Nr. 264287 vom 23/8. 1912. [19/9. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß gelbe Wollfarbstoffe von guter Waschechtheit und für viele Zwecke genügender Walkechtheit entstehen,

wenn man 2 Mol. einer *Diazodiphenyläthersulfosäure* oder deren Substitutionsprodd. mit 1 Mol. eines Dipyrazolons der allgemeinen nebensteh. Formel, wo X einen aromatischen Rest bedeutet, kombiniert. Vor den Prodd. aus Monopyrazolonen zeichnen sich die vorliegenden Farbstoffe durch eine erheblich bessere Waschechtheit aus. Die Dipyrazolone werden aus Dihydrazinen hergestellt, die ihrerseits aus den entsprechenden Diaminen erhalten werden können. Das durch Kondensation von *4,4'-Dihydrazino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan* mit Acetessigester entstehende *Dipyrazolon* ist ein farbloses Pulver un scharfem F., unl. in W., ll. in h. A. und in Ätzalkalien, wl. in Alkalicarbonaten, wl. in verd. Salzsäure, ll. in konz. Schwefelsäure. Die analogen Dipyrazolone aus Tolidin, *4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenylmethan*, *4,4'-Diamino-2,5,2',5'-tetramethyl-diphenylmethan* sind dem genannten Dipyrazolon sehr ähnlich. Sie sind in reinem Zustande farblos, schmelzen unscharf u. verhalten sich gegen Lösungsmittel genau so. Das vom *4,4'-Diamino-3,3'-dimethylbenzophenon* sich ableitende Dipyrazolon ist schwach gelb gefärbt; l. in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, in den übrigen genannten Reagenzien mit gelber Farbe.



Kl. 22a. Nr. 264288 vom 19/9. 1912. [13/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264287; s. vorst. Ref.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man zu den Farbstoffen des Hauptpat. gelangt, wenn man *Diazodiphenyläthersulfosäuren* mit Acetessigester kuppelt u. die so erhaltenen Prodd. mit Dihydrazinen kondensiert. Man umgeht so die Darst. der Dipyrazolone u. gewinnt die Farbstoffe direkt in sehr reiner Form. Verwendet man die *2-Aminodiphenyläthersulfosäure*, so erhält man durch Kombination ihrer Diazoverbb. mit Acetessigester ein Zwischenprod., das als Natriumsalz schwach gelbgefärbte Blättchen bildet und sich in W., ebenso in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe löst. Im allgemeinen ist es nicht erforderlich, die Zwischenprodd. zu isolieren.

Bibliographie.

- Garvens, W.**, Kaffee. Kultur, Handel und Bereitung im Produktionslande. Nach Aufzeichnungen u. Erfahrungen in Mexiko. 2. Auflage. Hannover 1913. Lex. 8. 48 SS. mit 35 Abbildungen. Mark 3.
- Hjelt, E.**, Der Streit über die Substitutionstheorie 1834—45. Stuttgart 1913. (Aus der HERZschen Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. 38 SS. Mark 1,50.
- Hoffmann, M. K.**, Lexikon der Anorganischen Verbindungen. Mit Unterstützung der Deutschen Chemischen Gesellschaft herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Chemiker. (3 Bände.) Bd. II. Lieferung 9 u. 10 (Chrom bis Molybdän, Nr. 63 u. 64). Leipzig 1913. Lex. 8. SS. 561—688. Mark 8.
- Kind, W.**, Das Bleichen der Pflanzenfasern. Wittenberg 1913. 8. Mit 63 Figuren. Mark 5.
- Korczynski, A. v.**, Die Methoden der exakten, quantitativen Bestimmung der Alkaloide. Berlin 1913. gr. 8. IV u. 82 SS. Mark 3,50.

Schluß der Redaktion: den 15. September 1913.