Chemisches Zentralblatt.

1908 Band I. Nr. 18. 6. Mai.

Apparate.

Ed. Tisza, *Rechenschieber (Analysenstab) zum Gebrauch in chemischen Laboratorien.* Der im Original abgebildete Analysenstab bezweckt, die Ausrechnung von *Analysen* auf einen Zeitraum von 5—10 Sek. zu reduzieren und zugleich die Genauigkeit zu steigern durch Ausschaltung der persönlichen Fehler, da die ganze Berechnung mechanisch ausgeführt wird. Die Rechnung, welche z. B. bei einer Gewichtsanalyse ausgeführt werden muß, ist nichts anderes als eine fortgesetzte Multiplikation u. Division nach $\frac{f \cdot p}{s}$ = Prozentgehalt, worin f den Faktor, p die gefundene, s die abgewogene Menge Substanz bezeichnet. Diese Faktoren f sind konstante Zahlen, deren Platz auf dem Rechenschieber ein- für allemal fixiert werden kann, die Ausrechnung der Gewichtsanalyse erfordert meist nur eine einzige, ausnahmsweise zwei Einstellungen. Die Handhabung des Schiebers ist im Original wiedergegeben, er gibt nur die absoluten Zahlen an, z. B. 7045, nicht 7,045%. — Für Elemente, wie Cu, N usw., welche in mehreren Formen bestimmt werden (CuO, Cu_2S, NH_4Cl, $(NH_4)_2PtCl_6$, Pt etc.) sind, jeder Bestimmungsart entsprechend, mehrere Faktoren aufgetragen und außer der Bezeichnung des Elementes auch die Bestimmungsform angedeutet. Zum Auftragen der Faktoren wird der Stab, die Zunge u. die Rückseite der Zunge benutzt. Liegen Faktoren dicht nebeneinander, so ist einer Verwechslung durch Verteilung vorgebeugt. — Auch bei titrimetrischen Analysen, deren Ausrechnungen aus Multiplikationen und Divisionen bestehen, ist der Rechenschieber verwendbar. Im Original sind die auf dem Stab eingetragenen Elemente u. Verbindungsformen angegeben. — Zu beziehen von WAGNER & MUNZ, München, Karlstraße 43. (Chem.-Ztg. **32**. 392. 15/4. Budapest.) BLOCH.

Oskar Heimstädt, *Neuer, großer Projektionsapparat* der Firma C. REICHERT in Wien liefert helle Bilder, kann für alle gebräuchlichen Projektionsarten verwendet werden und gestattet den schnellen Übergang von einer Projektionsart zur anderen. Eingehende Beschreibung. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **24**. 370—81. 19/3. 1908. [22/11. 1907.].) LEIMBACH.

Vakuumtrockenapparat *mit herausfahrbaren Heizplatten.* Der von der Firma JULIUS PINTSCH, Akt.-Ges., Berlin, ausgeführte App. ermöglicht ein leichtes Beschicken und Entleeren der Heizplatten in der Weise, daß sie auf Rollen im App. fahrbar angeordnet sind und mit den vorderen Enden in einem fahrbaren Gestell befestigt und dann herausgezogen, bezw. eingefahren werden können. Die Platten können auch kippbar eingerichtet werden. Näheres ist aus Fig. und Beschreibung des Originals zu ersehen. (Chem.-Ztg. **32**. 380—81. 11/4.) BUSCH.

H. Limbourg, *Angabe einer Apparatur zur Bestimmung des Schmelzpunktes fetter Körper.* Man saugt das geschmolzene *Fett* in den capillar ausgezogenen Teil

einer Glasröhre, führt einen Metalldraht ein und steckt das erkaltete Röhrchen mit dem erstarrten Fett in einen Napf mit Hg. Der Draht in der Capillare einerseits und das Hg andererseits stehen in Verb. mit einer elektrischen Klingel. Den Napf mit der Capillaren stellt man in ein mit Thermometer versehenes Luftbad und erwärmt ihn langsam. Sobald das Fett schm., dringt Hg von unten in die Capillare, der Strom der elektrischen Klingelleitung wird geschlossen und gibt das Zeichen zum Ablesen der Schmelztemperatur. Der App. wird von JOS. MARCHAL, Brüssel, hergestellt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 117—19. März.) LEIMBACH.

K. Friedrich, *Über einige neue Formen von elektrisch geheizten Laboratoriumsöfen.* Der Vf. konstruierte drei elektrische Widerstandsöfen (hergestellt von W. C. HERAEUS, Hanau), von denen zwei Tiegelöfen, der dritte eine Übergangsform zwischen diesen und den Röhrenöfen ist. Letzterer verbindet mit den Vorzügen des langgestreckten elektrischen Röhrenofens den Vorzug, daß man die Oberfläche des zur Unters. dienenden Materials ständig beobachten, von außen in den Heizraum Stoffe einführen und aus der Schmelze Proben entnehmen kann, ohne den Vers. unterbrechen zu müssen. Der *Ofen* eignet sich besonders für solche Verss., bei denen man unter Kontrolle der im Schmelzraum herrschenden Temperatur etwa mit einem LE CHATELIERschen Element die Oberflächentemperatur des Metallbades mit einem optischen Pyrometer bestimmen will. — Der zweite Ofen ist ein Kryptolofen mit heizbarem Deckel; er wurde verwendet dann, wenn Proben auf längere Zeit in annähernd gleichmäßiger mittlerer Temperatur (800—1000°) erhalten werden sollten. Vorübergehend lassen sich auch Temperaturen bis zu 1500° im Schmelzraum erhalten, doch wird dadurch das Ofenmaterial an der betreffenden Stelle überhitzt u. meist zerstört. — Der dritte Ofen, hauptsächlich für metallographische Unterss. bestimmt, enthält einen Block von feinkörnigem Kalkstein, oder, wenn eine große Anzahl von Schmelzen ausgeführt werden soll, einen sehr haltbaren Block aus einer hochfeuerfesten Masse der Porzellanmanufaktur Meißen. Man kann mit diesem Ofen binnen 5 Min. eine Temperatur von 1500° und darüber erreichen. — Einzelheiten und Abbildungen s. Original. (Metallurgie **4**. 1—4. 1907. Metallograph. u. metallurg. Lab. d. Bergakademie Freiberg in Sachsen.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Harry Medforth Dawson und **Colin Gyrth Jackson**, *Der Einfluß fremder Stoffe auf Umwandlungstemperaturen und die Bestimmung von Molekulargewichten.* Es liegen bereits einige Unterss. über die Depression von Umwandlungstemperaturen durch fremde Stoffe vor (vgl. VAN'T HOFF, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2206; C. **98**. II. 856). Vff. bestimmen die Depression der Temperatur der Umwandlung I. des *Natriumthiosulfatpentahydrats* in das *Dihydrat*, II. des *Natriumbromiddihydrats* in *Natriumbromid*, und III. der *B. des Tachhydrits aus Calcium- und Magnesiumchloridhexahydrat* durch bekannte Mengen *Harnstoff* und berechnen hieraus molekulare Depressionskonstanten für ein Grammol des fremden Stoffes auf 100 g der gesättigten Umwandlungslsg. Die Quantität der letzteren ergibt sich aus der Menge des disponiblen W. u. der Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur. Die Konstanten für I. 42,9, II. 34,5, III. 50,5 ermöglichen Mol.-Gew.-Bestst. in wss. Lsg. bei Temperaturen zwischen 0 und 100°, wobei der App. von MEYERHOFFER (Ztschr. f. physik. Ch. **22**. 619; C. **97**. II. 85) anzuwenden ist. In den Unterss. von MORGAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1439; C. **1907**. II. 1826) scheinen die Fixpunkte wahre Schmelzpunkte zu sein, so daß sie nicht als eine Fortsetzung der Unters. von LÖWENHERZ über das Natriumsulfat angesehen werden können, für das

doch bei 32,4° ein Umwandlungspunkt liegt, an dem eine neue feste Phase auftritt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 26. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 344—50. März. Leeds. Univ. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

B. H. Buxton und Oscar Teague, *Über Ausflockung von Kolloiden.* Bei der Ausflockung von Kolloiden durch Elektrolyte sind die maßgebenden Faktoren die Wertigkeit und die Lösungstension des Kations. In Übereinstimmung mit BECHHOLD haben Vff. die Erscheinung der Vorzone und der „unregelmäßigen Reihen" beobachtet. Sowohl anorganisierte Suspensionen wie Mastix, als auch organisierte wie Bakterien wechseln in der Vorzone oder in der sekundären Nichtflockungszone einer unregelmäßigen Reihe ihre elektrische Ladung und wandern zur Kathode. Was die gegenseitige Ausflockung zweier Kolloide anlangt, so flocken hochgradige Kolloide einander bei gewissen Konzentrationen innerhalb eines engen Konzentrationsreiches vollständig aus, Kolloide niedrigen Grades bei keiner Konzentration vollkommen, die Fällung erfolgt jedoch innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches. Zwei hochgradige Kolloide haften, wenn sie einmal verbunden sind, fester aneinander als zwei Kolloide niedrigen Grades. Bei der Ausflockung von Farbstoffen, die beide in Form ihrer Salze vorliegen, sind im Optimalpunkt der Fällung beide Farbsalze in äquimolekularen Mengen vorhanden; die durch Fällung entstehende Verb. scheint den Lacken nahe zu stehen. Der Optimalpunkt der Fällung nicht salzartiger Kolloide hängt hingegen von dem Kolloidgrad beider Kolloide ab. Die Zonen der kolloiden Ausflockung werden eher durch die Größe der Aggregate als durch die Größe der Moleküle bestimmt. Der Kolloidgrad hängt aber nicht notwendigerweise von der absol. Größe der suspendierten Teilchen ab, sondern in Fällen von Suspensionen, wie z. B. solchen von Typhusbazillen oder von Mastix, von dem Kolloidgrad der Oberflächenkolloide. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 2. Supplementheft 45—49. März. New-York. Abt. f. exp. Path. d. LOOMIS-Lab. Cornell Univ. Med. College.) RONA.

W. M. Tate, *Über die Beziehung zwischen den kritischen Temperaturen der Gase und Dämpfe und ihren Absorptionskoeffizienten und der Viscosität des Lösungsmittels.* Das von L. W. WINKLER (Ztschr. f. physik. Ch. **9**. 171; **55**. 344; C. **92**. I. 583; **1906**. I. 1594) angegebene Gesetz für die Absorption von Gasen in Fll. ist angenähert nur für schwer zu verflüssigende Gase gültig. In den meisten Fällen zeigen sich Abweichungen sowohl mit der Temperatur wie mit der geprüften Substanz. Eine Prüfung der von WINKLER, sowie von REX (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 355; C. **1906**. I. 1594) gegebenen Daten zeigt, daß das Mol.-Gew. und die Anzahl der Atome im Molekül nicht den von WINKLER angenommenen Einfluß besitzt. Doch besteht eine allgemeine Beziehung zwischen der kritischen Temperatur der gel. Substanz und der Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur und der korrespondierenden Änderung des Viscositätskoeffizienten des Lösungsmittels, welche sich folgendermaßen formulieren läßt:

$$K = \frac{\mu_o - \mu_t}{\mu_o} \cdot \frac{\beta_o}{\beta_o - \beta_t} \cdot \sqrt{\frac{T_k}{T_w}}$$

(β_o u. β_t Absorptionskoeffizienten der Gase und Dämpfe bei 0°, bezw. t°, μ_o u. μ_t Viscositätskoeffizienten von W. bei den gleichen Temperaturen, T_k u. T_w die absoluten Temperaturen des kritischen Punktes der gel. Substanz [k], bezw. des W., K Konstante). Aus den Daten von WINKLER und REX berechnet sich $K = 0{,}90$. Die Abweichungen der Werte von K sind nach dieser Formel kleiner als die von k in den Formeln von WINKLER und kleiner als die Experimentalfehler. Das Gesetz ist gültig sowohl für Gase (u. Dämpfe), deren kritische Temperatur weit unterhalb

der Temperatur der Lsg., als auch für solche, deren kritische Temperatur bei 20° sich befindet. Umgekehrt kann die kritische Temperatur angenähert mittels dieser Formel berechnet werden (z. B. *Helium* 7° absolut). (Meddel. från Vetenskaps-Akad. NOBEL-Inst. 1. Nr. 4. 1—9; Sep. vom Vf. 3/7. [8/5.] 1906. Physik.-chem. Lab. des NOBEL-Inst.) GROSCHUFF.

W. C. M. Lewis, *Experimentelle Prüfung der Gibbsschen Theorie der Oberflächenkonzentration als Ursache der Adsorption, mit einer Anwendung auf die Theorie des Färbens.* Aus der Theorie von GIBBS läßt sich für Adsorptionserscheinungen die Gleichung ableiten: $\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$. Γ ist die von der Einheit der Oberfläche adsorbierte Stoffmenge, σ die Oberflächenspannung an der Grenze fest-flüssig und c die Konzentration in der Lsg. Die Gleichung ist nur experimentell prüfbar, wenn σ, bezw. $\frac{d\sigma}{dc}$ gemessen werden können, und dies ist nur möglich, wenn der adsorbierende Stoff kein fester Körper, sondern eine Flüssigkeit ist. Zu den Versuchen diente Öl, das mit wässeriger Lösung von *glykocholsaurem Natrium* (bile-salt) geschüttelt wurde. Besondere Versuche zeigten, daß das Salz in dem Öl nicht löslich ist, und daß die Oberflächenspannung des Öles gegen reines Wasser durch Behandeln mit dem Salz nicht beeinflußt wird. Zur Messung der Oberflächenspannung diente die Tropfenzählmethode. Das Mol.-Gew. des Salzes in W. wurde durch Best. des Gefrierpunktes und des Kp. zu 140 gefunden. Beim Schütteln der Lsg. mit dem Öl wird eine Emulsion erhalten; mittels des Mikroskops wurde die Tröpfchengröße der Emulsion gemessen und dann aus dem bekannten Volumen des Öles die wirksame Oberfläche berechnet. Die tatsächlich adsorbierte Salzmenge war jedoch ca. 85-mal größer, als sie sich nach der obigen Gleichung berechnen ließ. Zu einem ähnlichen Ergebnis führten Verss. über die Adsorption an wenig gekrümmten Oberflächen. Auch die *Adsorption von Farbstoffen* aus der Lsg. (*Kongorot, Methylorange*) ist wesentlich größer, als die Theorie erwarten läßt. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten läßt sich noch nicht geben. (Philos. Magazine [6] **15**. 499—526. April. Muspratt Lab. f. Physik. Chemie und Elektrochemie. Univ. of Liverpool.) SACKUR.

F. Foerster, *Allgemeines elektrochemisches Verhalten der Metalle.* Bericht über das anodische und kathodische Verhalten der Metalle, soweit es im Jahre 1907 Gegenstand von Unterss. gewesen ist. Die diesbezüglichen Arbeiten sind zum größten Teil im Zentralblatt bereits referiert worden. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 153—63. 27/3.) SACKUR.

Henry S. Carhart, *Revision der Theorie der Elektrolyse.* Historischer Überblick über die Theorie der Elektrolyse. (Chem. News **97**. 140—42. 20/3. 151—52. 27/3. 160—62. 3/4.) GROSCHUFF.

P. J. Kirkby, *Die positive Säule im Sauerstoff.* Unter der positiven Säule versteht man das an der Anode einer Vakuumröhre beginnende Entladungsgebiet, in welchem das Potentialgefälle konstant ist. Seine Länge und Farbe hängt von der Natur des Gases und seinem Druck und auch ein wenig von dem Durchmesser des Entladungsrohres ab. In Sauerstoff ist das Potentialgefälle viel geringer als in anderen Gasen und durchläuft bei 2 mm Druck ein Minimum; bei 0,8 mm zeigt es eine sprunghafte Änderung, die beliebig oft bei Steigerung oder Verminderung des Druckes in Erscheinung tritt. Nur nach einer sehr großen Zahl von Entladungen kann der Druck unterhalb 0,8 mm erniedrigt werden, ohne daß der

Potentialsprung beobachtet wird. Die wiederholte Entladung scheint also auf den Sauerstoff eine gewisse Schutzwrkg. auszuüben, und es liegt nahe, ihre Ursache in der B. von Ozon zu suchen. Die sprunghafte Änderung des Potentialgefälles muß durch eine molekulare Umlagerung — möglicherweise in Ozon — verursacht sein; sie steht in Analogie mit den Verss. von BOHR (Ann. der Physik [3] **27**. 459), der eine derartige sprunghafte Änderung von $p \cdot v$ für Sauerstoff bei 0,7 mm beobachtet hat.

Vermehrt man den Elektrodenabstand um die Größe d, so muß man die zur Aufrechterhaltung eines konstanten Stromes (0,0025 Amp.) erforderliche EMK. um eine Größe $x + y\,d$ steigern. Hier bedeutet x die vor der Vergrößerung des Elektrodenabstandes angelegte EMK., y das Potentialgefälle pro cm in der positiven Lichtsäule. Die Gültigkeit dieser linearen Beziehung beweist, daß das Kathodengefälle von der Länge der positiven Lichtsäule unabhängig ist, und daß man aus der Neigung der Geraden $x + y\,d$ das Potentialgefälle y ohne Einführung einer Hilfselektrode berechnen kann. (Philos. Magazine [6] **15**. 559—69. April. Lab. von TOWNSEND. Oxford.) SACKUR.

Arthur A. Noyes u. **Yogoro Kato**, *Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions, abgeleitet aus Überführungsversuchen mit Salpetersäure.* Aus zahlreichen, tabellarisch zusammengestellten Verss. in Verb. mit Ergebnissen früherer Arbeiten (NOYES u. SAMMET, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 944; **25**. 165; **C. 1902**. II. 1400) ist der Schluß zu ziehen, daß die Überführungszahl des Säureanions u. damit das Verhältnis der Geschwindigkeit der Anionen zu der des H-Ions bei sehr kleiner Konzentration (0,001-n. und weniger) einige Prozente niedriger ist als bei mäßiger Konzentration (0,05—0,005-n.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 318—34. März 1908. [31/12. 1907.] Boston. Research Lab. of Physical Chemistry of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

Arthur A. Noyes in Gemeinschaft mit **A. C. Melcher**, **H. C. Cooper**, **G. W. Eastman** u. **Yogoro Kato**, *Die Leitfähigkeit und Ionisation von Salzen, Säuren und Basen in wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen.* Die Ionisation von Salzen, starken SS. und Basen ist eine Erscheinung, die in erster Linie nicht durch rein chemische Verwandtschaften bedingt ist, sondern durch elektrische Kräfte, die von den Ladungen der Ionen herrühren. Sie wird nicht von der chemischen Massenwirkung beeinflußt, sondern wird von gewissen, vergleichsweise einfachen, allgemeinen Gesetzen geregelt, die empirisch ziemlich sichergestellt sind, deren theoretische Deutung aber noch unbekannt ist. Sie unterscheidet sich demnach in jeder Hinsicht von der gewöhnlichen Dissoziation chemischer Substanzen, zu der die Ionisation schwacher SS. u. Basen zu rechnen ist. Für diesen Schluß sprechen die angenäherte Identität der Ionisationswerte für Salze desselben Ionentypus, die Existenz einer einfachen Beziehung zwischen dem Wert der unionisierten Fraktion und dem Prod. der Wertigkeiten der Ionen, die geringe Wrkg. der Temperatur auf die Ionisation von Salzen und ein Parallelismus zwischen der Größe dieser Wrkg. und der Wrkg. auf die DE. des W., der Wert einer Exponentialbeziehung zwischen Ionisation und Konzentration, der sich von dem, wie ihn das Massenwirkungsgesetz verlangt, unterscheidet und für alle Temperaturen und für verschiedene Salzionentypen angenähert derselbe ist, und schließlich die Tatsache, daß die optischen u. andere ähnliche Eigenschaften der gelösten Salze unabhängig von ihrer Konzentration sind und damit von ihrer Ionisation, solange die Lösung mäßig verdünnt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 335—53. März 1908. [Dez. 1907.] Boston. Research Lab. of Physical Chemistry of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

M. M. Smoluchowski, *Kinetische Theorie der Opalescenz der Gase im kritischen Zustand und gewisse dementsprechende Erscheinungen.* Der Vf. weist auf die verschiedene Arbeits- und Anschauungsweise der Thermodynamik und der kinetischen Theorie hin. Im allgemeinen führen beide Methoden zu denselben Resultaten; doch muß man nach Fällen suchen, wo Abweichungen auftreten, die direkter Beobachtung zugänglich sind; solche Fälle behandelt der Vf. in der vorliegenden Arbeit.

Die *Brownsche Molekularbewegung* in Gasen und Fll. (cf. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**. 577; C. **1907**. I. 203. 1374) ist nur kinetisch, nicht thermodynamisch zu erklären, u. auf Grund der kinetischen Theorie sogar quantitativ zu behandeln. Ebenso läßt die kinetische Theorie Ungleichheiten in der D. von Gasen und Fll. vorhersehen, die den Lehren der Thermodynamik zuwiderlaufen und bei Zustandsgleichungen der Gase, wie der VAN DER WAALSschen Gleichungen, bisher nicht berücksichtigt sind.

Diese „zufällige Anhäufung von Molekeln" (condensation accidentelle) wird in nicht kurz wiederzugebender Weise mathematisch behandelt. Die mittlere Abweichung in der D. ist von der Natur des Gases unabhängig und hängt nur von der Zahl der vorhandenen Moleküle ab. Jede Heterogenität muß sich als Opalescenz zeigen. In der Nähe des kinetischen Zustandes ist solche in der Tat beobachtet worden, vor dem Verschwinden des Meniscus in beiden Phasen, nachher in der gesamten homogenen Phase. Die Theorie des Vfs. nähert sich in manchem der TRAUBEschen Anschauung von den gasogenen und liquidogenen Molekeln, da der Vf. verdichtete und verdünnte Partien annimmt. Doch bleibt die klassische Theorie der kritischen Erscheinungen unberührt. Über die Dauer der Dichtigkeitsänderungen sagt die Theorie des Vfs. nichts aus.

Die kritischen Lösungserscheinungen werden behandelt. Die Stabilität der kleinen und kleinsten Flüssigkeitstropfen ist durch die Ggw. von Staubteilchen erklärt — ohne innere Wahrscheinlichkeit. Der Vf. kann das Bestehen der Opalescenz ungezwungen nach seiner Theorie erklären. — Kleinere Konzentrationsunregelmäßigkeiten muß es nach der kinetischen Theorie in jeder Lsg. geben; sie steigen proportional der Quadratwurzel aus dem Mol.-Gew. des Gelösten, müssen also in kolloidalen Lsgg. am größten sein. Optische Messungen an Lsgg. könnten ein Mittel an die Hand geben, um mit Hilfe der Formeln des Vfs. den Durchmesser der Molekeln zu erhalten.

Mit Hilfe der besprochenen Konzentrationsunterschiede könnte man Systeme konstruieren, die dem zweiten Hauptsatz widersprechen. Zum Schluß kombiniert der Vf. seine Anschauungen mit denen von BAKKER (Übergangsschicht zwischen Fl. und Dampf). An kleinen Oberflächen, namentlich in der Nähe der kritischen Temperatur, muß das Licht an Flüssigkeitsoberflächen immer mehr diffus zerstreut werden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 1057—75. Dezember 1907.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Max Trautz, *Beiträge zur Photochemie. I. Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme.* Nimmt man an, daß für ein homogen bestrahltes System die Gasgesetze und das BEER-LAMBERTsche Absorptionsgesetz gelten, so lassen sich lediglich mit Hilfe der Thermodynamik eine Reihe von Sätzen über das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Systeme ableiten, die an der Erfahrung mit Erfolg geprüft werden können. Zunächst folgt, daß in Systemen ohne Absorption eine Lichtwrkg. nur nach Maßgabe des Lichtdruckes eintreten, aber unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze bleiben muß. Eine strenge Umkehrbarkeit der Lichtwrkg. in absorbierenden Systemen nach dem Schema:

$$A + \text{Licht} \longrightarrow B$$
$$B \longrightarrow A + \text{Licht (Lumineszenz)}$$

ist bis jetzt niemals nachgewiesen worden und erscheint unwahrscheinlich. Die sogenannten umkehrbaren Lichtrkk. verlaufen vielmehr nach dem Schema:

$$A + \text{Licht} \longrightarrow B$$
$$B \text{ (im Dunkeln)} \longrightarrow A.$$

Für die durch das Licht geleistete Arbeit muß nach dem 2. Hauptsatz eine Gleichung: $A = q\frac{T_1 - T}{T_1}$ gelten, wenn T_1 die „Strahlungstemperatur" bedeutet; T_1 ist eine Funktion von Schwingungszahl und Intensität, und zwar ist sie gleich der Temperatur eines schwarzen Körpers, der die betreffende Strahlung aussenden würde. Durch weitere Ausführung dieser Gleichung ergeben sich wenigstens in erster Annäherung einige bekannte photochemische Gesetze über den Einfluß von Lichtintensität, Schwingungszahl, den Temperaturkoeffizienten der Rk. und andere Folgerungen, die im Ref. nicht alle wiedergegeben werden können. Diese Gesetze müssen auch für die sogenannten „nicht umkehrbaren", katalytisch beeinflußten photochemischen Rkk. gelten, da in diesen die Lichtwrkg. nach WEIGERT auf die B. von Katalysatoren durch das Licht (S. 92), also auf eine umkehrbare Lichtwirkung zurückgeführt ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 169—93. April. [29/1.] Freiburg i. B. Physik. Chem. Inst.) SACKUR.

H. Erfle, *Über den aus der Elektronentheorie folgenden Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.* (cf. auch S. 508.) DRUDE hat (Ann. der Physik [4] **14**. 677 u. 936; C. **1904**. II. 983) gezeigt, wie sich mit Hilfe der Elektronentheorie aus der Dispersion einer Substanz ein Wert p (unterer Grenzwert) für die Gesamtzahl der schwingungsfähigen Elektronen pro Molekül berechnen läßt, und er hat diesen Grenzwert für eine Reihe von Substanzen berechnet. DRUDE hat auch bereits darauf hingewiesen, daß dieser Grenzwert p oder der proportionale $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$, (worin e/m etwa $1{,}5 \cdot 10^{-7}$), von der Konstitution der Substanz abhängig ist u. sich bei Verbb. additiv aus den $p \cdot e/m$-Werten der einzelnen Atome berechnen läßt. Dieser Grenzwert stellt also eine konstitutive Konstante dar, ähnlich der Molekularrefraktion, und Vf. unternimmt es für eine große Anzahl (etwa 150) meist organischen Verbb. die $p \cdot e/m$-Werte zu berechnen, um daraus die Werte für die einzelnen Atomgruppen abzuleiten.

Die p-Werte werden aus den Dispersionsmessungen nach der durch Vernachlässigung des Einflusses der ultraroten Absorption vereinfachten DRUDEschen Formel:

$$p \cdot e/m = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}\right) \frac{(n_1^2 - 1)(n_2^2 - 1)}{n_1^2 - n_2^2}$$

berechnet. Die p-Werte steigen für die meisten organischen Verbb. mit wachsender Wellenlänge (nach DRUDE ein Kriterium dafür, daß die betreffenden Substanzen mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzen); Vf. berechnet daher die Werte alle für ein bestimmtes Intervall im Spektrum, nämlich zwischen den Linien H_β u. H_γ. Die einzelnen Werte für $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ müssen im Original nachgesehen werden, sie lassen sich gut additiv berechnen, wenn man für die einzelnen Atome und Atomgruppen die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte für $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ annimmt. In den *Methanderivaten*, ferner in *Benzolderivaten* für direkt am Benzolkern stehende Atome und Gruppen:

CH_2	5,65	O in Äthern	2,11
Carbonylsauerstoff O″	2,01	H	1,60
O′, Hydroxylsauerstoff	2,51	C	2,45
O< Estersauerstoff	3,53	C=O-Gruppe	4,46

OH-Gruppe	4,11	Benzolring	—7,61
—O—C═O-Gruppe	7,99	Eine Kohlenstoffdoppelbindung	—5,03
Cl	6,25	Zwei Doppelbindungen	—6,10
Br	5,92	Eine Acetylenbindung	—1,82
F	2,21	Naphthalindoppelring	—20,29

Dagegen in Benzolderivaten, für Atome und Atomgruppen, die nicht direkt am Benzolkern stehen:

H 1,02; C ··2,30; OH-Gruppe 1,84; Cl 3,63; O″ + O< ·····2,36.

Substanzen mit Doppelbindungen ergeben kleinere Werte für $p \cdot e/m$; daher ist das der Doppelbindung entsprechende Inkrement in der obigen Tabelle eine negative Größe; ähnlich verhält sich der Benzolring. Außerdem sind in Benzolderivaten verschiedene Werte für die einzelnen Atome und Atomgruppen anzunehmen, je nachdem dieselben am Benzolkern oder an einer Seitenkette sitzen. Von N-Verbb. wurden nur wenige durchgerechnet: der Einfluß von *Stickstoff* scheint ein komplizierter zu sein, da beim Eintritt von N in das Molekül sich die p-Werte für H, C und O ändern.

Die Werte für $p \cdot e/m$ sind zwischen 10 und 30° unabhängig von der Temperatur. Die Grenzwerte $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ sind ähnlich wie die Molekulardispersion sehr empfindlich für Konstitutionsverschiedenheiten, und auch sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen einer Substanz; sie können also neben Molekulardispersion und Molekularrefraktion zur Feststellung der *Reinheit* und der *Konstitution einer Substanz* dienen. Gegenüber der Molekulardispersion und der Molekularrefraktion hat nach Ansicht des Vfs. der neue Begriff den Vorteil der größeren Anschaulichkeit: schon aus der Definition als Gesamtzahl der schwingungsfähigen Elektronen ersieht man, daß eine additive Konstante vorliegt. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 399 bis 421. 21/1. 1908. [Okt. 1907.] München. Techn. Hochschule. Phys. Inst.) BRILL.

H. Erfle, *Zur anomalen Dispersion der Metalldämpfe.* Das bisherige Resultat aller Unterss. ist: Geht man von einer Absorptionslinie, welche anomale Dispersion zeigt, aus nach der Seite der kleineren Wellenlängen, so gelangt man zu Brechungsexponenten, die kleiner als 1 sind, auf der anderen Seite sind sie größer als 1. Quantitative Beststt. sind außerhalb der Absorptionslinie sehr schwierig, im Absorptionsgebiet fast unmöglich. Man hat sehr komplizierte Interpolationsformeln aufgestellt. Man hat für Na-Dampf bei 588,29 $\mu\mu$ einen Brechungsexponent 0,194, bei 590,06 $\mu\mu$ aber 1,781 beobachtet! Doch lassen die Extrapolationsformeln — von denen der Vf. die DRUDEsche bevorzugt — noch weit extremere Werte erwarten (z. B. für *Natriumdampf* Werte zwischen 0,00475 u. 14,02 bei 588, 988 u. 589 $\mu\mu$). Die PLANCKsche Theorie gibt noch weiter auseinanderliegende Werte. Die PLANCKsche und die DRUDEsche Theorie stimmen bezüglich der Dispersionskurve und der Absorptionskurve eines Metalldampfes im Absorptionsstreifen fast vollkommen überein. Auch nach der LORENTZschen Theorie können der Brechungsexponent u. der Extinktionsmodul in den Absorptionsstreifen Werte annehmen, die alle bisher beobachteten Zahlen übertreffen. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**. 35—53. 15/2. [4/1.*] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Hans Geiger, *Die Unregelmäßigkeiten in der Strahlung radioaktiver Stoffe.* Bei allen Verss., bei denen die Ionisationsströme zweier radioaktiver Stoffe miteinander verglichen wurden, hat es sich als unmöglich erwiesen, die Elektrometernadel völlig zur Ruhe zu bringen. Vielmehr wurde stets ein Oszillieren um eine Gleichgewichtslage beobachtet. Nach v. SCHWEIDLER (Internationaler Kongreß für

Radiologie 1905) läßt sich dieser Effekt aus dem unregelmäßigen Zerfall der Atome nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung vorausberechnen. Die Verss. des Vf. bestätigen diese Theorie, doch wird das Schwanken der Nadel nur für die *Ionisation* durch α-Strahlen deutlich beobachtet, während β-Strahlen einen kaum merklichen Effekt hervorrufen. Es läßt sich theoretisch berechnen, daß bei β-Strahlen die Schwankung nur den 5. Teil des bei α-Strahlen beobachteten Wertes betragen kann. Der absolute Betrag der Schwankung selbst kann aus einigen von RUTHERFORD gegebenen Zahlen über das Ionisationsvermögen der α-Strahlen und die Ladung eines Ions berechnet werden und wird durch das Experiment völlig übereinstimmend gefunden. Zu dem gleichen Ergebnis sind kürzlich auch MEYER und REGENER gekommen (S. 918 und 1515). (Philos. Magazine [6] **15**. 539—47. April. Univ. of Manchester.) SACKUR.

Edgar Buckingham, *Die thermodynamische Korrektion des Stickstoffthermometers.* Die Abweichungen des Stickstoffs von den Gasgesetzen, die die Angaben eines Stickstoffthermometers korrigieren, können berechnet werden, wenn der JOULE-THOMSONsche Effekt für *Stickstoff* bekannt ist. Vf. diskutiert die in der Literatur vorhandenen Zahlen und gibt schließlich folgende Tabelle, die den Angaben eines Gasthermometers bei dem konstanten Druck von 1000 mm Hg hinzugefügt werden müssen:

$t°$	200	400	600	800	1000	1200
	0,024	0,139	0,305	0,514	0,734	0,961.

(Philos. Magazine [6] **15**. 526—38. April 1908. [9/11. 1907.] Nat. Bureau of Standard. Washington. D. C.) SACKUR.

Hermann Sommerlad, *Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas.* Über warmes W. füllt man ein Reagensrohr bei Lampenlicht mit Chlor aus HCl u. MnO_2, nicht aus Chlorkalkwürfeln, u. mit H_2, verschließt es fest mit einem Gummistopfen und überdeckt es, den Stopfen nach unten, mit einem roten Lampenzylinder. Mg-Blitzlicht bringt jetzt keine Explosion hervor, wohl aber, wenn man den roten Zylinder durch ein blaues Glas ersetzt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 114. März. Breslau.) LEIMBACH.

C. Willgerodt, *Drei Vorlesungsversuche zur Darstellung von Jodidchloriden, Jodo- und Jodiniumverbindungen.* 1. Erzeugung von *Phenyljodidchlorid* aus Jodbenzol. Man benetzt die Innenwand eines mit Cl gefüllten Zylinders mit einer Chlf.-Lsg. von Jodbenzol; augenblicklich addiert sich das Cl, u. die Zylinderwand überwächst mit Krystallen von Phenyljodidchlorid. Noch überraschender gestaltet sich der Vers., wenn die Lsg. mit einer Zerstäubungsspritze eingeführt wird. — 2. Darstellung von *Jodobenzol* aus Phenyljodidchlorid. Man verreibt Phenyljodidchlorid mit Chlorkalklsg. u. erhitzt zum Sieden. Unter Cl-Entw. verschwindet die gelbe Farbe, u. beim Abkühlen erfüllt das Jodobenzol die ganze Fl. mit weißen Krystallen. — 3. Darstellung von *Diphenyljodiniumchlorid und -jodid* aus Phenyljodidchlorid. In einem Reagensglas verreibt man Phenyljodidchlorid mit NaOH und erhitzt so lange, bis die feste Substanz verschwunden, d. h. in Jodbenzol, Diphenyljodiniumhydroxyd und dessen salzsaures Salz übergegangen ist. Ein Teil der klar filtrierten Lsg. wird mit konz. HCl versetzt; durch Hinzufügen von W. löst sich das mitgefallene NaCl, u. das Jodiniumchlorid bleibt als weißer, flockiger Nd. zurück. — Zu dem zweiten Teil der Lsg. gibt man KJ; beim Schütteln ballt sich das Diphenyljodiniumjodid zu fast weißen, krystallinischen MM. zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1097—98. 11/4. [24/3.] Freiburg i. B.) JOST.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer u. O. Ringe, *Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffperoxyd.* Das H_2O_2 bildet sich bei hoher Temperatur aus seinen Komponenten in analoger Weise wie Ozon; man muß nur dafür sorgen, daß das einmal entstandene Prod. nicht längere Zeit Temperaturen ausgesetzt ist, bei denen sein Gleichgewichtsbetrag minimal, seine Zerfallsgeschwindigkeit aber groß ist. Einige derart theoretisch mögliche Darstellungsweisen haben Verff. praktisch durchgeführt. — Bläst man aus einem schmalen Glasspalt mit 3—4 cm Hg-Druck *Wasserdampf gegen* einen glühenden *Nernststift* (110 Volt und 0,25 Amp.) und kondensiert den Dampf sofort, so zeigt das Kondensat beim Titrieren mit $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$, je nach den Versuchsbedingungen, einen Gehalt an H_2O_2 bis $^1/_{20}$ %. — In gleicher Weise wird H_2O_2 gebildet, wenn man Wasserdampf und O mit genügend großer Strömungsgeschwindigkeit durch dünnwandige, 8—10 cm lange Röhrchen aus reiner *Magnesia* schickt, die von außen erhitzt werden. Bei einem Dampfdruck von 4 cm erwies sich als zweckmäßigste lichte Weite für die Röhrchen 0,6 mm; weniger gute Resultate lieferten unter den gegebenen Bedingungen Durchmesser von 0,3 u. 1,0 mm. Um den Dampf vorzuwärmen, heizt man den mittleren Teil des Magnesiaröhrchens durch einen Bunsenbrenner, während das freistehende Ende, das mit einer darübergeschobenen, kleinen Asbestplatte direkt an einen Zinnkühler stößt, durch einen Leuchtgas-Sauerstoffbrenner auf blendende Weißglut erhitzt wird. Im günstigsten Falle enthielt das Destillat 0,0045 % H_2O_2. Wurde die Magnesiaröhre, statt an ihrem Ende, in der Mitte auf Weißglut erhitzt, so gestaltete sich die Ausbeute ganz minimal, weil dann die Gase sich noch innerhalb der Capillaren beträchtlich abkühlten und nicht wie sonst direkt in den kalten Kühler strömten.

Anschließend an Verss. von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1890) und von ENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1109), haben Vff. H_2O_2 dargestellt durch Anblasen von H-Flammen mit Wasserdampf, und zwar mit sehr günstigem Ergebnis. Eine aus senkrecht stehender Quarzcapillare (1 mm lichte Weite) brennende H-Flamme von 4—5 cm Höhe wird durch Wasserdampf, der aus einer anderen, schwach nach unten geneigten Capillare ausströmt, in das aus reinem Zinn bestehende Rohr des Kühlers hineingeblasen. Die Dampfdüse befindet sich in Höhe des mittleren Drittels der H-Flamme, 4—6 mm von ihr entfernt. Mit dieser Vorrichtung gelang es, eine H_2O_2-Lsg. von 0,007 % herzustellen. — Auch aus der nichtleuchtenden Bunsenflamme, selbst auch Alkoholflammen, läßt sich in analoger Weise H_2O_2, mit etwas O_3 gemischt, herstellen. — Während man nach NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 713) bei der Durchfunkung von ruhenden Gemengen von Wasserdampf und O kein H_2O_2 erhält (weil die Abkühlung der erhitzten Gase nicht schnell genug erfolgt), bildet sich dasselbe nachweisbar, wenn man Wasserdampf gegen Lichtbögen und Funkenstrecken bläst. O, gegen die verkleinerte Funkenstrecke eines Induktoriums geblasen, liefert reichlich Ozon; man muß das Anblasen so einrichten, daß die fahlgrüne Gashülle, welche die eigentliche Funkenbahn umgibt, fortgeweht wird. Um für die Darst. von H_2O_2 die Funkenstrecke möglichst gut auszunutzen, läßt man die Entladung durch den capillaren Teil einer Quarzröhre gehen, aus welcher das Gemenge von Wasserdampf und O austritt. Zu diesem Zweck liegt einer der Elektroden-Pt-Drähte im Rohr, der andere ist ringförmig vor dessen Mündung angeordnet. Bei ca. 300 mm Hg-Druck erhält man Lsgg. von ca. 0,002 % H_2O_2. Aus einer Tabelle ist ersichtlich, daß die Ausbeute kaum von der Länge der Funkenstrecke, dagegen wesentlich von der Stromstärke abhängt, mit der das Induktorium betrieben wird; z. B. 1 mm

Funkenstrecke, 1,8 Amp.: 0,0008% H_2O_2; dagegen 1 mm, 3,7 Amp.: 0,0021% H_2O_2. Bedingung ist, daß man durch genügende Blasgeschwindigkeit eine rasche Abkühlung der durch die Funkenstrecke erhitzten Gase herbeiführt.

Schließlich erhält man auch H_2O_2 aus Wasserdampf und O mittels stiller elektrischer Entladung in der BERTHELOTschen, bezw. SIEMENSschen Röhre. Diese hängt in schwach wasserhaltigem, mit KBr versetztem Glycerin, und zwar derart, daß sich der ganze Durchladungsraum innerhalb desselben befindet, die mittlere Röhre, welche gleichfalls Glycerin + KBr enthält, ragt 10 cm über das Niveau des Glycerinbades hinaus. Man verwendet Glycerin an Stelle des angesäuerten W., damit bei 130° gearbeitet werden kann; durch KBr wird das Glycerin besser leitend. Durch diese Röhre leitet man von unten nach oben überhitzten Wasserdampf oder ein Gemisch desselben mit O oder Luft. Dieser App., wie auch die früher benutzten, sind durch Skizzen erläutert. Wird Dampf allein durchgeleitet, so bilden sich nur Spuren H_2O_2; bei Anwesenheit von O steigt der Gehalt auf ca. 0,0027% H_2O_2. Bessere Resultate ergeben sich, wenn man statt O Luft anwendet. Die Menge überdestillierendes W. beträgt ca. 35 g pro Stunde, die des O bis zu 6 Blasen in der Sekunde. Durch Vergrößerung der Stromstärke wächst die H_2O_2-Menge, während eine Verstärkung des Dampfstromes die Konzentration herabsetzt. — Bei allen diesen Verss. bildet sich auch Ozon, das leicht am Geruch zu erkennen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 945—54. 11/4. [6/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Ernst Cohen u. **J. Olie**, *Über die Allotropien des Phosphors.* Aus den Ergebnissen ihrer Unterss. über den Phosphor teilen Vff. vorläufig mit, daß für die Umwandlung des gelben P in den metallischen bei 450—550° ein Geschwindigkeitsmaximum besteht, wie es schon BAKHUIS ROOZEBOOM (die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre **1**. 172. [1901]) vermutet hat, ferner, daß der rote P eine feste Lsg. des gelben im metallischen P zu sein scheint, was bereits SCHENCK (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 117; C. **1905**. I. 917) vermutet hat. (Chemisch Weekblad **5**. 221. 28/3. [März.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

Camille Matignon, *Bildung und Darstellung von Aluminiumcarbid.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 355—62. 20/3. — C. **1907**. II. 2025; **1908**. I. 796.) DÜSTERBEHN.

G. J. Elias, *Über die anomale magnetische Rotationsdispersion der seltenen Erden.* Die Abhandlung von WOOD (S. 927) über die anomale Dispersion der magnetischen Drehung in *Neodym* gibt dem Vf. Veranlassung, an seine bereits früher veröffentlichten Verss. über die gleiche Erscheinung in einer Lsg. von *Erbiumchlorid* hinzuweisen (Physikal. Ztschr. **7**. 931). Die von ihm benutzte direkte Methode ist genauer als die von WOOD benutzte indirekte (vergl. auch H. DU BOIS und G. J. ELIAS, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 29/2. 1908). Die Unters. wird fortgesetzt. (Philos. Magazine [6] **15**. 538—39. April. [15/2.] Berlin. BOSSCHA Lab.) SACKUR.

Gregory Paul Baxter u. **Herbert Wilkens Daudt**, *Das Mitreißen löslicher Oxalate durch Oxalate der seltenen Erden.* Im Anschluß an die früheren Unterss. von BAXTER u. GRIFFIN (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1684; C. **1907**. I. 459) haben Vff. das *Verhalten des Neodyms, Lanthans, Samariums und Yttriums beim Fällen durch Alkali- oder Ammoniumoxalat* geprüft. Es zeigte sich, daß die Oxalate aller untersuchten seltenen Erden eine deutliche, aber wechselnde Tendenz besitzen, die Oxalate der Alkalien und des Ammoniums mitzureißen. Diese Tendenz steigt mit steigender Konzentration des molekularen Alkalioxalats im Moment der Fällung. Kalium- u. Ammoniumoxalat werden in stärkerem Grade mitgerissen als Natrium-

oxalat. Bei der Fällung mit Natriumoxalat werden in den meisten Fällen auch aus neutraler Lsg. Ndd. erhalten, die nur wenig mit Natriumoxalat verunreinigt sind. Bei höherer Temperatur werden die l. Oxalate in stärkerem Grade mitgerissen als bei niedrigeren Temperaturen. Ist während der Fällung beträchtlich mehr als die dem Alkalioxalat äquivalente Menge einer starken S. zugegen, so daß die Konzentration des molekularen Alkalioxalats beträchtlich herabgesetzt wird, so wird in den meisten Fällen das Mitreißen von Alkalioxalat fast vollkommen verhindert. Beim Yttrium findet nur eine geringe Verminderung der eingeschlossenen Oxalatmenge statt. Soll das Oxalat einer seltenen Erde durch Alkali- oder Ammoniumoxalat in möglichst reinem Zustande niedergeschlagen werden, so muß die Fällung aus kalter, verd. Lsg. bei Ggw. von so viel starker S. vorgenommen werden, daß beträchtlich mehr als die dem Alkalioxalat äquivalente Säuremenge vorhanden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 563—72. April. [20/1.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Victor Lenher, *Yttriumerden. 1. Mitteilung.* Die zur Trennung der *Erden der Yttriumgruppe* bisher angewandten Methoden beruhen auf fraktionierter Fällung, fraktionierter Krystallisation oder fraktionierter Zers. leicht zersetzlicher Salze wie der Nitrate. Der Erfolg jeder dieser Methoden ist weitgehend von den Mengenverhältnissen abhängig, in denen die verschiedenen Konstituenten in den Gemischen vorhanden sind. Die gleiche Methode gibt deshalb bei verschiedenen Ausgangsmaterialien häufig wesentlich verschiedene Resultate. Vf. berichtet in der vorliegenden Abhandlung über Verss. zur *Trennung der Yttriumerden aus Samarskit durch fraktionierte Fällung der Succinate.* Samarskit wurde zunächst mit konz. HF behandelt. Das Mineral löst sich unter Aufbrausen. Dabei gehen Niob und Tantal in Lsg., während die Erden als unl. Fluoride zurückbleiben. Die letzteren wurden mit konz. H_2SO_4 bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln erhitzt, aus dem Rückstande die Sulfate der Erden und des Urans durch W. extrahiert, die Sulfatlsg. mit NaOH nahezu neutralisiert und die Erden durch Oxalsäure gefällt. Die rohen Oxalate wurden in die Oxyde übergeführt, diese in HNO_3 gel. u. die HNO_3-Lsg. mit h. gesättigter Kaliumsulfatlsg. u. festem Salz behandelt. Aus der so gewonnenen Lsg. des l. Yttriumdoppelsulfats wurden die Erden wieder mit Oxalsäure ausgefällt u. die Oxalate wie vorher in das l. Doppelsulfat übergeführt. In einer konz. Lsg. der nach dreimaliger Wiederholung dieser Operationen erhaltenen Nitrate konnten weder die Didyme durch ihr charakteristisches Absorptionsspektrum, noch Cer durch H_2O_2 nachgewiesen werden.

Die *Trennung der Yttererden durch fraktionierte Fällung der Succinate* (mit **R. C. Benner**) wurde in der folgenden Weise ausgeführt. 100 g des Oxydgemisches wurden in HNO_3 gel., die Lsg. mit NH_3 neutralisiert, die neutrale Lsg. zum Liter verd., zum Sieden erhitzt und mit gesättigter Lsg. von neutralem Natriumsuccinat in Anteilen von je 100 ccm versetzt. Nach jedem Zusatz wurde 15 Minuten lang gekocht, die in feinkrystallinischem Zustande sich ausscheidenden Succinate abfiltriert und mit 400 ccm h. W. gewaschen. Die einzelnen Fraktionen wurden getrocknet und in die Oxyde übergeführt und kleine Anteile derselben zur Best. des At.-Gew. und zur Prüfung der Absorptionsspektren benutzt. Es wurden so 12 Fraktionen erhalten, deren At.-Gew. von 114,2 bis 95,8 schwankte. Die Fraktionen wurden zu drei und drei wieder vereinigt und die Fraktionierung wiederholt. Nach dreimaligem Fraktionieren hat das Element des am leichtesten l. Anteils das At.-Gew. 93. Die Fraktion besteht aus Yttrium mit kleinen Mengen Samarium, Europium u. Holmium. Die am schwersten l. Fraktion gibt eine gelbe Erde vom At.-Gew. 139, die aus einem Gemisch von Yttrium mit Terbium, Holmium, Europium, Samarium und Erbium besteht.

Als Kontrolle kann das At.-Gew. mit genügender Genauigkeit durch Best. der

Oxalsäure im Erdoxalat ermittelt werden. Die beste Methode zur Fällung der Oxalate der Yttererden besteht nach den Erfahrungen des Vfs. darin, daß man eine sehr schwach saure Lsg. von 1 g oder weniger des Nitrats auf ca. 500 ccm verd. und aus der sd. Lsg. das Oxalat durch eine verd. Lsg. von reiner Oxalsäure fällt. (Vgl. dazu BAXTER, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1684; C. **1907**. I. 459 und das vorsteh. Ref.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 572—77. April. Madison. Univ. of Wisconsin.) ALEXANDER.

Bernhard Neumann, *Silicium als Reduktionsmittel für die Oxyde schwer schmelzbarer Metalle.* Infolge der hohen Bildungswärme des SiO_2 (196 000 cal.) kann man metallisches *Silicium* oder *Ferrosilicium*, die jetzt beide im Handel leicht erhältlich sind, zur Reduktion von schwer schmelzbaren Metalloxyden verwenden. Man schmilzt in einem elektrischen Ofen mit vertikalen Elektroden ein Gemisch von Tonerde und Kalk und gibt das Gemenge des zu reduzierenden Oxyds mit Silicium hinzu. Das reduzierte Metall fällt dann zu Boden, während das entstehende SiO_2 verschlackt wird. Auf diese Weise gelang es, *Chrom*, *Wolfram*, *Molybdän* und *Titan* darzustellen. Die reduzierten Metalle sind jedoch niemals rein, sondern enthalten Beimengungen von Silicium (etwa 2%) u. auch Kohlenstoff. Das Verf. dürfte zur Darstellung kohlenstoffarmer Ferrolegierungen Anwendung finden können. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 169—72. 3/4. [16/3.] Chem. Techn. u. Elektrochem. Inst. Techn. Hochschule. Darmstadt.) SACKUR.

Henry George Denham, *Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Chromisulfats.* (cf. S. 788.) Bei dem blauen Chromisulfat (hergestellt nach RICHARDS und BONNET, Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 29; C. **1904**. I. 859) zeigen die Hydrolysenkonstanten die beste Konstanz unter Annahme der Gleichungen:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2Cr(SO_4)OH + H_2SO_4 \quad \text{und}$$
$$Cr(SO_4)^{\cdot} + (OH)' \rightleftharpoons Cr(SO_4)OH$$

bei der Berechnung [mit zunehmender Verdünnung scheint auch die zweite Stufe der Hydrolyse: $Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O = Cr_2(SO_4)(OH)_4 + 2H_2SO_4$ aufzutreten]; die Dissoziation des normalen Sulfates würde danach sein:

$$Cr_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Cr(SO_4)^{\cdot} + SO_4''.$$

In Analogie mit früheren Verss. des Vfs. bei den Chloriden ist das blaue Sulfat etwa 1,4-mal stärker als Aluminiumsulfat hydrolysiert; Cr ist in seinen normalen Salzen eine etwas schwächere Base als Al.

Das grüne Chromisulfat enthält nach einem qualitativen Überführungsvers. ein komplexes Kation. Nach Gefrierpunktsbestst. in reiner und in mit Chromihydroxyd gesättigten wss. Lsgg., sowie in n. H_2SO_4-Lsg. ist das Mol.-Gew. des grünen Sulfates doppelt so groß als das des blauen. Das grüne Salz besitzt wahrscheinlich die Formel $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2$ und ist in wss. Lsg. stark hydrolysiert, in konz. nach Gleichung: $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2 + 2H_2O = [Cr_4(SO_4)_4]SO_4(OH)_2 + H_2SO_4$, in verd.: $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2 + 4H_2O = [Cr_4(SO_4)_4](OH)_4 + 2H_2SO_4$. Die Umwandlung des blauen Salzes in das grüne erfolgt nach der Gleichung:

$$2Cr_2(SO_4)_3 = [Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2.$$

Damit ist auch erklärt, daß die Anzahl der elektrischen Ladungen im grünen Salz gleich der Anzahl der Chromatome im Kation (RICHARDS u. BONNET, l. c.) ist. Die Theorien von RECOURA (Ann. Chim. et Phys. [7] **4**. 494 [1895]), WHITNEY (Ztschr. f. physik. Ch. **20**. 40), COLSON (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 119; **145**.

250; C. **1905**. I. 426; **1907**. II. 1310) über die Umwandlung sind mit den Tatsachen im Widerspruch. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 361—77. 27/3. [18/1.] Liverpool. The MUSPRATT Phys. and Elektrochem. Lab.) GROSCHUFF.

Henry George Denham, *Anormales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co* (s. vorst. Ref.). Bei einer früheren Unters. (S. 788) hatte Vf. gefunden, daß die *Hydrolyse von Zinksulfat* u. *-chlorid, Magnesiumsulfat, Cerochlorid, Thoriumsulfat, Nickelsulfat* und *Kobaltchlorid* ein anomales Verhalten zeigt. Vf. teilt jetzt die Verss. eingehender mit. In allen diesen Fällen ändert sich die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration (gemessen wie früher mittels Wasserstoffelektrode) erheblich von Tag zu Tag, ohne daß ein Gleichgewichtszustand eintritt. Diese Änderung ist wahrscheinlich auf die B. kolloider Ndd. (bezw. kolloider Suspensionen) basischer Salze oder Hydrate zurückzuführen. Die %ige Hydrolyse dieser Salze, berechnet aus dem Mittelwert der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen, stimmt befriedigend mit den von anderen gefundenen Zahlen überein. Die Annahme von LEY (Ztschr. f. physik. Ch. **30**. 193; C. **99**. II. 1011), daß diese Änderung auf die Wrkg. des Glases zurückzuführen sei, ist nicht zutreffend, da die Al- u. Be-Salze keine solche Änderungen zeigen. Außer den Alterungserscheinungen zeigen diese Salzlsgg. auch Änderungen mit der Temperatur, welche nahezu reversibel sind. Eine Lsg. von Zinksulfat z. B. zeigte regelmäßig nach zweistündigem Erhitzen auf 100° u. plötzlichem Abkühlen auf 25° nur eine sehr kleine Änderung des Wasserstoffpotentials; der geringe flockige Nd., welcher sich stets beim Erhitzen bildete, muß schon vorher in kolloider Suspension vorhanden gewesen sein. Die Zinksalze schließen sich so in ihrem Verhalten dem Ferrichlorid an. — Bezüglich der Zahlen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 378—94. 27/3. [18/1.] Liverpool. The MUSPRATT Phys. and Elektrochem. Lab.) GROSCHUFF.

K. Bornemann, *Das Schmelzdiagramm der Nickel-Schwefel-Verbindungen.* Wie HESSE (Metallurgie **3**. 377), war es auch dem Vf. nicht möglich, die Verb. NiS (mit 35,32% S) durch Zusammenschmelzen von Ni und S oder überhaupt im geschmolzenen Zustand zu erhalten. Das Zusammenschmelzen ergab einen Körper von 29,6—32,6% S und dann von 43,3% S. *Nickelsulfid*, NiS, kann daher nur bei niederen Temperaturen beständig sein und muß sich beim Einschmelzen unter S-Abgabe zers. Bei irgend einer tiefer geschwefelten Verb. scheint die Zers. nicht Halt zu machen. — Der Vf. nahm ein Diagramm Ni-S auf von 0 bis 31,0% S. Schmelzen von höheren S-Gehalten waren wegen ihrer großen S-Tension unter Atmosphärendruck nicht mehr beständig. — In diesem Bereich erhält man im Gegensatz zu Fe-FeS nur aus einer Fl. bestehende homogene Schmelzen. Ni u. S bilden nur eine im geschmolzenen Zustande noch beständige (nur wenig S abgebende) Verb., Ni_3S_2, vom F. 787°. Bei niederen Temperaturen existiert neben den sonst bekannten höher geschwefelten Verbb., wie NiS, Ni_3S_4, NiS_2, sehr wahrscheinlich die Verb. Ni_6S_5. Schmelzen von dieser Zus. haben bereits S-Tensionen von mehr als 1 Atmosphäre. Von den reinen Körpern Ni_3S_2 und Ni abgesehen, scheiden sich überall aus den Schmelzen Mischkrystalle aus. Diese entmischen sich jedoch beim Abkühlen vollständig unter komplizierten Umwandlungserscheinungen mit meist beträchtlicher Wärmetönung. Durch Abschrecken sind diese Umwandlungen nur teilweise zu überspringen. Selbst ziemlich schnell gekühlte Schmelzen bestehen daher bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 0 und 26,7% S aus mechanischem Gemenge von Ni und Ni_3S_2, zwischen 26,7 und 31,0% S aus ebensolchem Gemenge von Ni_3S_2 mit Ni_6S_5. — Die angeblich vorhandene Verb. Ni_2S existiert nicht, sie entspricht zufälligerweise fast genau dem eutektischen Punkt (644°) zwischen gesättigten Mischkrystallen aus Ni in Ni_3S_2 u. Ni_3S_2 in Ni.

— Die Resultate wurden durch Best. von spezifischem Gewicht und durch mikrographische Unters. an langsam gekühlten und abgeschreckten Proben bestätigt.

Als Ausgangsmaterial dienten dem Vf. reinster, krystallisierter S mit kaum nachweisbaren Spuren von Fe_2O_3 als Verbrennungsrückstand und Ni-Pulver mit 98,84% Ni (Co), wovon etwas über 1% Co, Spuren von Cu, 0,26% Fe, 0,40% Sand etc., 0,20% C, mechanisch beigemengt, u. 0,25% O von Spuren NiO. Qualitativ wurde festgestellt, daß in der Sulfidschmelze neben Spuren SiO_2 merkliche Mengen Al_2O_3 vorhanden waren, die wohl von aufgelöstem Tiegelmaterial herrühren. Die Schmelztiegel waren zum Schutz mit einer dünnen Schicht aus MARQUARDTscher Masse überzogen. Die Erhitzung geschah im Kryptolofen, die Temperaturmessung mit dem LE CHATELIERschen Element u. einem registrierenden Instrument von SIEMENS & HALSKE. Als Schutz für das Thermoelement dienten selbstgefertigte, ca. 10 cm lange, dünnwandige Rohre aus MARQUARDTscher Masse und ein in dieses eingesetztes Quarzrohr. (Metallurgie 5. 13—19. 8/1. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie a. d. techn. Hochsch. Aachen.) BLOCH.

K. Friedrich, *Beiträge zur Kenntnis der Schwefelmetalle PbS, Cu_2S, Ag_2S und FeS.* (Vgl. S. 1609.) Die vorhandenen Angaben über die *Schmelzpunkte von Bleisulfid, Cuprosulfid und Ferrosulfid* weichen zum Teil um mehrere Hundert Grade voneinander ab. Der Vf. bestimmte die Schmelzpunkte dieser Körper neu, ihre Erstarrungsintervalle und besonders das thermische Verhalten der Legierungen mit mehr Schwefel. Das Hauptgewicht legte er auf die Feststellung des Verlaufes der Schmelzdiagrammteile der Systeme PbS—S, Cu_2S—S, Ag_2S—S u. FeS—S, soweit eine solche bei der Flüchtigkeit des S überhaupt möglich war. Die Unterss. hatten jedoch hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Ergebnisse nicht den gehofften Erfolg, denn es war unmöglich, vollkommen und gleichmäßig zusammengesetzte Legierungen zu erhalten. Der Verlauf der Schmelzdiagrammteile PbS—S etc. konnte daher nur angenähert bestimmt werden, für die FF. der reinen Sulfide muß ein Spielraum von ca. $\pm 10^0$ offen bleiben, und über die wahre Form der Abkühlungskurven war es ganz unmöglich, etwas Sicheres zu ermitteln. Als Schmelzöfen verwendete der Vf. für Abkühlungskurven den Kryptolreagensrohrofen (vgl. S. 1658), auf dessen Vorzüge für die Unters. von Speisen und Steinen, besonders bei Anwendung eines dünnen Schutzrohres, hier besonders hingewiesen ist; für Schmelz- u. Abkühlungskurven verwendete er einen mit Strömen niedriger Spannung und hoher Ampèrezahl betriebenen Kohlerohrofen. Die Schmelzungen erfolgten teils ohne, teils unter Zusatz von S, teils ohne Maßregeln zur Verhütung der Oxydation, teils in einer Atmosphäre von H-Gas.

Die Unterss. ergaben unter den vorstehenden Einschränkungen für *Bleisulfid* (Bleiglanz aus Portugal mit 87,1% Pb, 12,9% S u. 0,01% Ag) F. 1120°, für *Silbersulfid* (von MERCK, mit 86,67% Ag und 13,3% S) F. 812°, für *Cuprosulfid* (von MERCK, 79,56% Cu, 20,48% S) F. 1135°, für Schwefeleisen (aus Schwefelkies von Rio auf Elba mit 62,94% Fe und 37,13% S) F. 1171°. Die Erstarrung fand bei sämtlichen untersuchten Legierungen, und zwar auch bei den den reinen Sulfiden entsprechenden Zuss., innerhalb eines größeren Temperaturintervalls statt. Daß in der Nähe der reinen Sulfide das Erstarrungsintervall abnimmt, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. — In den Abkühlungskurven wurde mehrfach ein zweiter Knickpunkt beobachtet, selbst bei nahezu reinem Cu_2S und Ag_2S. — Legierungen mit mehr S, als den Konzentrationen Ag_2S und FeS entspricht, haben einen höheren E. als die reinen Schwefelmetalle; bei PbS dürfte dasselbe der Fall sein, nur bei Cu_2S übt ein Überschuß von S die entgegengesetzte Wrkg. aus. Bei PbS, Ag_2S und FeS ergab sich kein sicherer Anhalt dafür, daß in der Nähe der

reinen Verbb. ein Knick in den Kurven oder ein verdecktes Maximum vorhanden ist.

Dieses Verhalten der Schwefelmetalle beim Erstarren könnte schließen lassen, daß man es in den reinen Sulfiden SbS, Cu_2S, Ag_2S u. FeS nicht mit chemischen Verbb. zu tun hat. Der Vf. diskutiert die Gründe, die gegen eine solche Auffassung sprechen, insbesondere die geringe Beachtung, die der *Wärmeleitfähigkeit in der Metallographie* bisher geschenkt wurde. Er hält an der Ansicht noch fest, daß diese im Feuerfluß abgeschiedenen Sulfide Verbb. seien. Immerhin erfordert sie eine Nachprüfung mit Apparaten, welche es ermöglichen, die S-reicheren Schmelzen ohne wesentlichen Verlust an S oder Sulfid (PbS) sehr langsam abzukühlen. Ungeklärt ist z. B. die Tatsache, daß in der Natur reines FeS nur ganz selten (in den Meteoriten als Troilit) aufgefunden wurde, während Schwefeleisen mit mehr S, als FeS entspricht, als Magnetkies in großen Mengen auf der Erde auftritt. (Metallurgie **5**. 23—27. 8/1. 50—58. 22/1. Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakad. Freiberg in Sachsen.) BLOCH.

William Bettel, *Notiz über die Reinigung von Quecksilber.* Läßt man goldhaltiges Quecksilber mit Cyanidlsg. einige Zeit stehen, dann geht das Au in die Cyanidlsg. Vf. benutzte diese Rk. zur Reinigung von Hg, welches außer anderen Metallen 150 mg Au in 1 kg Hg enthielt. Zur Beförderung der Oxydation wurde der Lsg. (enthaltend 2% von 98%ig. Cyanid) Na_2O_2 (20 g auf 1500 ccm in kleinen Portionen) hinzugesetzt. Die anderen Metalle gehen zuerst, dann Au in Lsg.; nach 14 Tagen konnte Au nicht mehr nachgewiesen werden. Das so erhaltene Hg ist reiner als nach der gewöhnlichen Dest. im Vakuum. Hg geht dabei kaum verloren. Die Reinigungskosten beschränken sich praktisch auf die für das gebrauchte Cyanid. (Chem. News **97**. 158. 3/4. Johannesburg [Transvaal, Südafrika]. Chem. u. metallurg. Lab., 379 Commissioner Street, E.) GROSCHUFF.

Rudolf Ullrich, *Die Reinigung des Petroleumquecksilberschlammes.* Man gießt zuerst das über dem Hg stehende Petroleum ab u. mischt den Rückstand mit der gleichen Gewichtsmenge feingepulverten Tones und rührt tüchtig um, bis das Ganze gleichmäßig gefärbt ist. Die Hauptmenge des Hg scheidet sich am Boden ab, den Rest bis auf ca. 0,4% Verlust, erhält man beim Aufschlämmen des Tones mit W. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 114. März. Tetschen a/E.) LEIMBACH.

A. von Antropoff, *Über Wasserstoffperoxydsalze des Quecksilbers und die Darstellung einer Verbindung HgO_2.* (Vgl. BREDIG u. ANTROPOFF, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 585; C. **1906**. II. 1039.) Für die Katalyse des H_2O_2 durch metallisches Platin (oder andere Metalle) wird als Zwischenprod. eine Verb. Me_xO_y angenommen. Da man diese Zwischenprodd. bisher noch kaum kennen gelernt hat, versucht Vf., eine solche Verb. zu isolieren, und zwar bei der von BREDIG und WEINMAYR (Ztschr. f. physik. Ch. **42**. 601; C. **1903**. I. 685) entdeckten pulsierenden Katalyse des H_2O_2 durch metallisches Quecksilber. Überschichtet man Quecksilber mit einigen ccm einer 10%ig. H_2O_2-Lsg. und setzt einige Tropfen Natriumacetatlsg. ($^1/_{10}$-n.) zu, so erfolgt die Katalyse in regelmäßigem Rhythmus intermittierend, und jedesmal, wenn die O_2-Entw. aussetzt, hat sich das Quecksilber mit einer goldgelben bis braunen Haut überzogen, die sich wieder zersetzt, solange die Katalyse erfolgt. Vf. versucht nun, die Hautsubstanz der pulsierenden Rk. zu isolieren, und gelangt zu einem schwarzen Körper, der sich jedoch bei den Isolierungsverss. immer wieder sofort stürmisch zersetzte. Dieser schwarze Körper nimmt bei längerer Einw. des H_2O_2 eine dunkelrote Färbung an. Hierbei entsteht eine bisher unbekannte explosive, rotbraune Sauerstoffverb. des Quecksilbers, die sich besser aus rotem

Quecksilberoxyd durch Behandlung mit H_2O_2 darstellen ließ. Bei dieser Behandlung verwandelt sich das hellrote Oxyd in wenigen Minuten in ein dunkelrotes Prod., das sich etwa nach $^1/_2$ Stunde dann ganz plötzlich stürmisch zersetzt. Bei 0° ließ sich die Haltbarkeit auf mehrere Tage verlängern. Bei Ggw. von Spuren von Alkali tritt die Zers. schneller ein, während SS. die Haltbarkeit der Verb. erhöhen. Bei großer Vorsicht ließ sich der neue Körper als trockenes, dunkelrotes Pulver isolieren, das sich in W. von Zimmertemperatur unter starker Gasentw. in einen schmutzigbraunen Körper verwandelt, mit W. von 0° unter Umständen unter Abspaltung von H_2O_2 sukzessive in rotes Oxyd oder mit angesäuertem W. in gelbes Oxyd übergeht. Mit konz. H_2SO_4 entsteht langsam eine weiße, feste Verb., die mit W. Ozon entwickelt. Das trockene Präparat ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit über einen Monat haltbar. Es explodiert durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen heftig. Zerstreutes Tageslicht scheint ohne Einw. zu sein. Die neue Verb. hat die Zus. HgO_2 und ist nach der leichten Hydrolyse zu HgO und H_2O_2 ein Wasserstoffperoxydsalz des zweiwertigen Quecksilbers. Für diese Salze schlägt Vf. den Namen *Peroxydate* vor. Danach ist die vorliegende Verb. *Mercuriperoxydat.* Aus gelbem Oxyd und aus manchen Präparaten von rotem Oxyd gelingt die Darst. des Peroxydats nur bei Zusatz kleiner Mengen S. Durch Ozon ließ sich das Peroxydat aus HgO oder Hg nicht gewinnen. Die vorher erwähnte Hautsubstanz der pulsierenden Rk. hält Vf. nach theoretischen Erwägungen mit Wahrscheinlichkeit für eine Quecksilberoxydulverb. des Wasserstoffperoxyds, also *Mercuroperoxydat.* Wahrscheinlich ist dann das Zwischenprod. bei jeder metallischen H_2O_2-Katalyse eine Metalloxydulverb. des Wasserstoffperoxyds. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77.** 273 bis 320. 14/3. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

F. Giesel, *Einiges über Poloniumgewinnung und sein Verhalten.* (Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 2369; C. **1903.** II. 418.) Behandelt man das aus Radiummutterlaugen durch H_2S gefällte PbS mit h., konz. HCl, so geht das Polonium in Lsg. In dem rückständigen $PbCl_2$ verbleibt aber noch eine aktive Substanz, die kein Polonium ist, und die eine konstante β-Strahlung besitzt. Wahrscheinlich liegt in derselben ein noch unbekannter Körper mit langer Lebensdauer vor. — Für die *Gewinnung größerer Poloniummengen* bleibt man nach wie vor auf das Pb der Pechblende angewiesen. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33.** 1667; C. **1900.** II. 77.) Vf. hat 40 kg $PbCl_2$ wie folgt verarbeitet. Man löst dasselbe in W., befreit von der geringen Menge Unlöslichem und versetzt mit wenig verd. H_2SO_4, um Radium möglichst zu entfernen. Dann fällt man die Pb-Lsg. mit NH_3, digeriert mit einem Überschuß reiner, konz. HCl und trennt die saure Lauge vom $PbCl_2$. Aus dieser (eingeengten) Lauge fällt H_2S ein Gemisch von As, Pb, Bi, Cu und Spuren Hg; nach Extraktion der Sulfide mit Schwefelammonium wurde durch sd., konz. HCl einerseits Pb-Bi-Sulfid umgesetzt u. letzteres als Oxychlorid gefällt, andererseits das Cu fast rein als Sulfid gewonnen. Bei letzterem bleibt das Polonium sehr rein zurück, während in das Bi viel Radium E übergeht. Durch Zers. des CuS mit HNO_3 und Übersättigen der Lsg. mit NH_3 erhält man das Polonium in Form spärlicher, kaum sichtbarer, weißer Flocken, die, auf einem Filterchen gesammelt und getrocknet, einen dünnen, gelblichgrauen Überzug hinterlassen.

Dieses Prod. übertrifft an Wrkg. die bisher erhaltenen Poloniumüberzüge auf Metallen. Besonders auffallend ist neben der glänzenden Phosphorescenz am ZnS-Schirm die starke Ozonisierung der Luft, verbunden mit einem Leuchten derselben. Wegen Zers. der anliegenden Papierschicht kann man nach einigen Tagen den Nd. mit einem Messer vom Filter abnehmen; derselbe löst sich in wenig HCl gelbbraun (wie $PtCl_4$); durch HNO_3 oder H_2O_2 wird die Lsg. farblos. Vf. glaubt, daß die Färbung mit Radium D in Beziehung steht. Ein Bi-Blech läuft in der Lsg. braun

und blau an, wie Stahl beim Anlassen. Der doppelseitige Belag (20 × 4 mm) erzeugte, zwischen zwei verbundenen Metallplatten (3,5 × 2 cm) mit gegenseitigem Abstand von 2,2 cm gebracht, bei 440 Volt einen Strom $1,3 \cdot 10^{-6}$ Amp. — Auf Cu-Blechen entstand nur ein leichter, grauweißer Anflug; Pt wurde nicht verändert, obgleich es ebenfalls intensive Wrkg. zeigte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1059—62. 11/4. [23/3.].) JOST.

Lothar Wöhler und **Friedr. Martin**, *Eine neue Oxydationsstufe des Palladiums.* Da *Palladiumdioxyd-* wie -sesquioxydhydrat sich bei Zimmertemperatur selbst in O von 80 Atm. Druck zers., also endoenergetischer Natur sind, so ging man für die Darst. des *Sesquioxydhydrats* vom Oxydulsalz aus. Wie beim Dioxyd benutzt man die *anodische Oxydation* in einer sauren Lsg. *des Oxydulnitrats.* Bei der Elektrolyse einer gekühlten neutralen Lsg. erhält man nur HNO_3- u. HNO_2-haltiges Oxydul. In schwach saurer Lsg. erfolgt die bei der Gewinnung des Dioxyds beobachtete Oxydation nur dadurch, daß man durch starke Kühlung das W. zum Gefrieren und die S. dadurch zur Anreicherung bringt. Zur Darst. löst man ca. 1 g Pd in konz. HNO_3 in geringem Überschuß, kocht, filtriert u. verd. mit W. und ca. 30 ccm $^2/_1$-n. HNO_3 auf ca. 75 ccm. Hierauf kühlt man im Kältegemisch und elektrolysiert mit 0,5 Amp./qcm des Elektrodenplatindrahtbündels etwa 1 Stde. lang; der braune Nd. wird sogleich abfiltriert und mit Eiswasser ausgewaschen. Das so erhaltene Pd_2O_3 ist frei von HNO_3. Filtriert man den Nd. nicht sofort ab, sondern elektrolysiert weiter, so bildet sich Dioxyd; eine 2-n. salpetersaure Lsg. lieferte nach $^1/_2$-stdg. Elektrolyse ein Dioxyd fast theoretischen Gehalts. Die Dioxydbildung geht derart von statten, daß sich Sesquioxyd bei fortgesetzter Elektrolyse spaltet in Dioxyd und Oxydul, welch letzteres durch HNO_3 herausgelöst und weiter oxydiert wird. — In gleicher Weise gelingt die *Oxydation von Palladiumoxydul* zu Sesquioxyd und weiter zu Dioxyd *durch Ozon* in $^1/_2$-n. salpetersaurer Lsg.; in salzsaurer Lsg. nur dann, wenn wenig freie HCl vorhanden ist. Die größere Zweckdienlichkeit der HNO_3 ist bedingt durch die leichtere hydrolytische Spaltbarkeit des Nitrats im Vergleich zum Chloridkomplex zu kolloidal gelöstem Pd-Oxydulhydrat. — Durch Zers. eines Doppelsalzes der Sesquioxydstufe (analog der Gewinnung von Dioxyd) gelang die Darst. des Pd_2O_3 nicht, wegen der großen Zersetzlichkeit, welche diejenige des PdO_2 übertrifft.

Im frischen Zustande ist das Pd-Sesquioxydhydrat schokolade- bis kaffeebraun; die Farbe geht indessen beim Stehen unter W., selbst schon beim Auswaschen in Braunschwarz über, wohl infolge W.-Verlust. Bei Zimmertemperatur zersetzte sich ein Sesquioxyd in 4 Tagen bis fast zum Oxydul; im Vakuum über H_2SO_4 wurde in der gleichen Zeit der Oxyd-O bis fast auf die Hälfte reduziert, während die Substanz noch 20% W. enthielt. Mit dem endoenergetischen Charakter der Oxydhydrate im Einklang steht ihr Verhalten beim Erhitzen, wobei sie spratzen u. unter Erglühen ihren O abgeben. Nach dem Trocknen bildet das Oxyd eine sehr harte, krustige, schwer pulverisierbare Substanz; die Bruchflächen zeigen starken Glasglanz. Erhitzt man, so entweicht zunächst W., wodurch sich ein Spannungszustand herausbildet, der dann bei weiterer Temperatursteigerung sich explosionsartig auslöst; hierbei zerfällt der Körper unter Aufblitzen, indem Abgabe des gesamten Oxydsauerstoffs erfolgt, zu einem feinen, schwarzen Pulver, dessen W.-Gehalt noch ca. 7% beträgt. — Gegen SS. und Basen verhält sich das Sesquioxyd wie das Dioxyd; selbst frisch gefällt, ist es nur träge l. Wl. in k. HNO_3 (D. 1,4); unl. in 2-n. H_2SO_4; konz. H_2SO_4 löst langsam unter O-Entw.; ll. in HNO_3 zu Oxydulnitrat; unl. in Soda; swl. in KOH 1:1. Beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln findet Zers. zu Oxydul statt.

In HCl löst sich Pd_2O_3 spielend unter Cl-Entw. schon bei Zimmertemperatur;

wird stark gekühlt, so entsteht eine braunrote, leicht zers. Lsg. von *Palladiumsesquichlorid.* Mischt man unter Eiskühlung Pd_2O_3 mit KCl u. gibt HCl hinzu, so zeigen sich doppeltbrechende Nadeln von K_2PdCl_4 und Oktaeder von K_2PdCl_6. Wird dagegen das Gemisch von Pd_2O_3 und KCl in Ä. suspendiert und, unter Kühlung mit CO_2 + Ä., HCl-Gas eingeleitet, so bildet sich ein einheitlicher, ockergelber Krystallbrei; es tritt indessen bald Zers. ein. — Besser haltbar ist das Rubidiumpalladiumsesquichlorid, Rb_3PdCl_5, welches in analoger Weise unter Eiskühlung gewonnen wird; regulär krystallisierender, graugrüner Körper; liefert durch Einw. von Wasserdampf unter geringer Cl-Entw. doppeltbrechende Krystalle von Rb_2PdCl_4. Bei der Analyse wurde das als $PdCl_3$ vorhandene Cl durch schwaches Glühen mit Oxalsäure im H-Strom, dann in CO_2 als Glühverlust bestimmt; im Rückstand trennte man das KCl vom Pd durch Auslaugen. — Caesiumpalladiumsesquichlorid, Cs_3PdCl_5, schwarzgrün, getrocknet, schwarzes Pulver (Cs_2PdCl_4 ist hell fleischrot; Cs_3PdCl_6 orangefarben); hält sich im Exsiccator unverändert. Unter partieller Zers. erhält man das Prod. auch aus Pd_2O_3 und CsCl durch HCl bei Zimmertemperatur. — Zu diesen Salzen gelangt man außerdem durch vorsichtige Oxydation von $PdCl_2$-Lsg. mit Cl und Zugabe der Chloride oder durch Einleiten von wenig Cl in die wss. Lsg. von Rb-, bezw. Cs-Pd-Chlorür. Durch Sättigen mit Cl gewinnt man Salze der Dioxydreihe. — Schließlich läßt sich die Sesquichloridstufe noch durch Reduktion des Tetrachlorids darstellen. $PdCl_4$ liefert schon beim Kochen seiner purpurroten Lsg. in W. an der Luft unter Cl-Entw. die braunrote Lsg. des $PdCl_3$, das bei weiterem Kochen in die gelbe Lsg. des $PdCl_2$ übergeht. Die Reduktion der $PdCl_4$-Doppelsalze dagegen zur Sesquioxydstufe gelingt nicht. Die Salze verhalten sich ähnlich wie die der Dioxydreihe; wohl infolge ihrer größeren Löslichkeit sind sie zersetzlicher als die $PdCl_4$-Salze. Beim Kochen mit W. entsteht braune Oxydfällung; desgleichen, wenn man die Doppelsalze in NaOH oder Soda löst. Das schwarze Cs_3PdCl_5 wird bei schwachem Erhitzen braun, dann unter Cl-Entw. fleischrot (Cs_2PdCl_4). — Zum Schluß unterziehen Vff. die energetischen Verhältnisse der Chloride u. Doppelsalze einer Betrachtung. (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 398—413. 27/3. [8/2.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochsch.) JOST.

O. **Makowka**, *Zur Kenntnis des Osmiums.* Die Angabe von PHILIPPS (Ztschr. f. anorg. Ch. **6**. 229), daß beim Einleiten von *Acetylen* in Osmiumlsgg. das Metall sofort gefällt wird, berichtigt Vf. dahin, daß Fll., die in 100 ccm 0,3—0,5 g OsO_4 enthalten, erst nach längerem Zuführen des Gases einen blauschwarzen Nd. geben; wendet man dagegen auf 1 g gel. Os etwa 50 ccm einer gesättigten Lsg. von Acetylen in Aceton an, so tritt momentan Schwarzfärbung unter B. von kolloidal gel. Metall ein, das auch durch Zusatz von Elektrolyten nicht zur Abscheidung zu bringen ist. Erhitzt man diese Lsg. aber im Rohr $^1/_2$—1 Stde. auf 100—110°, so erfolgt quantitative Ausfällung. — Das neue Verf. ist sowohl zur *Darst. von kolloidalem Osmium*, wie auch zur *Bestimmung von Os* neben den von PAAL u. AMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1378; C. **1907**. I. 1395) empfohlenen Methoden gut geeignet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 943—44. 11/4. [7/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Louis Revillon, *Die binären Metallegierungen.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der auf Grund der Phasenlehre mittels der thermischen Analyse und mikrographischer Unterss. in neuerer Zeit bei den Metallegierungen erlangten Resultate. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 93—100. 22/3. und 124 bis 130. 5/4.) GROSCHUFF.

R. Böhler, *Über selektive Färbung.* Vf. hat (1904) die Wirkung einiger Rea-

genzien auf *Metallschliffe* untersucht, um durch die dabei auftretenden unterschiedlichen Färbungen Schlüsse auf die einzelnen Konstituenten zu ziehen. Zwei Mikrophotographien zeigen das Gefüge eines 83%igen Ferrowolframs bei 125-facher linearer Vergrößerung; das eine Bild stellt den Schliff dar nach 30 Minuten langer Ätzung in 2%ig. alkoh. HCl, das andere, nachdem weitere 30 Minuten mit einer verd. wss. Lsg. von Ferrocyankalium behandelt wurde. Die *durch HCl* hervorgerufene *Reliefätzung* läßt zwei weiße und glänzende Gefügebestandteile erscheinen, deren einer durch eine ritzende Spitze nicht verletzt wird. Letzterer erweist sich durch die *selektive Färbung*, welche bei Behandlung *mit Ferrocyankalium* auftritt, als aus zwei Konstituenten bestehend; einer derselben ist tiefblau gefärbt. Wie die Abbildung zeigt, ließ sich in diesem Falle der Farbenunterschied durch die Photographie festhalten. Für andere Fälle, wo die Kontraste wohl mit dem Auge, nicht aber mit der gewöhnlichen Platte wahrnehmbar sind, verspricht sich Vf. Erfolge durch die LUMIÈREsche Farbenphotographie. (Metallurgie **5**. 201—2. 8/4. Kapfenberg, Steiermark. Metallograph. Lab. des Gebr. BÖHLERschen Stahlwerkes.)
JOST.

Organische Chemie.

Frans Maurits Jaeger, *Die Krystallform von aliphatischen Halogenderivaten in bezug auf die Barlow-Popesche Strukturtheorie* (vgl. S. 114). Die Best. der Krystallformen einiger Halogenderivate ergibt Übereinstimmung mit den nach der Theorie von BARLOW-POPE zu erwartenden Formen. — *Tetrabrom-β,β-dimethylpropan*, $C(CH_2Br)_4$, monokline Prismen (a : b : c = 2,2766 : 1 : 3,6486, β = 67° 7′ 30″) aus PAe., F. 163°, D^{15}. 2,596; trikline Krystalle aus Bzl. der Zus. $C(CH_2Br)_4 \cdot C_6H_6$, welche leicht verwittern. — *1,3,5-Hexatriendibromid*, $CH_2 : CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : CH_2$ (VAN ROMBURGH, VAN DORSSEN, Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **9**. 111), monokline Prismen (a : b : c = 2,9021 : 1 : 3,3330, β = 64° 40′ 30″) aus Ä. + PAe., F. 86,5—87°, D^{18}. 2,131. — *1,3,5-Hexatrientetrabromid*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : CH_2$, monokline Prismen (a : b : c = 3,1917 : 1 : 3,635, β = 69° 1′) aus Essigester + Methylalkohol, F. 114—115°, D^{15}. 2,362. — *Tetrajodäthylen*, C_2J_4, monokline Prismen (a : b : c = 2,9442 : 1 : 2,4387, β = 70° 44′ 30″) aus Bzl. + PAe. + wenig A., F. 188°, D^{20}. 2,983. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 29. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 517—24. März. Zaandam.) FRANZ.

J. Houben, *Über die Einwirkung von Alkalien auf Alkylglykolhalohydrinäther*. Auf die Reklamation HOERINGs (S. 812) erwidert Vf., daß für HOUBEN u. FÜHRER (S. 447) sich aus dem Grunde eine Berücksichtigung der HOERINGschen Arbeiten erübrigte, weil die betreffenden Verss. mit anderem Material und von anderen Gesichtspunkten aus unternommen wurden. — Die Ansicht HOERINGs, daß ungesättigte Äther der Formel $Alk \cdot O \cdot C(R) : CH_2$ gegen Alkalien durchaus beständig seien, trifft nicht allgemein zu, da z. B. der aus dem Phenylglykolchlorhydrinäther erhältliche Körper $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH_2$ beim Kochen mit einer Ätzkalilsg. in 95%ig. A. quantitativ verseift u. in Acetophenon verwandelt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1027—29. 11/4. [19/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

H. Gault, *Über eine Methode zur Darstellung der Aminoalkohole mit primärer Alkoholgruppe*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 1060.) Nachzutragen ist folgendes. *Glykokolläthylester*, Kp_{18-20}. 62°. — *Diäthylaminoessigsäureäthylester*, Kp_{18}. 72°, Kp_{15}. 68°. — *Diäthylaminoäthanol*, Kp_{35}. 75°. — *Anilinoessigsäureäthylester* (*Phenylglykokolläthylester*), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, F. 57°, Kp_8.

140°. — *Anilinoäthanol*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Kp_{17}. 167°. *Phenylharnstoffphenylurethan*, $C_{21}H_{20}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 1 Mol. Anilinoäthanol und 2 Mol. Phenylisocyanat, Krystalle aus verd. A., F. 136—137°. — *p-Toluidinoessigsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, F. 48°. — *m-Toluidinoessigsäureäthylester*, F. 68°. — *Methylanilinoessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{17}. 156—157°, Kp_{12}. 148°. — *Methylanilinoäthanol*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Kp_{14}. 150°. *Benzoat*, $C_{16}H_{17}O_2N$, Krystalle aus A., F. 47°, Kp_9. 220°. *Phenylurethan*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 64—65°. — *Benzylaminoessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{16}. 165°. — *Benzylaminoäthanol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, etwas dickliche Fl., Kp_{17-18}. 156° unter teilweiser Zers. *Phenylharnstoffphenylurethan*, $C_{23}H_{23}O_3N_3$, Krystalle aus A., F. 122—123°. — *β-Diäthylaminopropionsäureäthylester*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{14}. 88°. — *β-Diäthylaminopropanol*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Kp_{23}. 97°, Kp_{16}. 87°. *Benzoat*, $C_{14}H_{21}O_2N$, Kp_{28}. 189°. *Phenylurethan*, $C_{13}H_{20}O_2N_2$, Krystalle aus A., die unterhalb 250° nicht schm. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 366—77. 20/3.) DÜSTERBEHN.

A. Gry, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf das Äthylidenaceton.* Veranlaßt durch die Publikation von KOHLER (S. 225) teilt Vf. die Resultate seiner noch nicht abgeschlossenen Verss. mit. *Methyl-4-pentenol-2,4*, $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_3$, aus äquimolekularen Mengen Äthylidenaceton u. CH_3MgJ in Ggw. von Ä. und Zers. der Reaktionsmasse durch eine eiskalte, schwach ammoniakalische NH_4Cl-Lsg., farblose, bewegliche, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp_{145}. 79—80°, D^0. 0,8514, D^{20}_4. 0,8347, $n_D^{20} = 1,4302$, zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck. Bei der Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf diesen A. tritt W. aus unter B. eines anscheinend mit dem *Trimethylallen* von IPATIEW identischen KW-stoffes, $CH_3 \cdot CH : C : C(CH_3)_2$, farblose, sehr bewegliche, nach PAe. riechende Fl., Kp. 76—79°, fällt wss. $HgCl_2$-Lsg. — *Methyl-4-hexenol-2,4*, $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Äthylidenaceton u. C_2H_5MgBr, farblose, angenehm fruchtartig riechende Fl., Kp_{60}. 72—73°, D^0. 0,8471, $D^{12,5}_4$. 0,8360, $n_D^{12,5} = 1,4268$, zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck. Bildet bei der Einw. von Essigsäureanhydrid den *KW-stoff*, $CH_3 \cdot CH : C : C(CH_3) \cdot C_2H_5$ (?), Fl. vom Geruch des PAe., Kp. 107—109°, fällt wss. $HgCl_2$-Lsg. — *Dimethyl-4,6-heptenol-2,4*, $C_9H_{18}O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, aus Äthylidenaceton u. Isobutylmagnesiumchlorid, Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{17}. 68—69°, D^0. 0,8405, D^{15}_4. 0,8281, $n_D = 1,4285$. — *Dimethyl-4,7-oktenol-2,8*, $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, aus Äthylidenaceton u. Isoamylmagnesiumbromid, Fl. von angenehmem, etwas fadem Geruch, Kp_{18}. 87—88° unter geringer Zers., D^0. 0,8442, $D^{14,5}_4$. 0,8330, $n_D = 1,4368$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 377—81. 20/3. Besançon. Chem. Lab. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

N. T. M. Wilsmore u. A. W. Stewart, *Keten. Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Staudinger und Klever.* Auf Grund ihrer früheren Mitteilung (S. 348) machen die Vff. für die Darst. des *Ketens* Prioritätsansprüche gegenüber STAUDINGER und KLEVER (S. 1260) geltend. — Die Annahme der genannten Autoren, daß die Vff. nach ihrem Verf. kein reines Prod. erhalten konnten, ist auf ein sprachliches Mißverständnis zurückzuführen. Nach den in der ersten Mitteilung gegebenen analytischen Daten zeigten schon die ersten Präparate die gewöhnlich verlangte Analysenreinheit. Die Anwesenheit von Aldehyden in der wss. Lsg. erklärt sich durch die Verwendung eines rohen, nicht fraktionierten Ketens für präparative Zwecke. Das rohe Keten enthält, wie jetzt festgestellt wurde, Spuren von Formaldehyd; das sorgfältig fraktionierte Keten gibt keine Aldehydrk. — Die Vff. weisen darauf hin, daß ein direkter Vergleich bezüglich der Reinheit des von ihnen dar-

gestellten Ketens und des von STAUDINGER u. KLEVER erhaltenen nicht gut möglich ist, da die genannten Autoren sich mit der weniger zuverlässigen Best. des Verhältnisses C : H begnügten, während die Vff. auf dem genaueren, gasanalytischen Wege die Zus. u. das Molekulargewicht festgestellt u. letzteres durch Dampfdichtebestst. kontrolliert haben. Für die Darst. des Ketens glauben die Vff. ihrem Verf. den Vorzug vor dem STAUDINGER-KLEVERschen geben zu können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1025—27. 11/4. [26/3.] London. University College.) SCHMIDT.

Wilhelm Steinkopf u. Ludwig Bohrmann, *Das Nitroacetonitril.* (*III. Mitteilung.*) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1633; C. **1907**. I. 1733.) Nach STEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 781) ist die *Fulminursäure* als Nitrocyanacetamid aufzufassen. Hiergegen spricht das Ausbleiben der Rkk. auf primäre Nitrokörper, sowie der Nachweis, daß in dem aus dem fulminursauren Ammonium durch H_2SO_4 gewonnenen Körper vom F. 40°, der nach den Vff. die für primäre Nitroverbb. charakteristische Nitrolsäurerk. nicht gibt, entgegen der Annahme von STEINER das Nitroacetonitril nicht vorliegen kann. — Läßt man auf die *Methazonsäure*, $CH(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$, bezw. $CH(:N\cdot OH)\cdot CH:NO\cdot OH$ (MEISTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3435; C. **1907**. II. 1398), in äth. Lsg. Thionylchlorid bei 30—55° einwirken, so entsteht unter Wasserabspaltung eine Verb., in der sich die primäre Nitrogruppe durch Rotfärbung der alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$, durch die Nitrolsäurerk. und die B. eines l. Hydrazons mittels Benzoldiazoniumsalzlsg., und die Nitrilgruppe durch Überführung in Nitroäthenylamidoxim nachweisen läßt. In dieser Verb. liegt also das *Nitroacetonitril*, $CH_2(NO_2)\cdot CN$, vor. — Bei der Einw. von Br auf die Verb. entsteht das *Dibromacetonitril*; die von STEINER unter diesem Namen beschriebene Verb. ist bereits von HOLLEMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1403; C. **93**. II. 365) als Dibromglyoximperoxyd erkannt worden. — Läßt man auf Nitroacetamid Thionylchlorid einwirken, so erhält man eine Verb., die nach ihrer Bildungsweise und Analyse als *Nitroacetimidchlorid*, $CH_2(NO_2)\cdot CCl:NH$, aufzufassen ist. Abweichend von anderen Imidchloriden erweist sie sich gegen W. ziemlich beständig, indem sie sich hieraus umkrystallisieren läßt und erst bei längerem Kochen in einen dem Nitroacetamid isomeren, von ihm aber physikalisch verschiedenen Körper übergeht.

Die Isolierung der nach MEISTER dargestellten *Methazonsäure* erfolgt zweckmäßig durch genaues Neutralisieren der Lsg. des Na-Salzes mit H_2SO_4, Ausschütteln mit Ä. u. Verdunsten des Ä. im Vakuumexsiccator, wobei die Schale mit der äth. Lsg. auf der H_2SO_4 schwimmt. — Das aus Thionylchlorid und Methazonsäure gewonnene *Nitroacetonitril*, $C_2H_2O_2N_2$, wird nach der Reinigung über das NH_4-Salz als gelbes, leichtbewegliches Öl von eigentümlichem Geruch erhalten; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu explodieren; zll. in W., l. in Ä., A., Bzl.; schwerer als W.; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung, liefert mit primären Basen, wie Anilin, krystallinische Ndd. — $NH_4\cdot C_2HO_2N_2$. Gelblichweiße Krystalle aus A. + Bzl., zers. sich bei ca. 130—135°; sll. in W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung, mit Hg_2Cl_2 einen schwarzen Nd., mit $AgNO_3$ ein bräunliches, explosives Ag-Salz und zeigt die Nitrolsäurerk. — Die konz. wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit einer Benzoldiazoniumnitratlsg. das *Cyannitroformaldehydphenylhydrazon*, $CN\cdot C(NO_2):N\cdot NH\cdot C_6H_5$; rotbraune Krystalle (aus A.), beginnt bei 108° sich zu zers., wl. in W., swl. in Lg., sonst ll.; zll. in verd. Alkalien; l. in konz. w. KOH mit rotbrauner Farbe. — In analoger Weise wird aus dem NH_4-Salz des Nitroacetamids das *Nitroglyoxylsäureamidphenylhydrazon*, $NH_2\cdot CO\cdot C(NO_2):N\cdot NH\cdot C_6H_5$, erhalten; orangegelbe Nadeln aus Essigester; beginnt bei 160° sich zu zers., wl. in W. und Ä., fast unl. in Lg.; l. in A., Bzl., Chlf., l. in konz. NH_3 mit rotgelber Farbe. — Aus dem NH_4-Salz des Nitroacetonitrils u. salzsaurem Hydroxylamin in wss. Lsg. entsteht das *Nitroäthenylamidoxim*, $CH_2(NO_2)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$;

gelbliche Krystalle aus W., zers. sich bei 108°; wl. in h. A. u. Methylalkohol, sonst fast unl.; gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ eine violettschwarze Färbung. Das aus dem NH_4-Salz des Nitroacetonitrils in W. durch Brom erhaltene *Dibromnitroacetonitril*, $CBr_2(NO_2)\cdot CN$, ist ein schwach gelbes, unangenehm riechendes Öl, das bei ca. —30° krystallinisch erstarrt; Kp_{12}. 57—58°. — Trägt man das NH_4-Salz des Nitroacetamids in Thionylchlorid ein, oder bringt man das freie Amid mit Thionylchlorid in Ä. bei 50° zur Rk., so erhält man das *Nitroacetimidchlorid*, $CH_2(NO_2)\cdot CCl : NH$ (?); Krystalle mit 1 Mol. W. aus h. W., schm. wasserfrei bei 157—158°, ll. in A., Methylalkohol, l. in Aceton, wl. in Ä., fast unl. in Bzl.; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. — Bei längerem Kochen mit W. geht das Imidchlorid in eine feste *Verb.* $C_2H_4O_3N_2$, vielleicht die tautomere Form des Nitroacetamids, über, die sich bei ca. 121° zers. und beim Erhitzen auf dem Pt-Blech verpufft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1044—52. 11/4. [11/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

R. Stollé, *Zur Einwirkung von Magnesium auf Bromessigsäureester.* Im Gegensatz zu ZELTNER (S. 1262), der bei dieser Rk. nur harzige Prodd. beobachtete, erzielte Vf., als er 140 g *Bromessigester* in der doppelten Menge Ä. löste, 20 g Mg und ein Körnchen Jod hinzugab, dann einige Zeit erwärmte und das Gemisch in der von ihm angegebenen Weise aufarbeitete, ein durch fraktionierte Dest. im Vakuum trennbares Gemenge von *Acetessigester* (16 g) u. *γ-Bromacetessigester*, welch letzterer über die sich bei 162° zers. Cu-Verb. gereinigt wurde. Im Rückstand blieben nicht unzers. sd. Substanzen, darunter anscheinend Dehydracetsäure, Isodehydracetsäure u. Succinylobernsteinsäureester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 954—55. 11/4. [12/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

B. Rassow u. R. Bauer, *Über die Einwirkung von Zink oder Magnesium auf Gemische von α-Bromfettsäureestern mit Oxalester. Neue Synthese von asymm. Dialkyläpfelsäureestern und Dialkyloxalessigestern.* Da größere Mengen von Dialkyloxalessigestern, $ROOC\cdot CO\cdot C(Alk)_2\cdot COOR$, nach den Verff. von W. WISLICENUS nur schwer darstellbar sind, versuchten Vff., das Dimethylderivat durch Einwirkenlassen von *Zink* auf ein *Gemisch von Oxalester und Bromisobuttersäureester* zu gewinnen; an Stelle der erwarteten Ketoverb., $(CH_3)_2C(CO\cdot COOR)\cdot COOR$, erhielten sie jedoch das zugehörige Carbinol, d. h. den *asymm. Dimethyläpfelsäureester*, $C_2H_5OOC\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$, vom Kp_{14}. 123—124°. — Bei der Verseifung mit alkoh. Kali entstand die *freie Säure* vom F. 129°. — Während andererseits ZELINSKY und GUTT beim Ersatz des Zinks in der REFORMATZKYschen Synthese durch Magnesium ebenfalls nur Oxysäureester gewinnen konnten, stellten Vff. fest, daß, wenn man *aktiviertes Mg-Pulver* auf ein *Gemisch von Oxalester und Bromisobuttersäureester* reagieren läßt, die bei der Benutzung von Zink eintretende Reduktion der CO-Gruppe ausbleibt, und man in diesem Fall tatsächlich die gesuchten *Dialkyloxalessigester* bekommt. Der *Dimethyloxalessigester*, $C_{10}H_{16}O_5$, hat den Kp_{11}. 116—118°; sein *Semicarbazon* schm. bei 96°; mit Phenylhydrazin bildet sich das bei 89° schm. *Phenylhydrazon*, bezw. entstehen bei höherer Temperatur Verbb. der Pyrazolonreihe. — Aus *Bromdiäthylessigester*, Oxalester und Mg wurde analog der *Diäthyloxalessigsäurediäthylester*, $C_{12}H_{20}O_5$, erhalten; Öl, Kp_{12}. 135—136°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 963—65. 11/4. [16/3.] Leipzig.) STELZNER.

Thomas Stewart Patterson u. David Thomson, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen.* Teil XI. *Weinsäureäthylester in aliphatischen Halogenderivaten.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 1162.) Außer den optischen Werten, die hier nicht wiedergegeben werden

können, wurden folgende Größen bestimmt: *Methylenchlorid:* Kp. 40,25—41,75°, D^{20}_4. 1,3361; *Kohlenstofftetrachlorid:* Kp. 75,75—75,84°, D^{20}_4. 1,59472; *Äthylenchlorid:* Kp. 82,97—83°, D^{20}_4. 1,25350; *Äthylidenchlorid:* Kp. 57,4—57,5°, D^{20}_4. 1,17549; *Acetylentetrachlorid:* Kp_{15}. 94—100°, D^{20}_4. 1,60022; *Bromoform:* Kp_{10-12}. 40—47°, D^{20}_4. 2,8899; *Äthylbromid:* Kp. 37,8°, D^{20}_4. 1,45983; *Äthylenbromid:* Kp_{14}. 34°, D^{20}_4. 2,1816; *Acetylentetrabromid:* Kp_{14}. 117°, D^{20}_4. 2,9638; *Methyljodid:* Kp. 42,12 bis 42,14°, D^{20}_4. 2,27899; *Methylenjodid:* Kp_{11-12}. 66—70°, D^{20}_4. 3,32537; *Äthyljodid:* Kp. 72,25—72,3°, D^{20}_4. 1,93706. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 355—71. März. Glasgow. Univ.) FRANZ.

Peter Bergell u. Johannes Feigl, *Über Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.* 3. Mitteilung. Bei der Aufspaltung des *Diglycinimids* durch Alkali (vgl. S. 815) entsteht eine zweibasische Säure $NH(CH_2COOH)_2$, die in Form ihres β-Naphthalinsulfoderivats als Barytsalz und als freie Säure analysiert und mit der *Diglykolamidsäure* von HEINTZ (LIEBIGs Ann. **72**. 257) identifiziert worden ist. Das hypotetische Zwischenprod. $NH<\begin{smallmatrix}CO-CH_2\\CO-CH_2\end{smallmatrix}>NH$ zu fassen, gelang nicht. — 1 g salzsaures Diglycinimid wird, bis kein NH_3 mehr entweicht (ca. $^1/_2$ Stde.), mit verd. NaOH gekocht, die Lsg. neutralisiert und wie üblich mit β-Naphthalinsulfochlorid gekoppelt. Ausbeute 1,3 g. — Krystallwasserfrei, schm. bei 224—225° (unkorr.); swl. in k. W., l. in h. W. u. verd. A. Zus. $C_{14}H_{13}O_6NS$. Mol.-Gew. 323. Bariumsalz ($C_{14}H_{11}O_6NSBa$, Mol.-Gew. 458), swl. in h. W. und h. verd. A. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 173—76. 6/4. [18/2.].) RONA.

Carl Neuberg, *Reduktion von Aminosäuren zu Aminoaldehyden.* Verss., Aminosäuren mit Reduktionsmitteln in Aminoaldehyde überzuführen, verliefen völlig negativ. Dagegen gelingt die Verwandlung recht leicht über die Aminosäureester, Methyl- oder Äthylester oder deren Chlorhydrate, am besten mit Natriumamalgam unter dauernder, guter Kühlung und Sauererhaltung der Fl. (mit HCl). Die Reduktion gelingt in wss. wie alkoh. Lsg. (Methylalkohol, A.), in alkoh. Lsg. besonders bei leicht verseifbaren und in W. wl. Estern. Den Beginn der Zers. zeigt eintretende Gelbfärbung und Reduktionsvermögen der Lsg. gegen alkal. Metallsalze an, z. B. bei α-Aminoaldehyden gegen die FEHLINGsche Lsg. Analysiert wurden die entstehenden Aminoaldehyde als p-Nitrophenylosazone, die unter Abspaltung der NH_2-Gruppe als NH_3 entstehen, als Pyrazine, die durch Alkali und ein Oxydationsmittel (z. B. $HgCl_2$) entstehen. — Mit **Kansky** hat der Vf. das Verf. auf salzsauren Glykokollester und auf die Ester einiger anderer α-Aminosäuren angewandt. Der Eintritt der Reduktion wurde konstatiert bei den Estern von Alanin, Aminobuttersäure, Leucin, Asparaginsäure, Phenylaminoessigsäure, Tyrosin, Diaminopropionsäure, Serin und Isoserin, unter bestimmten Bedingungen wahrscheinlich gemacht bei Cystin- und Glycylglycinester. Hippursäureester wird in alkoh.-salzsaurer Lsg. reduziert. Die salzsauren Ester der β-Aminosäuren scheinen nach einem Vers. mit β-Aminobuttersäure ebenfalls umgewandelt zu werden. Letztere liefert eine Fl., die zwar alkal. Silberlsg., nicht aber FEHLINGsche Mischung reduziert. Auch auf die optisch-aktiven Formen ist das Verf. anwendbar. Die Reduktion läßt sich auch als Vorlesungsvers. zeigen.

Die bisher ungeklärte Entstehung der Pyrazinkörper bei der *alkoh. Gärung* erfährt durch Annahme einer intermediären Aminoaldehydbildung eine ungezwungene Deutung. Da die Aminoaldehyde auch mit den Ringsystemen des Glyoxalins (Imidazols), Piperidins, Isochinolins, Indols in Beziehung stehen, so nimmt der Vf. nun an, daß die Eiweißverbb. über die Aminoaldehyde wie zu den Zuckern auch zu den zahlreichen Ringsystemen der Alkaloide in Beziehung treten. Der Vf. spricht

auch die Anschauung aus, daß für die Aminosäuren ebenso ein reduktiver Stoffwechsel, namentlich für die Pflanze, anzunehmen ist, wie in der Kohlehydratreihe, und weist darauf hin, daß die leichte Reduzierbarkeit des Carboxyls zum Aldehydrest sich nur bei den beiden physiologisch wichtigsten Körperklassen, in der Zuckergruppe und in der Aminosäurereihe, findet.

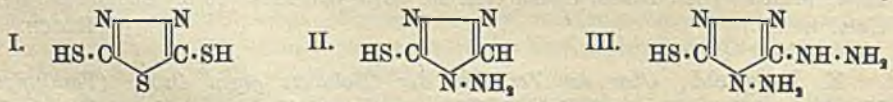
Experimentelles. Der Vf. beschreibt die Reduktion von salzsaurem Glykokollester ausführlich u. die Isolierung des *α-Aminoacetaldehyds* einmal als *Phenylosazon* (*des Glyoxals*), $C_{14}H_{14}N_4$, hellgelbe Krystalle aus verd. A., F. 176—177°, dann als *p-Nitrophenylosazon* (*des Glyoxals*), rote Nadeln, dann als *Pyrazin-Quecksilberchlorid*, $C_4H_4N_2 \cdot 2HgCl_2$, das in das Au-Salz, $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$, Krystalle aus h. W., übergeführt wurde. Von dem wirklich in Rk. getretenen Glykokollester werden etwa 50% in den Aminoaldehyd umgewandelt. — Aus *dl-Alanin* wurde *α-Aminopropionaldehyd* erhalten und charakterisiert als *p-Nitrophenylosazon* (*des Methylglyoxals*), $C_{15}H_{14}O_4N_6$, scharlachrotes Krystallpulver (aus h. Pyridin + W. oder besser + Toluol), verfärbt sich bei 255°, F. gegen 277° unter Zers., wl. in den meisten Lösungsmitteln, und als das $HgCl_2$-Doppelsalz, bezw. die $AuCl_3$-Verb. des *Dimethylpyrazins*, $C_6H_8N_2 \cdot AuCl_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 956—63. 11/4. [24/2.*] Chem. Abt. des patholog. Inst. der Univ. Berlin.) BLOCH.

Emil Fischer, *Reduktion des Glykokollesters.* Die leichte Reduzierbarkeit durch Natriumamalgam verdankt der Oxalester offenbar der unmittelbaren Verkettung der beiden stark negativen Carbäthoxylgruppen. Ähnlich, aber erheblich schwächer wirkt die Anhäufung der Hydroxylgruppen in den zweibasischen SS. der Zuckergruppe. Und da die Aminogruppe in der α-Stellung einen dem OH ähnlichen Einfluß hat, so war zu erwarten, daß wie in der Schleimsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 933; C. **90**. I. 855) und in der Glucosaminsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 92; C. **93**. I. 385) auch in den *Estern* der *α-Aminosäuren* das Carbäthoxyl durch Na-Amalgam angreifbar sei. In der Tat entsteht beim Schütteln von salzsaurem *Glykokolläthylester* in k., wss. Lsg. mit Na-Amalgam ein Prod., das die FEHLINGsche Lsg. stark reduziert, entweder *Aminoacetaldehyd* oder dessen *Halbacetal*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)OC_2H_5$; eine Entscheidung darüber war bis jetzt nicht zu treffen, der Halbacetal geht jedenfalls leicht in den Aldehyd über. Die Fl. ist dabei durch Zusatz von Säure möglichst neutral oder schwach sauer zu halten. Bisher gelang es, ein Viertel des Esters in das reduzierende Prod. umzuwandeln. — Es dürfte recht schwer, wenn nicht unmöglich sein, den Aldehyd oder seine Salze aus dem Reaktionsgemisch direkt zu isolieren, doch läßt er sich durch alkoh. HCl leicht acetalisieren, und der Aminoacetal ist gegen Alkali beständig; durch konz., wss. HCl kann aber der Aminoaldehyd daraus regeneriert werden. Man kann auf diese Weise den Glykokollester auch präparativ in *Aminoacetal* [$C_6H_{15}O_2N$ (Mol.-Gew. 133,12), Kp. 163—164°. — $C_{12}H_{30}O_4N_2 \cdot H_2PtCl_6$ in alkoh. Lsg. dargestellt] u. Aminoacetaldehyd umwandeln. Der Vf. wird das Verf. zur Darst. von Aminoacetalen, bezw. *Aminoaldehyden* aus den Homologen des Glykokolls, dem Tyrosin etc. weiter prüfen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1019—23. 11/4. [16/3.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) BLOCH.

K. Langheld, *Über das Verhalten der Cholsäure gegen Ozon.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Läßt man auf die bei 125° getrocknete *Cholsäure*, die in Chlf. aufgeschlämmt ist, Ozon einwirken, so geht die S. zunächst in Lsg. Nach ihrem völligen Verschwinden scheidet sich ein sirupöser Körper aus, der nach dem Lösen in Essigester u. Fällen mit Lg. beim Trocknen im Vakuum fest wird. Das *Ozonid* zeigt die von HARRIES für diese Körperklasse angegebenen, charakteristischen Eigenschaften und hat die Zus. $C_{24}H_{40}O_9$; demnach sind 4 Atome Sauerstoff (vgl.

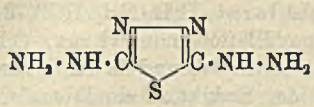
HARRIES, LIEBIGS Ann. **343**. 311; C. **1906**. I. 542) an die S. angelagert worden. Es bildet beim Kochen mit W. H_2O_2 und reduzierende Spaltungsprodd. Die Ozonidbildung beweist, daß die Cholsäure eine versteckte Doppelbindung besitzt, die durch $KMnO_4$ oder Br nicht nachweisbar ist. Die Spaltung des Ozonids beim Kochen mit W. ist äußerst unvollständig; hieraus kann man unter Berücksichtigung der analogen Beobachtungen von HARRIES an hydroaromatischen Körpern auch auf das V. derartiger Ringsysteme bei der Cholsäure schließen. Erhitzt man das Ozonid im Vakuum auf 120—130°, so tritt Zers. ein; es bilden sich hierbei Prodd. von Aldehydcharakter und ausgesprochen aromatischem Geruch. — Der Vf. hat ferner auf das *Cholesterin* Ozon einwirken lassen, das mindestens zwei, vielleicht aber noch mehr Ozonkomplexe anzulagern vermag. Das erhaltene Ozonid läßt sich bei der Dest. im Vakuum spalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1023—25. 11/4. [23/3.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

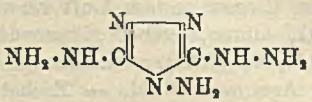
R. Stollé u. P. E. Bowles, *Über Thiocarbohydrazid.* Das *Thiocarbohydrazid*, $CS(NH \cdot NH_2)_2$, kann man durch 24-stünd. Einw. einer äth. *Thiophosgenlsg.* auf *Hydrazinhydrat* erhalten; ein besseres Ausgangsmaterial ist jedoch das *dithiocarbazinsaure Hydrazin*, $NH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH, N_2H_4$, das sich leicht beim Eintröpfeln von CS_2 in eine eisgekühlte u. gut durchgerührte, etwa 50%ig. Hydrazinhydratlsg. bildet. Glasglänzende, in W. sll. Prismen, die in zugeschmolzenen Gefäßen unverändert haltbar sind, sich in unreinem Zustande aber leicht unter Entw. von H_2S, Abscheidung von Schwefel und B. von *Dimercaptothiodiazol* (I.) und Thiocarbohydrazid zers. Die Ausbeute an letzterem und die Reinheit des Prod. wird wesentlich erhöht, wenn man in eine w. wss. Lsg. des dithiocarbazinsauren Hydrazins allmählich PbO einträgt. Durchsichtige Nadeln und Tafeln aus W.; F. 168° unter Gasentw.; ll. in verd. SS. und Alkalien, sowie in h. W.; wl. in h. A., unl. in Ä.; die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, in HNO_3 l. Nd., der sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen oder Zufügen von NH_3 schwärzt; die Cu-Verb. ist braunschwarz. — Durch Schütteln einer wss., mit wenig HCl versetzten Lsg. der Base mit dem betreffenden Aldehyd wurden die folgenden 3 Verbb. dargestellt: *Dibenzalthiocarbohydrazid*, $CS(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. Nädelchen aus A.; F. 194°; wl. in k. A., unl. in Ä., W.; der in alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ entstehende, gelbliche, gelatinöse Nd. färbt sich beim Kochen nur langsam dunkel. — *Di-p-methylbenzalthiocarbohydrazid*, $C_{17}H_{18}N_4S$. Gelbe Blättchen aus viel A.; F. 191°; wl. in Ä. — *Di-p-nitrobenzalthiocarbohydrazid*, $C_{15}H_{12}O_4N_6S$. Gelbliches, swl. Pulver; F. 227°. — Beim Erhitzen des Thiocarbohydrazids mit Orthoameisensäureester im Rohr auf 100° bildet sich *C-Mercapto-N-aminopyrro-(b,b')-diazol* (*4-Amino-1,2,4-triazolyl-3-mercaptan*) (II.); Nädelchen aus A.; F. 167°; l. in A., wl. in Ä., ll. in W. mit saurer Rk.; die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, in NH_3 und verd. HNO_3 auch in der Wärme unl. Nd. — Durch längeres Erhitzen des Thiocarbohydrazids mit Hydrazinhydrat auf 120—130° wurde an Stelle des erwarteten Triaminoguanidins eine *Verb.* $C_2H_6N_6S$ erhalten, für welche die Formeln III. eines *4-Amino-5-hydr-*



azino-1,2,4-trazolyl-3-mercaptans oder (wegen der Löslichkeit in Alkali weniger wahrscheinlich) IV. eines *3,5-Dihydrazino-1,2,4-thiodiazols* in Betracht kommen; die auch bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Dimercaptothiodiazol erhältliche Substanz krystallisiert aus W. in Nadeln, die sich bei 228° zers.; swl. in h. W., unl. in A., Ä., ll. in verd. SS. und Alkalien; reduziert ammoniakalische Ag-Lsgg. schon in

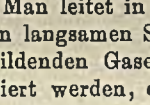
der Kälte; der mit $AgNO_3$ in der verd.-salpetersauren Lsg. entstehende weiße Nd. wird beim Erwärmen nicht verändert und löst sich erst in h. konz. HNO_3. — Ein Versuch, das Triaminoguanidin aus Guanidincarbonat und Hydrazinhydrat darzustellen, führte zum *4-Amino-3,5-dihydrazino-1,2,4-triazol* (V.); Nädelchen aus verd.

IV. 

V. 

A., die bei 207° unter Gasentw. schm. und bei raschem Erhitzen verpuffen; ll. in W. mit alkal. Rk.; unl. in A., Ä.; die wss. Lsg. reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. — Beim Schütteln der salzsauren Lsg. mit Benzaldehyd entstand das *Chlorhydrat des Tribenzalaminodihydrazinotriazols*, $C_{23}H_{19}N_8,HCl$; Nädelchen aus A.; F. 230°; zwl. in h. A., unl. in Ä. — Im Anschluß an die oben erwähnte B. des Thiocarbohydrazids in wss. Lsg. macht STOLLÉ darauf aufmerksam, daß man durch Kochen von Anilin mit CS_2 und W. in guter Ausbeute *Thiocarbanilid* erhält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1099—1102. 11/4. [28/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

N. Demjanow, *Über einige Umwandlungen und neue stickstoffhaltige Derivate des Vinyltrimethylens.* Die Konstitution des von GUSTAVSON (Journ. f. prakt. Ch. [2] **54**. 97; C. **96**. II. 574) erhaltenen Vinyltrimethylens ist noch nicht endgültig festgestellt; um für dieselbe neue Anhaltspunkte zu gewinnen, unternahm Vf. vorliegende Unters. u. fand, daß sich bei der Reduktion des Additionsproduktes von N_2O_3 und dem KW-stoff Cyclobutanon bildet. Dies ließe sich am einfachsten erklären, wenn man dem Vinyltrimethylen die Konstitution des *Methylentetramethylens* (s. nebenstehend) zuschreiben würde; doch läßt sich mit Rücksicht auf die in letzter Zeit mehrmals beobachtete Neigung zu Isomerisationen bei den einfachsten Derivaten des Cyclopropans und -butans eine endgültige Entscheidung noch nicht treffen.



Man leitet in die gekühlte Mischung des KW-stoffs (15 g) und Ä. (ca. 100 ccm) einen langsamen Strom der sich beim Erwärmen von HNO_3 (D. 1,36) mit arseniger S. bildenden Gase, wobei diese unter Erwärmung und Blaufärbung der Lsg. absorbiert werden, ein, bis die Fl. eine blaugrüne Färbung angenommen hat. Die ausgeschiedenen Krystalle (ca. 4 g) werden abfiltriert und aus der äther. Lsg. nach dem Abdestillieren des Ä. ein blaugrünes Prod. (ca. 20 g) erhalten. Das krystallinische Prod. ist ein dem *Vinyltrimethylen* entsprechendes *Nitrosit*, $C_5H_8N_2O_3$, farblose, glänzende Blättchen, unl. in W., swl. in k. A. und Ä., in h. A. und Essigester l. mit tiefer Blaufärbung, wobei das weiße Bis-Nitrosit in die monomere Form übergeht. Aus h. Essigester Krystalle, die bei 145° zu einer tiefblauen Fl. schmelzen, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentw. zersetzt. Bei der Oxydation des Nitrosits unter Erwärmen mit starker HNO_3 resultiert Bernsteinsäure. Bei der Einw. von Anilin auf das Nitrosit in alkoh. Lsg. in der Wärme tritt unter Gasentw. (N_2O) eine energische Rk. ein; nach dem Erkalten scheidet sich die *Verb.* $C_5H_6(NO_2)(NH\cdot C_6H_5)$ aus, aus h. A. gelbe, glänzende Blättchen, F. 98°; sie ist eine schwache Base, da sie, in Ä. gel., mit gasförmigem HCl ein krystallinisches Salz bildet. — Bei der Reduktion mit Zinn und HCl des krystallinischen Nitrosits und auch des oben erwähnten fl. Prod. wurde unter den basischen Prodd. dasselbe Diamin aufgefunden, weshalb Vf. die Resultate der Reduktion beider Prodd. zusammen darlegt. Nach Beendigung der Rk. wurden die neutralen Prodd. abdestilliert, dann die basischen mit Wasserdampf übergetrieben, und aus ihnen — die Hauptmenge ging bei der Dest. bei 180—185° als farblose Fl. über — Salze dargestellt: Dichlorhydrat, $C_5H_8(NH_2,HCl)_2$, scheidet sich als weißer, krystalli-

nischer Nd. aus, wenn man die Base mit wss. HCl neutralisiert und absol. A. zusetzt; aus wenig h. W. u. A. oder aus A. u. Ä. farblose Prismen. Chloroplatinat, $C_5H_8(NH_2,HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, lange, orangerote Prismen, die sehr starke Wrkg. auf polarisiertes Licht ausüben. Aus h. W. umkrystallisiert, große Prismen, die beim Liegen an der Luft verwittern. Aurochlorat, $C_5H_8(NH_2,HCl)_2 \cdot 2AuCl_3 + H_2O$, dünne, gelbe, glänzende, durchsichtige Blättchen. Pikrat, $C_5H_8(NH_2)_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, nadelförmige Krystalle, wl. in h. W. und h. A., kaum l. in k. Ä., Aceton und Bzl. — Es hat sich also bei der Reduktion ein Diamin gebildet, woraus zu schließen ist, daß bei der Vereinigung des N_2O_3 mit Vinyltrimethylen beide N-Atome in direkte Bindung mit dem C treten (wie bei Pseudonitrositen).

Die neutralen Prodd. der Reduktion bildeten, mit Bisulfit geschüttelt, eine krystallinische Verb. Durch Dest. mit Sodalsg. zers., bildete das Prod. eine wasserhelle Fl., Kp. 98—101°, die Aldehydrkk. aufwies und in ein Semicarbazon übergeführt werden konnte, das mit dem des *Cyclobutanons* identisch war. Die B. dieser Verb. bei der Reduktion der Additionsprodd. des N_2O_3 mit Vinyltrimethylen steht der B. des Camphenilons aus Camphernitrosit sehr nahe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 915—20. 21/3. [22/2.] Petrovskoje-Rasumovskoje.) BUSCH.

G. Gustavson, *Über die Produkte der Einwirkung des Aluminiumchlorids und Chlorwasserstoffgases auf das Benzol; Methylphenylcyclopentan.* Sättigt man Bzl. in Ggw. von fein pulverisiertem $AlCl_3$ mit HCl, so bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb mehrerer Wochen, bei Wasserbadtemperatur in luftdicht verschlossenen Flaschen innerhalb einiger Stunden eine dunkelbraune, mit dem überstehenden Bzl. nicht mehr mischbare Schicht. Die Zers. dieser Schicht mit W. liefert Bzl., KW-stoffe vom Kp. bis zu 360° und einen harzigen Rückstand. Behandelt man die Fraktion vom Kp. 230—240° mit rauchender H_2SO_4 u. sättigt das Reaktionsprod. mit $BaCO_3$, so erhält man das in k. W. swl. Ba-Salz, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba \cdot H_2O$, u. durch Erhitzen der korrespondierenden Sulfosäure mit HCl im Rohr auf 180 bis 200° das *1-Methyl-3-phenylcyclopentan*, $C_{11}H_{15} = C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2}$, Kp. 230—232°, D^{16}_4. 0,937, $n_D^{16} = 1,5210$, Mol.-Refr. 51,97, identisch mit dem von BORSCHE und MENZ (S. 946) erhaltenen Prod. Dieser KW-stoff addiert kein Br u. entfärbt verd. $KMnO_4$ nicht sofort; bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder CrO_3 liefert er Benzoesäure und Spuren von Essigsäure.

Erschöpft man die oben erwähnte dunkelbraune Schicht mit PAe., so bleibt das Aluminiumchloridferment als dickliche, in PAe. unl. Fl. zurück; dieses Ferment läßt sich von neuem mit Bzl. u. den aromatischen KW-stoffen vereinigen. Sättigt man die Benzolverb. dieses Ferments mit HCl, so verwandelt sich das zugesetzte Bzl. allmählich in Methylphenylcyclopentan und in cyclische, phenylreichere KW-stoffe, unter denen das *Diphenylcyclohexan*, F. 170°, nicht aber bis jetzt das Triphenylcyclohexan isoliert werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 640 bis 642. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

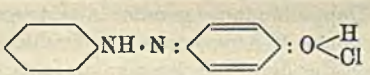
E. Wedekind, O. Wedekind und F. Paschke, *Abhängigkeit der Racemisationsgeschwindigkeit optisch-aktiver Ammoniumsalze von der Natur der Anionen.* (*XXXII. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom;* Forts. von S. 1066.) Die *Geschwindigkeit der Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze* wird (vgl. WEDEKIND, Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 330; C. **1906**. I. 1736) — abgesehen von Licht u. Wärme — durch die Natur des Lösungsmittels, die Struktur der optisch-aktiven Kationen und die Art der Anionen beeinflußt. In Chlf.-Lsg. tritt Autoracemisation nur bei den Halogeniden ein; bei den Fluoriden verläuft sie äußerst langsam, die Jodide werden schneller inaktiv als die Bromide, diese wiederum

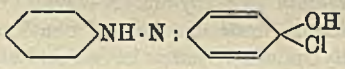
rascher als die Chloride. — Zur Ergänzung der früheren Verss. wurde jetzt noch das *l-Methylpropylphenylbenzylammoniumchlorid*, $(CH_3)(C_3H_7)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot Cl$, durch Umsetzen des Bromids mit Ag_2O in Methylalkohol, Neutralisieren der Base mit HCl und Eindampfen dargestellt; Kryställchen aus A.-Aceton + Ä.; zers. sich bei 174—175°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = —143,8°, $[M]_D$ = —410,6°; der abgelesene Winkel von —1,33° ging innerhalb 22 Stdn. auf —1,25°, innerhalb 47 Stdn. auf —1,10°, innerhalb 72 Stdn. auf —0,98° zurück. — Vergleichende Verss. wurden dann auch mit den *Salzen des d-Methylpropylphenylbenzylammoniums* angestellt, und zwar in Chlf. bei 35°; die Geschwindigkeitskonstanten bei dieser Temperatur: für das Jodid 0,0065, für das Bromid 0,0013 und das Chlorid 0,00027 verhalten sich annähernd wie 1:5:25; bemerkenswert ist die gleichmäßige Abnahme in den Geschwindigkeitsverhältnissen Jodid : Bromid u. Bromid : Chlorid (in beiden Fällen wie 5:1). — In *Bromoform* wurde die Konstante des Bromids ebenso wie im Chlf. zu 0,0013 ermittelt; die beiden Trihalogenmethane beschleunigen also die Selbstracemisation in gleicher Weise. — Um den Einfluß des Kations kennen zu lernen, haben Vff. dann die *d-Propyl-* und *d-Allylmethylphenylbenzylammoniumsalze* miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich zunächst, daß in Chlf. von 35° das Allylammoniumjodid etwa 6-mal so rasch inaktiv wird, als das Bromid, die Wirkung der Anionen in dieser Reihe mithin stärker ist als in der Propylreihe. Andererseits sind die Allylammoniumsalze durchgängig polarimetrisch beständiger als die analogen Propylsalze; so wurde das Propyljodid etwa $1^1/_2$-, das Propylbromid etwa 2-mal schneller inaktiv als das zugehörige Allylsalz. Die *Doppelbindung* übt demgemäß hier einen *stabilisierendn Einfluß auf die Racemisierungstendenz* aus. Auch auf die *spezifische Drehung* der asymm. N-Verbb. wirkt die Doppelbindung gerade in entgegengesetztem Sinne ein wie bei den Verbb. mit asymm. C-Atom, denn die Drehung der Allylammoniumsalze ist wesentlich kleiner als die der Propylammoniumsalze: z. B. $[\alpha]_D$ des Allyljodids = +56,5°, des Propyljodids = +102° (in Chlf.). — Ganz ungewöhnlich groß ist der *Einfluß einer Temperatursteigerung auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation der asymm. Ammoniumsalze;* so hat z. B. das Jodid des Methylpropylphenylbenzylammoniums bei 25° die konstante K = 0,0013, bei 35° dagegen K = 0,0065; der Temperaturkoeffizient für ein Intervall von 10° ist hier demnach = 5, während nach VAN'T HOFF eine Temperatursteigerung um 10° im allgemeinen nur eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeiten zur Folge hat. In der Propylreihe ist der Temperaturkoeffizient allerdings etwas kleiner: beim Bromid von 35—45° = 4, beim Jodid von 25—35° nur = etwa 3. Da aber andererseits die Konstante des Allylbromids in Bromoform von 20° = 0,000061 ist, so würde eine Temperatursteigerung (vorausgesetzt, daß auch in diesem Falle $CHCl_3$ und $CHBr_3$ sich gleich verhalten) um 25° die Reaktionsgeschwindigkeit um das 40-fache erhöhen; es lägen bei diesem asymm. N-Derivat dann ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie beim Rohrzucker, dessen Inversionskoeffizient durch eine Temperatursteigerung von 25° auf das 27-fache und durch eine solche von 30° auf das 50-fache erhöht wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1029—35. 11/4. [21/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

John Jacob Fox und **John Theodore Hewitt**, *Konstitution und Farbe von Azokörpern.* Teil II. *Die Salze der p-Oxyazokörper mit Säuren.* Das verschiedene Verhalten des Benzolazophenols gegen Salpetersäure, je nachdem mit verd. HNO_3 oder in Ggw. von konz. H_2SO_4 nitriert wird, läßt es als ausgeschlossen erscheinen, daß die Salze der p-Oxyazokörper dieselbe Konstitution haben wie die freien Verbb. (HEWITT, Journ. Chem. Soc. London **77**. 99; C. **1900**. I. 332). Daher kann der von TUCK (Journ. Chem. Soc. London **89**. 982; C. **1907**. I. 1404) aus dem Absorptionsspektrum der Oxyazoverbb. u. hrer Äther abgeleitete Konstitutionsbeweis

nur insoweit anerkannt worden, als er die Ähnlichkeit der freien Verbb. untereinander auf der einen Seite, die der salzsauren Salze derselben auf der anderen Seite betrifft, nicht aber in der Übertragung der Azostruktur der freien Verbb. auf die Salze. Weiterhin hat nun BAKER (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1490; C. **1907**. II. 1513), ebenfalls auf Grund spektroskopischer Unterss., die Formulierung dieser Verbb. als Carboniumsalze vorgeschlagen. Hiergegen lassen sich, abgesehen von dem ganz ungewöhnlichen Schema des fünfwertigen N, hauptsächlich die Ergebnisse zweier Verss. anführen: einmal müßte das Chlorhydrat des p-Brombenzolazophenols mit dem Bromhydrat des p-Chlorbenzolazophenols identisch sein, was aber nicht zutrifft, da beide Salze in normaler Weise durch Alkali zers. werden (vgl. einen analogen Beweis TSCHITSCHIBABINS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3965; C. **1907**. II. 1844), und ferner müßte das Dichlorhydrat des Dimethylaminobenzolazo-α-naphthols die Gruppe $>C(Cl)N(CH_3)_2HCl$ enthalten, die, falls sie existierte, kaum die Beständigkeit und Natur eines Salzes besitzen dürfte.

Die Formulierung der Salze der Oxyazokörper und ihrer Äther mit Mineralsäuren als Oxoniumsalze scheint nun allen Tatsachen gerecht zu werden. Hierzu kommt noch, daß bei einer solchen Salzbildung stets eine Verlängerung der Kette von abwechselnd einfachen u. doppelten Bindungen eintreten muß, was nach HEWITT und MITCHELL (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1251; C. **1907**. II. 1076) eine Verschiebung der Absorption zum roten Ende des Spektrums zur Folge hat; in Übereinstimmung hiermit absorbieren die freien Verbb. die blauen und violetten Strahlen, ihre Salze aber die gelben und grünen. Neben der Oxoniumformel I. könnte für das salzsaure Salz des Benzolazophenols auch Formel II.

I. 

II. 

in Betracht kommen, doch würde diese eine „Chinolumlagerung" erwarten lassen, die tatsächlich nie eintritt. Früher (HEWITT, POPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1624; C. **97**. II. 347) beobachtete Hydrate von Azophenolen lassen sich dann als die entsprechenden Pseudobasen $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(OH)_2$ oder deren Anhydride $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(OH) \cdot]_2O$ auffassen.

Experimentelles. *Benzolazo-α-naphthol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, und sein Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O(H)Cl$, und ferner *Benzolazo-α-naphthyläthyläther*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5$, u. sein Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O(C_2H_5)Cl$, haben ähnliche Absorptionsspektren wie das Benzolazophenol und seine Derivate (vgl. TUCK, l. c.). — *p-Brombenzolazophenol*, Krystalle aus verd. A., F. 158,5° (korr. 162°), bildet ein normales Chlorhydrat, aus dem es durch KOH wieder frei wird, ohne daß KBr nebenher entsteht. — *p-Chlorbenzolazophenol*, F. 153,5° (korr. 157°), bildet ein normales Bromhydrat (vgl. HEWITT, MOORE, PITT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2116; C. **98**. II. 809). — *Dimethylaminobenzolazo-α-naphthol*, $C_{18}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, entsteht beim Eingießen der Diazolsg. von 6,8 g p-Phenylendimethyldiamin, in 30 ccm W. und 11 g konz. HCl gel., u. 3,5 g $NaNO_2$ in die alkal. Lsg. von 7,2 g α-Naphthol; nach mehrstündigem Stehen leitet man CO_2 ein, wäscht den Nd. mit W. und k. Bzl.; dunkelbraune Nadeln aus Chlf., die sich bei 159° zers.; absorbiert die blauen und violetten Strahlen. Löst sich leicht in verd. HCl mit brauner Farbe unter B. des Monochlorhydrats, $C_{18}H_{17}ON_3 \cdot HCl$, metallisch glänzende Nadeln; zeigt ähnliche Absorption wie die freie Base. — Dichlorhydrat, $C_{18}H_{17}ON_3 \cdot 2HCl = ClH \cdot (CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O(Cl)H$, tief purpur gefärbter Nd. aus der Lsg. der Base in Bzl. oder Chlf. beim Einleiten von HCl. Chloroplatinat, $C_{18}H_{17}ON_3 \cdot H_2PtCl_6$, Krystalle. *Jodmethylat*, $C_{19}H_{20}ON_3J$, fast schwarze Prismen aus je 1 Mol. der Base und CH_3J in Methylalkohol, löst sich in neutralen Mitteln mit brauner, in konz. SS. mit Purpurfarbe auf. — *Acetylderivat*,

$C_{20}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot O_2C \cdot CH_3$, entsteht beim Acetylieren mit sd. Essigsäureanhydrid in Ggw. von geschmolzenem Natriumacetat; man scheidet es nach dem Zers. des Anhydrids durch A. mit NH_3 ab u. reinigt es durch Fällen aus Chlf. durch PAe.; rotes Krystallpulver, F. 245—247°, l. in organischen Mitteln mit brauner Farbe. — *Benzoylderivat*, $C_{25}H_{21}O_2N_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, wird ebenso gereinigt; rote, feste Substanz, F. 199° (Zers.), bei 183° erweicht es schon. — *Dimethylaminobenzolazo-α-naphthyläthyläther*, $C_{20}H_{21}ON_3$, aus dem Azonaphthol, in 1 Mol. verd. NaOH gel.; beim Kochen mit 1 Mol. Äthylsulfat, dunkle Prismen aus Chlf., F. 216° (Zers.); absorbiert blaues und violettes Licht. — Dichlorhydrat, $C_{20}H_{21}ON_3 \cdot 2HCl = ClH \cdot (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : O(C_2H_5)Cl$, fast schwarze Nadeln aus konz. HCl; absorbiert gelbes u. grünes Licht. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{21}ON_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, brauner Nd. bei Zusatz der Base in verd. HCl zu einer alkoh. Lsg. von H_2PtCl_6. Das Salz $C_{20}H_{21}ON_3 \cdot H_2PtCl_6$ entsteht beim Eindampfen einer Lsg. der Base in konz. HCl mit H_2PtCl_6 in fast schwarzen Nadeln. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 6—7. 25/1.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 333—43. März. East London College.) FRANZ.

Robert Robison und **Frederic Stanley Kipping**, *Organische Derivate des Siliciums.* Teil V. *Benzyläthylsilicon, Dibenzylsilicon und andere Benzyl- und Benzyläthylderivate des Siliciums.* (Vergl. S. 1266.) Benzyläthylsiliciumdichlorid (Journ. Chem. Soc. London **91**. 720; C. **1907**. II. 43) reagiert lebhaft mit W. unter B. von *Benzyläthylsilicon*, $C_9H_{12}OSi$, farbloses, zähes Öl, das nicht völlig unzers. bei 305—315° unter 22 mm sd.; es ist unl. in W., mit organischen Mitteln mischbar; trimer; zeigt keine der bekannten Ketonrkk. Erhitzt man das Silicon 2 Stdn. mit 2 Vol. konz. H_2SO_4 auf 100°, so geht es unter B. von *Benzyläthylsiliconsulfosäure*, $C_2H_5 \cdot SiO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, in Lsg.; von dieser S. konnte kein Metall- oder Alkaloidsalz krystallisiert erhalten werden; $Ba(C_9H_{11}O_4SSi)_2$ wurde durch Fällen aus W. durch A. gereinigt. — Aus den Rückständen der Dest. des Benzyläthylsiliciumdichlorids ließ sich durch Ausfraktionieren neben Dibenzyl eine Fraktion Kp_{100}. 244 bis 248° und Tribenzylsilicylchlorid isolieren. Erstere wurde mit W. zers. und das entstandene Öl mit Ä. aufgenommen; beim Eindunsten desselben hinterbleibt krystallisiertes *α-Dibenzylsilicol*, $(C_7H_7)_2Si(OH)_2$, das mittels PAe. vom öligen *Dibenzyläthylsilicol*, $C_{16}H_{20}OSi = (C_7H_7)_2(C_2H_5)Si \cdot OH$, Kp_{25}. 207—212°, befreit wird. Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure geht das Silicol in *Dibenzyläthylsilicyloxyd*, $C_{32}H_{38}OSi_2 = [(C_7H_7)_2(C_2H_5)Si]_2O$, Tafeln aus A., F. 55°, ll. in Ä., über. *Tribenzylsilicylchlorid*, $C_{21}H_{21}ClSi = (C_7H_7)_3SiCl$, hat Kp_{100}. über 300°; es bildet farblose Prismen aus PAe., F. 141°; ll. in Ä.; W. verwandelt es leicht in *Tribenzylsilicol*, $C_{21}H_{22}OSi = (C_7H_7)_3SiOH$, farblose Nadeln, F. 104°, ll. in Ä., wl. in PAe.

Dibenzylsiliciumdichlorid, $C_{14}H_{14}Cl_2Si = (C_7H_7)_2SiCl_2$, aus 1 Mol. Siliciumtetrachlorid und 2,4 Mol. Magnesiumbenzylchlorid, farblose Prismen aus PAe., F. 50 bis 52°, Kp_{100}. 241—245°; beim Schütteln der äth. Lsg. mit W. entsteht das obenerwähnte *α-Dibenzylsilicol*, $C_{14}H_{16}O_2Si$, farblose Prismen aus A., F. 101°, das beim Erhitzen auf 110° in *Dibenzylsilicon*, farblose Prismen aus PAe., F. 98°, ll. in Ä., wl. in A., PAe., übergeht; unter denselben Bedingungen kann aber auch ein *β-Dibenzylsilicol*, $C_{14}H_{16}O_2Si$, Prismen aus PAe., F. ca. 75°, entstehen, das wahrscheinlich schon von DILTHEY u. EDUARDOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4132; C. **1906**. I. 461) beobachtet wurde. Beide Isomere können nebeneinander aus Dibenzylsiliciumdichlorid entstehen; ihre Beziehung zueinander konnte nicht aufgeklärt werden. Das *β*-Silicol geht selbst bei 150° nur in geringer Menge in das Silicon über und wird sehr leicht aus dem Silicon durch W. gebildet. Erhitzen mit wenig Essigsäureanhydrid verwandelt es in das Silicon. *α*-Silicol wird aus dem Silicon

nicht regeneriert. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 25—26. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 439—56. März. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums.* Teil VI. *Die optisch-aktiven Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäuren.* Durch eine Wiederholung der früheren Verss. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 209; C. **1907**. I. 1192) wird die Aktivität der asymm. Siliciumverbb. bestätigt. Zur Darst. der *Benzyläthylpropylsilicyloxyddisulfosäure* schüttelt man Benzyläthylpropylsilicol kräftig mit 2 Volumina H_2SO_4 und erhitzt die gebildete Emulsion ca. 1 Min. unter Umschütteln auf 80°; die Spaltung wurde wie früher ausgeführt. — d-Methylhydrindaminsalz der d-Säure, wasserfreie Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 205—207° (unter geringer Zers.), ll. in A., feuchtem Aceton, Chlf., fast unl. in Essigester, k. W.; $[\alpha]_D = +15,6°$ (1,062 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.) — l-Methylhydrindaminsalz der l-Säure, $[\alpha]_D = -15,3°$ (0,925 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.) — Na-Salz der d-Säure, $Na_2 \cdot C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2 + 2 H_2O$, Tafeln oder Prismen aus wss. Methylalkohol; $[\alpha]_D = +5,2°$ (1,37 g des wasserfreien Salzes in 20 ccm der wss. Lsg.) — Na-Salz der l-Säure, $[\alpha]_D = -4,2°$ (0,5 g in 25 ccm der wss. Lsg.). Bei der Umsetzung der Methylhydrindaminsalze mit Natriumcarbonat ist Racemisierung nicht ausgeschlossen. — Die Ba-Salze beider SS. sind krystallisiert, unl. in W., ll. in h. wss. A.; Ca-Salze sind ölige Ndd., l. in h. W.; Pb-Salze, Tafeln aus W., ll. in sd. W. — *l-Methylhydrindaminsalz* der d-Säure, F. 148—152°, $[\alpha]_D = -15,6°$ (0,754 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.) — *d-Methylhydrindaminsalz* der l-Säure, F. 175—185°. — *l-Menthylaminsalz* der d-Säure, $C_{44}H_{80}O_7N_2S_2Si_2 + 4 H_2O$, Krystalle aus wss. Methylalkohol, F. 228—229°; bei sehr schnellem Erhitzen auf 160° schm. das Salz im Krystallwasser, wird wieder fest und schm. dann bei 235—236°; $[\alpha]_D = -15,6°$ (0,6 g des wasserfreien Salzes in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — l-Menthylaminsalz der l-Säure, Krystalle aus wss. Methylalkohol, F. 226—227°, nach dem Erhitzen auf 160°, F. 236 bis 237°, $[\alpha]_D = -15,5°$ (0,628 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.) — *d-Bromylaminsalz* der d-Säure, Krystalle aus wss. Methylalkohol, F. 210—211°, $[\alpha]_D = +9,2°$ (0,705 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — d-Bornylaminsalz der l-Säure, Krystalle, F. 212—213°, $[\alpha]_D = +9,6°$ (0,614 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.). — *Cinchonidinsalz* der d-Säure, Prismen aus Aceton, F. 154—156°, $[\alpha]_D = -71,5°$ (0,503 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.); der l-Säure, Krystalle aus Aceton, F. 149—150°, $[\alpha]_D = -71,6°$ (0,528 g in 20 ccm der Lsg. in Methylalkohol). — Saures Cinchonidinsalz der d-Säure Krystallpulver aus Methylalkohol u. Aceton, zers. sich bei 222—224°, der l-Säure zers. sich bei 225—227°. — Beim Erhitzen mit konz. NaOH auf 100° spaltet die dl-Säure p-Toluolsulfosäure ab. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 47. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 457—73. März. Nottingham. Univ. Coll.) FRANZ.

Oscar Adler u. **Rudolf Adler**, *Über primäre aromatische Arsinsäuren.* Das Verf. von BÉCHAMP (C. r. d. l'Acad. des sciences **56**. I. 1173), der durch Erhitzen von arsensaurem Anilin die von EHRLICH und BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3292; C. **1907**. II. 898) als p-Aminophenylarsinsäure (Atoxyl) erkannte Verb. darstellte, hat für die Synthese von aromatischen Arsinsäuren allgemeine Bedeutung. Aus pharmakologischen Erwägungen legten Vff. Gewicht darauf, zu Verbb. zu gelangen, welche die Salicylsäure und das Naphthol als Grundkomplex enthalten.

1-Amino-2-tolyl-4-arsinsäure, $C_7H_{10}NO_3As, C_6H_3(NH_2)CH_3 \cdot AsO(OH)_2$. B. durch Erhitzen von arsensaurem o-Toluidin mit o-Toluidin oder zweckmäßiger von o-Toluidin direkt mit Arsensäure bei ca. 200°. Die Reinigung der meist noch etwas rotgefärbten S. gelingt durch Überführung in das Na-Salz, farblose, in W. ll., in A. und Ä., fast unl. Krystalle; aus seiner wss. Lsg. fällt mit HCl die freie S., lanzettliche Kryställchen oder drusige Aggregate, wl. in k. W., A. u. Ä., l. in h.

W. und A. Durch überschüssige S. wird sie leicht in das in W. l. Hydrochlorid verwandelt. — *1-Acetylamino-2-tolyl-4-arsinsäure*, $C_9H_{12}NO_4As, C_6H_3(NH \cdot COCH_3)(CH_3)AsO(OH)_2$. B. durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf aminotolylarsinsaures Na in der Kälte und Behandlung mit HCl; unl. in W., A. und Ä.; Na-Salz, ll. in W., wl. in A. und Ä. — *Acetylanthranilarsinsäure*, $C_9H_{10}NO_6As, C_6H_3(NH \cdot COCH_3)(COOH)AsO(OH)_2$. B. durch Oxydation der Acetylaminotolylarsinsäure mit Kaliumpermanganat; fast unl. in W. und A.; Na-Salz, ll. in W., wl. in A. und Ä. Nach dem Abspalten der Acetylgruppe wird sie durch Diazotieren mit Natriumnitrit in 2%ig. Schwefelsäure bei ca. 0° und Einleiten von Wasserdampf bis zur Zers. des Diazoniumsalzes übergeführt in *Salicylarsinsäure*, $C_7H_7O_6As, C_6H_3(OH)(COOH) \cdot AsO(OH)_2$, farblose, kleine Nädelchen. — *Aminonaphthylarsinsäure*, $C_{10}H_{10}NO_3As, C_{10}H_6(NH_2) \cdot AsO(OH)_2$. B. durch Erhitzen von α-Naphthylamin u. arsensaurem α-Naphthylamin auf 200°. Die S. wird durch Zers. ihres Na-Salzes mit Mineralsäure rein erhalten. Durch Diazotieren mit Natriumnitrit in 2%ig. Schwefelsäure u. Erwärmen am Wasserbad resultiert in guter Ausbeute *Oxynaphthylarsinsäure*, $C_{10}H_9O_4As, C_{10}H_6(OH) \cdot AsO(OH)_2$; Na-Salz, aus A. farblose Nadeln, ll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 931—34. 11/4. [26/2.] Karlsbad. Chem. Lab. WILHELM ADLER.) BUSCH.

George Barger, *Die Einwirkung von Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid auf Methylenäther von Brenzcatechinderivaten.* Erhitzt man Methylenäther von Brenzcatechinderivaten mit Thionylchlorid auf 180°, so tritt derselbe Effekt ein, als wenn man sie nach FITTIG und REMSEN zuerst mit PCl_5 erhitzt und dann mit k. W. behandelt (vgl. PAULY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3096; C. **1907**. II. 621). Da man nun bei dieser Rk. aus dem Methylendioxybenzol, $H_2C<O_2>C_6H_4$, das cyclische Carbonat des Brenzcatechins, $O:C<O_2>C_6H_4$, erhält, ist es sehr wahrscheinlich, daß das „Dichlorpiperonal, $Cl_2C<O_2>C_6H_3 \cdot CHO$", das cyclische Carbonat des Piperonalchlorids, $O:C<O_2>C_6H_3 \cdot CHCl_2$, ist. Ebenso ist das entsprechende Derivat der Piperonylsäure, nicht wie FITTIG und REMSEN annehmen, $Cl_2C<O_2>C_6H_3 \cdot CO_2H$ oder $Cl(HO)C<O_2>C_6H_3 \cdot CO_2H$, sondern in Übereinstimmung mit der Analyse von FITTIG und REMSEN und den Eigenschaften das cyclische Carbonat des Protocatechusäurechlorids, $O \cdot C<O_2>C_6H_3COCl$. DELANGE (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1701; C. **1904**. II. 436) hat ähnliche Rkk. studiert.

Experimentelles. Bei ½-stdg. Erhitzen von 1,45 g *Methylendioxybenzol* mit 3,5 g PCl_5 entsteht *Dichlormethylendioxybenzol*, das nach dem Abdestillieren des PCl_3 bei ca. 90° (im Vakuum) sd.; k. W. führt es unter HCl-Entw. in *Carbonyldioxybenzol*, Krystalle aus Bzl., F. 119°, über, das mit dem mittels Phosgen dargestellten cyclischen Carbonat des Brenzcatechins identisch ist. — *Piperonylalkohol* wird beim Lösen in Thionylchlorid in lebhafter Rk. zu *Piperonylsäurechlorid* oxydiert; in ähnlicher Weise entsteht aus *Benzylchlorid* Benzoylchlorid. — Piperonylsäure liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbade *Piperonylsäurechlorid*, F. 80°, Kp_8. 140—141°; 8-stdg. Erhitzen von 2 g Piperonylsäure mit 6 ccm Thionylchlorid im Rohr auf 180—200° führt zu *3,4-Carbonyldioxybenzoylchlorid*, $C_8H_3O_4Cl$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 68°, Kp_{12}. 166—167°; entsteht auch beim Erhitzen von Piperonylsäure mit 3 Mol. PCl_5. — Durch Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure oder Eg. wird das Säurechlorid unter HCl-Entw. in *3,4-Carbonyldioxybenzoesäure*, $C_8H_4O_5$, F. 228° (unter Gasentw.), unl. in W., etwas l. in organischen Mitteln, übergeführt; beim Kochen mit W. entsteht Protocatechusäure. — *3,4-Carbonyldioxybenzoesäuremethylester*, $C_9H_6O_5$, aus dem Chlorid beim Auflösen in Methylalkohol, Krystalle, aus Methylalkohol durch W. abgeschieden, F. 90°, ll. in organischen Mitteln. — *Phenylester*, $C_{14}H_8O_5$, aus dem Chlorid beim Erhitzen mit 1 Mol. Phenol, Krystalle aus Bzl., F. 126°. — Fügt man zur Suspension des Phenylesters in sd. W. tropfenweise verd. NH_3 bis zur völligen Lsg. u.

dann ebenso verd. HCl, so scheidet sich der *Protocatechusäurephenylester*, $C_{13}H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, Krystalle aus sehr verd. A., F. 189°, ll. in k. A., fast unl. in sd. W., ab; seine Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt, während die cyclischen Carbonate keine Reaktion geben. — *3,4-Carbonyldioxybenzoesäuremethyloxyphenylester*, $C_{15}H_{10}O_6$ = $O:C<O_2>C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus dem Säurechlorid u. Guajacol, Krystalle, F. 159°, wl. in Bzl. — *Protocatechusäuremethoxyphenylester*, $C_{14}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Prismen, F. 194°. — Leitet man trocknes NH_3 in die Lsg. des Säurechlorids in Bzl., so entsteht ein weißer Nd., der fast völlig in W. l. ist; beim Stehen der wss. Lsg. krystallisiert *Verb.* $C_8H_8O_4N_2$, Krystalle aus Essigester, F. 131° (unter Gasentw.); wahrscheinlich liegt das Urethan, $(H_2N \cdot CO_2)(HO)C_6H_3 \cdot CONH_2$, vor. — *Protocatechuamid*, $C_7H_7O_3N$, entsteht aus dem Chlorid, wenn man es mit fl. NH_3 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, Krystalle aus W., F. 212°; $FeCl_3$ erzeugt intensive Grünfärbung. — *3,4-Carbonyldioxybenzanilid*, $C_{14}H_9O_4N$ = $O:C<O_2>C_6H_3 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, aus 0,5 g Säurechlorid in 10 ccm Bzl. und 2 Mol. Anilin in wenig Bzl., weiße Nadeln aus Essigester, F. 214°; beim Erwärmen der Lsg. des Anilids in Pyridin mit dem gleichen Vol. W. oder durch Einw. von verd. NH_3 entsteht *Protocatechuanilid*, $C_{13}H_{11}O_3N$, F. 166—167°, wl. in h. W., ll. in h. A. — Das aus 2 g Piperonal und 8 ccm Thionylchlorid bei 220° in 7 Stdn. entstehende *3,4-Carbonyldioxybenzalchlorid* krystallisiert aus Bzl. + PAe. — *Dichlorpiperonaldichlorid* von FITTIG und REMSEN hat F. 14—15° und Kp_9. 152 bis 153°. — *Piperonaldichlorid*, $C_8H_5O_2Cl_3$, entsteht aus Piperonal und 1 Mol. PCl_5 oder beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad, Nadeln aus Bzl. + viel PAe., F. 59°; beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht wieder Piperonal. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 50—51. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 563—73. London. Herne Hill. WELLCOME Lab.) FRANZ.

Frank George Pope, *Farbe und Konstitution von Azomethinkörpern.* Teil I. Nitroxyazomethinverbb. besitzen ein ganz anderes Absorptionsspektrum als ihre Alkalisalze, wenn NO_2- u. HO- in p-Stellung zur Azomethingruppe stehen; da nun die Gruppe $\cdot N:CH \cdot$ der Azogruppe vielfach ähnlich ist, so wird man die Alkalisalze in Analogie mit den Salzen der entsprechenden Azokörper (HEWITT, MITCHEL, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1251; C. **1907**. II. 1076) als Derivate der *Isonitroisoazomethinform* ansehen können: $HO \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, $O:C_6H_4:N \cdot CH:C_6H_4:NO \cdot OK$. Bei o-ständigen HO-Gruppen ist die Änderung der Absorption durch Salzbildung etwas weniger groß.

Benzal-p-aminophenol, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (PHILIP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3248), fast farblose Nadeln aus A., F. 183°, gibt eine fast farblose Lsg. in A., die durch Alkali etwas dunkler wird. — *p-Nitrobenzal-p-aminophenol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus je 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd und p-Aminophenol in verd. Essigsäure, gelblichbraune Nadeln aus A., F. 168,5°; die orangegelbe Lsg. in A. wird durch Alkali tieforangerot. — *p-Nitrobenzal-o-aminophenol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, aus je 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd und o-Aminophenol in A., braungelbe Nadeln aus A., F. 161°; die gelbe Lsg. in A. wird durch Alkali orangerot. — *p-Nitrobenzal-5-aminosalicylsäure*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$, aus 5-Aminosalicylsäurechlorhydrat in schwach essigsaurer, alkoh. Lsg. u. p-Nitrobenzaldehyd in alkoh. Lsg., die die erforderliche Menge Natriumacetat enthält, braungelbe Krystalle aus verd. A., F. 245—247° (Zers.); die gelbliche Lsg. in A. wird durch Alkali dunkelbraun; die Schwermetallsalze sind braun. — *m-Nitrobenzal-p-aminophenol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, braune Nadeln aus verd. A., F. 154°, die gelbliche Lsg. in A. wird durch Alkali etwas dunkler. — *m-Nitrobenzal-o-aminophenol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, gelbliche Nadeln aus A., F. 135°, die gelbliche Lsg. in A. wird durch Alkali etwas dunkler. — *o-Oxybenzalanilin*, gelbliche Nadeln, deren alkoh. Lsg. durch Alkali nicht sichtbar verändert wird. — *o-Oxybenzal-*

p-nitroanilin, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, orange Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 159°, deren gelbliche Lsg. in A. durch Alkali rotbraun wird. — *o-Oxybenzal-m-nitroanilin*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, gelbliche Nadeln aus A.; F. 132°; die alkoh. Lsg. wird durch Alkali nicht verändert. — *p-Nitrobenzal-4-amino-α-naphthol*, rote Nadeln, deren Lsg. in A. durch Alkali violett wird. — Im Original sind die Absorptionsspektren in einer Tabelle zusammengestellt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 24. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 532—37. März. East London College.) FRANZ.

Aloy u. Ch. Rabaut, *Untersuchungen über das Tyrosin.* Zur *Darst.* größerer Mengen von Tyrosin geht man zweckmäßig von den im Handel befindlichen *Rückständen der Peptonfabrikation* aus, erschöpft dieselben mit ammoniakalischem W., dampft die Lsg. bei gelinder Wärme zur Trockne, krystallisiert den Rückstand wiederholt aus ammoniakalischem A. um und reinigt das Tyrosin von den letzten Spuren Leucin nach der Methode von HABERMANN und EHRENFELD. Ausbeute 50—60 g pro kg Peptonrückstand. Das Brom- u. Jodhydrat, $C_9H_{11}O_3N \cdot HBr$, bezw. $C_9H_{11}O_3N \cdot HJ$, erhalten durch Auflösen von Tyrosin in überschüssiger S. und Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade, bilden wasserfreie, in A. l. Nadeln, die durch W. zers. werden; das Jodhydrat färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur dunkelbraun. — Läßt man auf eine Lsg. von Tyrosin in HBr Bromwasser bis zum Erscheinen eines bleibenden Nd. einwirken und entfernt die überschüssige HBr bei 100° durch einen trocknen Luftstrom, so erhält man das Bromhydrat des *Dibromtyrosins*, welches im Gegensatz zum Tyrosinbromhydrat die MILLONsche Rk. nicht gibt. Versetzt man die Tyrosinlsg. mit überschüssigem Bromwasser, so fällt ein gelbes *Perbromid* aus, l. in den Alkalien, wl. in den SS., ll. in den organischen Lösungsmitteln, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur, selbst in äth. Lsg., sehr rasch zers. Das gleiche Perbromid erhält man durch Einw. von Bromwasser auf eine alkal. Tyrosinlsg. u. Ansäuern der Fl. Trocknes Chlor greift trocknes Tyrosin nicht an. In Ggw. von W. wirkt Chlor unter B. eines dem Perbromid analogen *Perchlorderivats.* Jod reagiert auch in Ggw. von W. auf Tyrosin bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Identitätsrk. des Tyrosins: Gibt man zu einer wss. Suspension von Tyrosin oder einer Lsg. desselben in HCl überschüssiges Chlorwasser und darauf NH_3, so erscheint eine schöne rote Färbung, die noch bei einer Verdünnung von 0,5 : 1000 deutlich erkennbar ist, bei steigender Verdünnung aber rasch an Empfindlichkeit verliert. Im letzteren Falle schüttelt man die Fl. nach dem Zusatz des Chlorwassers mit Ä.; einige Tropfen NH_3 rufen alsdann an der Trennungszone der beiden Fll. die rote Färbung hervor. Bromwasser gibt eine weniger intensive Rotfärbung. Leucin zeigt diese Farbenrk. nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 391—93. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und **M. Rosenblatt**, *Über die Art und Weise, wie die Tyrosinase auf das racemische Tyrosin einwirkt.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 394—98. 20/3. — C. **1908**. I. 1391.) DÜSTERBEHN.

Ida Smedley, *Die Refraktion des Diphenylhexatriens und verwandter Kohlenwasserstoffe* (vergl. Proceedings Chem. Soc. **23**. 162; C. **1907**. II. 1411). *Diphenylhexatrien*, $C_{18}H_{16} = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen eines molekularen Gemisches von Natriumphenylisocrotonat, Zimtaldehyd u. Essigsäureanhydrid auf 140° in 40 Min.; man kocht das Prod. mit Chlf. oder Aceton aus, woraus der KW-stoff in gelben Blättchen, F. 194°, krystallisiert; verd. Lsgg. in Chlf. oder Bzl. fluorescieren blau. — *Diphenylhexatrienhexabromid*, $C_{18}H_{16}Br_6$, aus dem KW-stoff in Chlf. gel., und 3 Mol. Brom, weiße Nadeln aus Chlf., F. 228

bis 230° (Zers.). — Die Best. der Mol.-Refr. (M) in Chlf. ergab für *Diphenylbutadien* (THIELE, LIEBIGS Ann. **306**. 201; C. **99**. II. 50), M_α 82,9, für Diphenylhexatrien M_α 100,9. Stellt man nun diese Werte mit anderen der Literatur entnommenen zusammen und berechnet aus den Differenzen die den Gruppen $\cdot C_2H_2\cdot$ und $C_6H_5\cdot$ entsprechenden Inkremente, so kommt man zu zehr verschiedenen Zahlen, die aber insofern eine Regelmäßigkeit erkennen lassen, als mit steigender Zahl der bereits vorhandenen Äthylen- und Phenylgruppen eine Vergrößerung des Inkrements eintritt. Die so gefundenen Werte müssen aber noch korrigiert werden, da die neu eintretende Gruppe die Refraktion der vorhandenen ebenfalls beeinflußt. Dies geschieht in der Weise, daß man die Mol.-Refr. einer Verb. aus der Summe zweier Inkremente, vermehrt um die Mol.-Refr. von H_2, berechnet u. dann die Summanden mit dem Quotienten aus der gefundenen u. der berechneten Mol.-Refr. multipliziert: für Diphenylhexatrien wurde gefunden M_α 100,9; $M_\alpha - M_\alpha$ (Hexatrien) = 70,3; $M_\alpha - M_\alpha$ (Diphenyl) = 48,9; H_2 = 2,10; Summe = 121,3; hieraus berechnet sich für jedes $\cdot C_2H_2\cdot$ 1009/1213 × 48,9/3 = 13,55, für jedes C_6H_5 1009/1213 × 70,3/2 = 29,23.

So ist das *Inkrement der Molekularrefraktion* für die Ersetzung von H durch C_6H_5, wenn dasselbe verbunden war mit:

H	$C_6H_5\cdot H$ aus $H\cdot H$	23,88
Alkyl		24,40
$\cdot CH : C_2H_2$	$C_6H_5\cdot CH : CH_2$ aus $CH_2 : CH_2$	24,31
$\cdot C_6H_5$	$C_6H_5\cdot C_6H_5$ aus $H\cdot C_6H_5$	24,94
$\cdot HC : CH\cdot C_6H_5$	$C_6H_5\cdot CH : CH\cdot C_6H_5$ aus $H_2C : CH\cdot C_6H_5$	25,48
$\cdot HC : CH\cdot CH : CH\cdot CH : CH\cdot C_6H_5$		29,23.

Für die Einführung von $\cdot CH : CH\cdot$ zwischen:

2 H	C_2H_4 aus H_2	8,67
2 $\cdot CH : CH\cdot$	$CH_2 : CH\cdot CH : CH\cdot CH_2 : CH_2$ aus H_2	9,50
H und C_6H_5	$C_6H_5\cdot CH : CH_2$ aus $C_6H_5\cdot H$	9,64
2 C_6H_5	$C_6H_5\cdot CH : CH\cdot C_6H_5$ aus $C_6H_5\cdot C_6H_5$	12,72
2 C_6H_5 wenn	3 $\cdot CH : CH\cdot$ vorhanden sind	13,55.

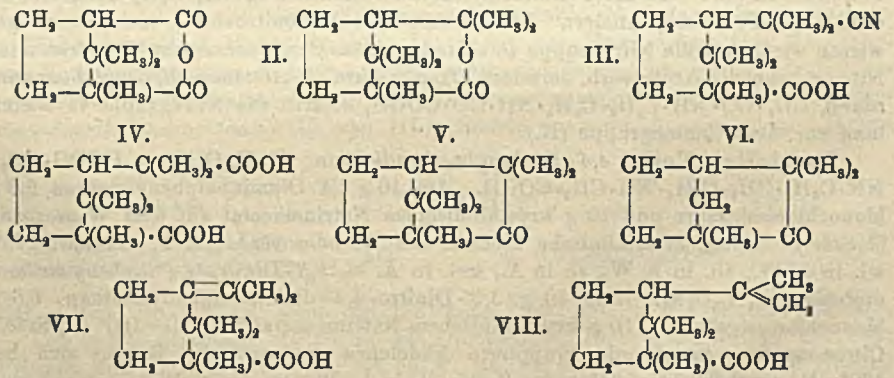
Bei dem starken Einfluß, den hiernach ungesättigte Gruppen aufeinander ausüben, müßte man erwarten, daß drei Doppelbindungen, besonders wenn sie im Sinne der THIELEschen Benzolformel durch gebundene Partialvalenzen fest verknüpft sind, dem *Benzol* eine abnorm hohe Mol.-Refr. erteilten. Diesen Widerspruch mit den Tatsachen hat nun kürzlich BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 878; C. **1907**. II. 1099) durch Einführung des Begriffes „neutral konjugierter Zustand" zu erklären versucht. Dem steht aber die schrittweise erfolgende Zunahme des Refraktionswertes bei sukzessivem Eintritt von ungesättigten Gruppen gegenüber, denn der Übergang des neutralen in den aktiv konjugierten Zustand muß doch wohl plötzlich erfolgen. Die besonderen Bindungsverhältnisse der zentrischen Formel geben hier einen besseren Erklärungsgrund. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 295. 13/12. 1907; Journ. Chem. Soc. London **93**. 372—84. März 1908. Manchester. Victoria Univ.)

FRANZ.

Ossian Aschan, *Über ein neues Borneol.* Wird das bei 148—149° schm. *Hydrochlorid des Terecamphens* (Kp. 159—159,5°) mit Kalkwasser bei 50—60° (gegen Ende des Versuchs, event. bei 80°) unter häufigem Schütteln so lange (12—18 Stdn.) digeriert, bis eine mit Ä. isolierte Probe nur noch schwache Chlorrk. ergibt, das Prod. dann mit Wasserdampf übergetrieben und in kleinen Anteilen fraktioniert destilliert, so erhält man einen neuen, vom Vf. „*Camphenhydrat*" genannten Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Letzterer verwandelt sich bei der Sublimation in undeutliche, stark licht-

brechende Tetraeder oder Platten, die häufig zu großen, schneeblumenartigen Aggregaten vereinigt sind; F. 150—151°; Kp. 205°; ll. in AA., Aceton, Eg., swl. in W.; riecht gleichzeitig schimmel- u. mentholartig. Vom Borneol u. Isoborneol unterscheidet sich der neue Alkohol durch die leichte Abspaltung von W., die bereits bei kurzem Schütteln mit w. verd. Mineralsäuren, beim Erhitzen größerer Mengen auf 180°, sowie beim Kochen mit Eg. eintritt. Hierbei bildet sich *Camphen* zurück; führt man die Dehydratation durch Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat aus, so entstehen gleichzeitig kleine Mengen eines nach Isobornylacetat riechenden Esters; vielleicht handelt es sich hierbei, ebenso wie bei dem Auftreten von etwas *Campher* bei der Oxydation des Alkohols, um eine sekundäre Rk. — Durch sein gesamtes Verhalten wird das Camphenhydrat als ein tertiärer Alkohol charakterisiert; dies ist in theoretischer Hinsicht von Wichtigkeit, da hierdurch nicht nur die gleichfalls tertiäre Bindung des Chloratoms im Camphenhydrochlorid, sondern auch die Unwahrscheinlichkeit, daß *Isoborneol* ein tertiärer und im Bau seines Kohlenstoffgerüstes vom *Borneol* verschiedener Alkohol sei, nachgewiesen ist. — Aus diesen Beobachtungen ergeben sich auch einige neue Gesichtspunkte in bezug auf die Konstitution des Camphens, die Vf. jedoch erst nach eingehenderer Unters. des Camphenhydrats diskutieren will. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1092—94. 11/4. [23/3.] Berlin.) STELZNER.

Gustav Komppa, *Über das Dimethylcampholid.* Die Notiz von H. BAUER (S. 1183), er studiere auch das *Verhalten des Camphersäureanhydrids* (I.) *gegen Alkylmagnesiumsalze*, veranlaßt Vf. zur Mitteilung, daß er bei dieser Rk. bereits das *Dimethylcampholid* (II.) erhalten hat; letztere Verb. sollte durch Anlagerung von Blausäure (bezw. KCN) und Verseifen des so gewonnenen Nitrils (III.) in die Dimethylhomocamphersäure (IV.) übergeführt werden, deren Ca-Salz dann bei der Dest. den Dimethylcampher (V.) liefern mußte. Dieses Homologe des Camphers besaß aber aus dem Grunde Interesse, weil es, falls bei ihm eine Ähnlichkeit im Verhalten mit dem *Fenchon* festzustellen war, die von SEMMLER für das genannte Keton aufgestellte Formel VI. stützen würde. — Es zeigte sich jedoch, daß zwar das Dimethylcampholid auf dem skizzierten Wege erhältlich war, daß es aber bei der Umsetzung mit KCN nicht das erwartete Nitril lieferte, sondern sich zu einer einbasischen ungesättigen S. isomerisierte, für welche vermutlich eine der Formeln VII. oder VIII. zutrifft.



Bei der *Darst. des Dimethylcampholids* (II.) wurde fein gepulvertes Camphersäureanhydrid langsam in eine äth. $CH_3 \cdot MgJ$-Lsg. eingetragen, nach 24-stdg. Stehen mit Schneewasser + verd. H_2SO_4 zers., das beim Verdampfen des Ä. hinterbleibende

Öl behufs Umwandlung noch unveränderten Anhydrids in Camphersäure in h. NaOH aufgenommen, dann mit HCl wieder angesäuert und mit Wasserdampf dest. Hierbei ging ein Gemisch von Öl (8,5 g) und festem Dimethylcampholid (3 g aus 18 g Anhydrid) über, das durch Absaugen getrennt wurde. Der in Soda l. Anteil des Öls erstarrte langsam zu einer breiigen M., welche die gleiche Zus. wie das Dimethylcampholid besaß, aber noch nicht näher untersucht wurde; das Unlösliche ging unter 77 mm Druck größtenteils bei 137—138° über und schied bei längerem Stehen noch etwas festes *Dimethylcampholid* aus. Nadeln aus A. + W.; F. 83,5 bis 85°; sll. in Bzl., ll. in A., PAe., unl. in W. — Verwandelte sich bei 7-stdg. Erhitzen mit K-Cyanid zu etwa 50%, beim Erhitzen für sich auf 285—300° zu 6% und beim Erhitzen mit 50%ig. KOH im Rohr auf 285—295° zu 62% in eine *isomere Säure* $C_{12}H_{22}O_2$ (VII. oder VIII.?); gebogene Nadeln aus sehr verd. A.; F. 68,5—70,5°; ll. in sd Bzl., Xylol, A., Lg., fast unl. in W. — Beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. in Ammoniak hinterbleibt das NH_4-Salz in borsäureähnlichen Blättchen, die leicht NH_3 verlieren und in W. unl. sind. — Das krystallinische Ba-Salz ist ll. — Die S. entfärbt Bromwasser und $KMnO_4$, liefert aber kein festes Dibromid; beim Einleiten von HCl in die gekühlte, abs.-äth. Lsg. bildet sich Dimethylcampholid zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 1039—44. 11/4. [27/3.] Helsingfors. Lab. d. Polytechnikums.) STELZNER.

Eug. Charabot u. G. Laloue, *Über das Öl der Magnolia Kobus D. C.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3.** 381—83. 20/3. — C. **1908.** I. 465. ROURE-BERTRAND FILS.) DÜSTERBEHN.

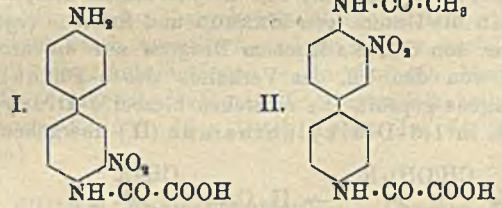
Eug. Charabot u. G. Laloue, *Über das Öl von Tetranthera polyantha var. citrata Nees.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3.** 383—88. 20/3. — C. **1908.** I. 465. 1393.) DÜSTERBEHN.

Theodor Neumüller, *Studien über Substitutionsprodukte des p-Diaminodiphenylmethans und des p-Diaminodiphenyls.* Vf. untersucht Substitutionsprodd. der Acylderivate des p-Diaminodiphenylmethans u. des p-Diaminodiphenyls, um den Einfluß vorhandener Substituenten auf neu eintretende festzustellen. Aus dem p-Diaminodiphenylmethan, sowie aus seinem 3,3'-Dinitroderivat wurden mit Monochloressigsäure die entsprechenden *4,4'-Diphenylmethandiglycine* erhalten. Weiter wurde die *Oxaminsäure des Benzidins* (*4'-Aminodiphenyl-4-oxaminsäure*), $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4NHCO \cdot COOH$ (DRP. 95060) nitriert. Es entsteht eine Mononitroverb., von der nachgewiesen wird, daß die Nitrogruppe in o-Stellung zum Oxaminsäurerest (I.) getreten ist. Nitriert man die Acetylverb. derselben Oxaminsäure (*4'-Acetaminodiphenyl-4-oxaminsäure*), $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$, so tritt die Nitrogruppe in o-Stellung zur Acetylaminogruppe (II.).

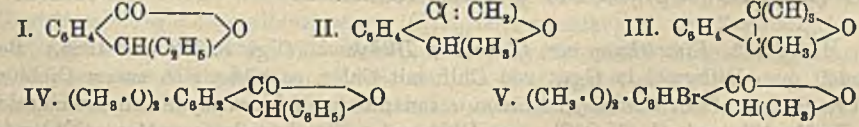
Spezieller Teil. *4,4'-Diphenylmethandiglycin*, $C_{17}H_{18}O_4N_2 = HOOC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus 10 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 9,6 g Monochloressigsäure und 10 g krystallinischem Natriumacetat auf dem Wasserbade (1 Stde.). Gelbe, krystallinische Flocken aus W. oder verd. A.; F. unscharf 175°; wl. in k. W., zll. in h. W., ll. in A., swl. in Ä. — *3,3'-Dinitro-4,4'-diphenylmethandiglycin*, $C_{17}H_{16}O_8N_4$. Aus 10 g 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan, 6,5 g Monochloressigsäure u. 10 g krystallinischem Natriumacetat bei 150—160° (1/2 Stde.). Citronengelbe, sternförmig gruppierte Nädelchen aus verd. A. Bräunt sich bei 130°; F. unscharf bei 164° unter Zers.; ll. in h. W., wl. in k. W., ll. in A., swl. in Äther.

4'-Aminodiphenyl-4-oxaminsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$. 50 g Benzidin, 100 g Oxalsäure und 750 ccm W. werden gekocht, bis eine Probe bei 70 bis

80° in Ammoniak völlig l. ist, swl. in W. Das Ammoniumsalz ist wl. in k. W. Silberglänzende Nädelchen. — *3-Nitro-4'-aminodiphenyl-4-oxaminsäure*, $C_{14}H_{11}N_3O_5$ (I.). 10 g 4'-Aminodiphenyl-4-oxaminsäure werden fein gepulvert allmählich in 150 g konz. H_2SO_4 gelöst und bei —5 bis —10° mit einer Lsg. von 3,9 g Kalisalpeter in wenig konz. H_2SO_4 versetzt und nach einiger Zeit in Eiswasser gegossen. Chromrote Krystallkörner aus absol. A.; F. über 250°; wl. in W., zll. in A., unl. in Ä. — *4'-Acetylamino-3-nitrodiphenyl-4-oxaminsäure*, $C_{16}H_{13}O_6N_3$. Aus 3 g der vorstehenden Verb. mit 3 g Essigsäureanhydrid und 20 g Eg. beim Kochen. Orangerote, krystallinische M. aus stark verd. Eg.; F. über 250°; ll. in absol. A. u. Aceton, wl. in k. W. und Ä. — *4'-Acetylaminodiphenyl-4-oxaminsäure*, $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$. Aus 10 g 4'-Aminodiphenyl-4-oxaminsäure, 8 g Essigsäureanhydrid und 40 g Eg. beim Kochen. Weiße Nädelchen aus verd. Eg.; F. über 250°; ll. in h. verd. Eg., wl. in A., unl. in Ä. — $C_{32}H_{26}O_8N_4Ca$. Beim Kochen der S. mit 10%ig. A. und $CaCO_3$. Kleine, weiße Nadeln. — *4'-Acetylamino-3'-nitrodiphenyl-4-oxaminsäure*, $C_{16}H_{13}O_6N_3$ (II.). 5 g 4'-Acetylaminodiphenyl-4-oxaminsäure werden in 50 g konz. H_2SO_4 gelöst u. bei —5 bis —10° tropfenweise mit 1,7 g Kalisalpeter in konz. H_2SO_4 versetzt. Hellorangerote, krystallinische M. aus W. Körner aus A.; F. 155°; wl. in k. W., zll. in h. W., ll. in A., wl. in Ä. — *4'-Amino-3'-nitrodiphenyl-4-oxaminosäure*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$ (Formel analog II.). 2 g 4'-Acetylamino-3'-nitrodiphenyl-4-oxaminsäure werden mit 100 ccm konz. Ammoniak gekocht und die vom unveränderten Prod. abfiltrierte Lsg. angesäuert. Orangefarbige, haarfeine, gebogene Nädelchen; F. 206°; swl. in W.; ll. in h. verd. A.; zwl. in Ä. Diese Verb. wie die vorhergehende Acetylverb. liefern beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 *o-Nitrobenzidin*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 353—63. 14/3. Wien. Organ. technolog. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.



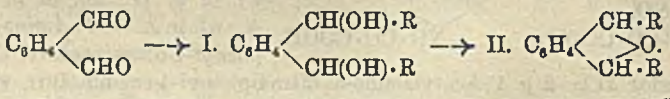
E. Mermod u. **H. Simonis**, *Über einige Phthalide und Mekonine*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 897; C. **1906** I. 1245.) Aus *Phthalaldehydsäure* und überschüssigem Äthylmagnesiumjodid wird das von GOTTLIEB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 960; C. **99**. I. 1030) beschriebene *α-Äthylphthalid* (I.) erhalten; dunkelgelbes Öl, das in einem Kältegemisch krystallinisch erstarrt, Kp_{760}. 289°. — *α-Phenylphthalid*, $C_{14}H_{10}O_2$ (GRAEBE, JUILLARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 2005), aus Phthalaldehydsäure und Phenylmagnesiumjodid dargestellt. — Das früher beschriebene α-Methylphthalid gibt mit Methylmagnesiumjodid in Ä. das *Anhydro-α,α₁-dimethylhydrophthalid* (II. oder III.); Nadeln aus verd. A., sintern und färben



sich rötlich von 140° an; schm. bei 153° unter Zers., unl. in W., SS. und Alkalien. — Das *α-Phenylmekonin* (IV.) wird aus Opiansäure, Jodbenzol und Mg erhalten; Prismen aus absol. A., F. 112°; wl. in Ä., unl. in sd. W. und Lg. Beim Kochen mit Alkalien tritt Aufspaltung ein, doch können die Alkalisalze nicht isoliert werden, da beim Ansäuern wieder Ringschließung eintritt. Die farblose Lsg. in k., konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen purpurnfarben: die Lsg. in anhydridhaltiger H_2SO_4 ist

dunkelblau gefärbt. — Die Darst. der genannten Phthalide, bezw. Mekonine mittels Alkyl- oder Arylbromiden an Stelle der benutzten Jodide, wurde erfolglos versucht. — Bromalkylmekonine werden 1. durch Einw. des GRIGNARDschen Reagens auf Bromopiansäure, 2. durch Bromieren der Allylmekonine in h., wss. Lsg. erhalten. — *α-Methylbrommekonin* (V.). Blättchen (aus verd. A.), F. 77°, sll. — *α-Äthylbrommekonin*, $C_{12}H_{13}BrO_4$. Blättchen, F. 79°. — *Nitro-α-äthylmekonin*, $(CH_3 \cdot O)_2 \cdot C_6H(NO_2) \cdot C_4H_5O_2$, aus α-Äthylmekonin und rauchender HNO_3. Schwachgelbe Blättchen oder Tafeln aus A., F. 103,5°; l. außer in Ä.; l. in sd. Alkalien mit gelber Farbe. — Die Nitroverb. wird durch Sn + HCl zum *Amino-α-äthylmekonin*, $(CH_3 \cdot O)_2 \cdot C_6H(NH_2) \cdot C_4H_5O_2$, reduziert; Prismen aus sd. W. oder Bzl., F. 158°. — $C_{12}H_{15}O_4N \cdot HCl$. Nadeln, F. 196° unter Zers. — $(C_{12}H_{15}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln, zers. sich bei 172°. — $C_{12}H_{15}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Dunkelgrün, zers. sich bei ca. 200°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 982—85. 11/4. [13/3.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

F. Nelken u. H. Simonis, *Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf o-Phthalaldehyd.* Im Anschluß an die Unters. von MERMOD und SIMONIS (vgl. vorstehendes Referat) über die Einw. von GRIGNARDschem Reagens auf die aromatischen o-Aldehydosäuren wurde von den Vff. das Verhalten des o-Phthalaldehyds gegen das genannte Reagens geprüft. Es entstehen hierbei o-Dioxyalkylbenzole (I.), die bei der Dest. in 1,3-Dialkylphthalane (II.) übergehen:



Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf o-Phthalaldehyd in Ä. wird das *o-Di-α-oxyäthylbenzol*, $C_6H_4[CH(OH) \cdot CH_3]_2$, erhalten; gelbes, dickfl. Öl, das in einer Kältemischung zu einer glasigen M. erstarrt, l. in organischen Lösungsmitteln und h. W. — Beim Kochen mit W. und etwas HCl, sowie bei der Dest. unter vermindertem Druck geht die Dioxyverb. in das *1,3-Dimethylphthalan*, $C_{10}H_{12}O$ (R in II. = CH_3), über; hellgelbes Öl von charakteristischem Geruch, Kp_{50}. 122°, unl. in W., flüchtig mit Wasserdampf; liefert mit konz. H_2SO_4 ein festes Harz. — *o-Dioxypropylbenzol*, $C_{12}H_{18}O_3$ (R in I. = C_2H_5); wie oben mittels Äthylmagnesiumjodid gewonnen. Dickfl. Öl, das beim Abkühlen zu einer glasigen M. erstarrt; die alkoh. Lsg. wird durch W., nicht aber durch KOH gefällt. — Die Dioxyverb. liefert bei der Dest. das *1,3-Diäthylphthalan*, $C_{12}H_{16}O$ (R in II. = C_2H_5); Öl, Kp_{50}. 137°. — Dest. man das aus Phenylmagnesiumjodid u. o-Phthalaldehyd gewonnene, hellgelbe, halbfeste Rohprod., so erhält man das *1,3-Diphenylphthalan*, $C_{20}H_{16}O$ (R in II. = C_6H_5), als gelbrotes, zähes Öl vom Kp_{14}. 240°, das mit konz. H_2SO_4 eine in konz. HSO_4 teilweise l., gelbe, feste M. bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 986—89. 11/4. [13/3.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Cousin, *Einwirkung von Chlor auf Dithymol.* (Vgl. S. 352 und 1388.) Behandelt man Dithymol in Ggw. von Chlf. mit Chlor, so bildet sich zuerst Dichlordithymol, darauf Dichlordithymochinon u. sodann ein Dichlordithymochinondichlorid. — *Dichlordithymol*, $C_{20}H_{24}O_2Cl_2$, aus Dithymol u. der berechneten Menge Chlor in Ggw. von Chlf., schwach gelbliche, prismatische Krystalle aus verd. A., F. 152 bis 153° (korr.), unl. in W., l. in den Alkalien, A., Ä., Chlf., Bzl. — Da bei der Einw. von Chlor auf das Dichlordithymol neben dem Dichlordithymochinon gleichzeitig das schwer von diesem zu trennende Dichlordithymochinondichlorid gebildet wird, so empfiehlt es sich, das Dichlordithymol durch die berechnete Menge Brom in Ggw. von Chlf. zum Dichlordithymochinon zu oxydieren. *Dichlordithymochinon*,

$C_{20}H_{22}O_2Cl_2$, granatrote, prismatische Nadeln aus sd. Bzl., F. 130—132° unter Zers. (korr.), unl. in W. und den Alkalien, fast unl. in A. u. Ä., wl. in Chlf., leichter in Bzl., bläut energisch Guajactinktur, regeneriert bei der Reduktion Dichlordithymol. — *Dichlordithymochinondichlorid*, $C_{20}H_{22}O_2Cl_4$, durch längere Einw. von Chlor auf Dithymol in Ggw. von Chlf., bis die Farbe der Fl. über Rot in Gelb übergegangen ist; schwefelgelbe, prismatische Krystalle aus sd. absol. A., F. 176—178° unter teilweiser Zers. (korr.), unl. in W. u. den Alkalien, wl. in k., leichter in sd. absol. A., ll. in Ä., Bzl. u. Chlf., wird durch Zinkstaub und SO_2 in Ggw. von A. erst rot gefärbt und darauf zu Dichlordithymol reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 636—37. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

Latham Clarke, *Über Derivate des Dihydroanthracens.* Ähnlich wie C_6H_5MgBr (HALLER, GUYOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 327; C. **1904**. I. 814) wirkt auch Äthylmagnesiumbromid auf *Anthrachinon* ein; Hauptprod. ist das *symm. ms-Diäthyldioxydihydroanthrachinon*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)(OH)\\C(C_2H_5)(OH)\end{matrix}>C_6H_4$. Prismen mit 1 Mol. $(C_2H_5)_2O$ aus Ä., bezw. krystallalkoholhaltige, rhombische Tafeln aus A., die an der Luft rasch verwittern und zu Pulver zerfallen; F. 175°; bei der Oxydation erhält man Anthrachinon. — In den äth. Mutterlaugen findet sich eine *Verb.* $C_{18}H_{16}O$ oder $(C_{10}H_{18}O)_X$; gelbe, krystallalkoholhaltige, jedoch rasch verwitternde Prismen; F. 159°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 935—36. 11/4. [20/1.] Cambridge. Mass.) STELZNER.

William Henry Bentley und **Charles Weizmann**, *Untersuchungen über Anthrachinone.* (Forts. von Journ. Chem. Soc. London **91**. 1626; C. **1907**. II. 2057.) *2',3',4'- (oder 3',4',5')-Trimethoxy-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, entsteht bei 24-stdg. Kochen von 37 g Phthalsäureanhydrid und 42 g Pyrogalloltrimethyläther in 500 ccm CS_2 mit 34 g Aluminiumchlorid; weißes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 169°, l. in organischen Mitteln, swl. in h. W.; die Ausbeute ist sehr schlecht. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in Ggw. von etwas Borsäure auf 140° tritt unter partieller Abspaltung von Methyl Kondensation zum *Dioxymethoxyanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_5 = C_6H_4<(CO)_2>C_6H_2(OH)_2(OCH_3)$, orangefarbene Flocken aus Eg., F. 235—236°, ein. — *Tetramethoxy-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{16}O_7 = HO_2C\cdot C_6H_2(OCH_3)_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, aus 50 g Hemipinsäureanhydrid, 30 g Veratrol und 50 g $AlCl_3$ in gleicher Weise dargestellt, ist ein weißes Pulver aus Methylalkohol, F. 193—194°; beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 60° entsteht ein *Monooxytrimethoxyanthrachinon*, $C_{17}H_{14}O_6$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 226°, wl. in A.; die Lsg. in H_2SO_4 ist violettrot, in alkoh. KOH hellrot. Die Kondensation zum *Tetramethoxyanthrachinon*, $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2\cdot C_6H_2<(CO)_2>C_6H_2(OCH_3)_2$, erfolgt beim Erhitzen mit P_2O_5 bis zum eintretenden Schmelzen; gelbe Nadeln aus Eg., F. 239°, wl. in A.; unl. in wss. KOH; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist violettrot. — *Oxytetramethoxy-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{18}O_8$, entsteht bei der Kondensation von Pyrogalloltrimethyläther mit Hemipinsäureanhydrid unter Abspaltung eines CH_3, Prismen aus Methylalkohol, F. ca. 190°, in Na_2CO_3 mit gelber Farbe l. Die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bei 140° violett unter B. von *Trioxydimethoxyanthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_7$, rote Nadeln aus Eg., F. 230°; die Lsg. in Alkali ist rötlichviolett; es ist ein Beizenfarbstoff. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 52. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 435—38. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

Joseph Klein, *Über das Santonin; eine Erwiderung an Herrn Wedekind.* In dieser Entgegnung auf die von WEDEKIND (S. 850) geübte Kritik beschäftigt sich Vf. im wesentlichen mit den Bromderivaten des Alkaloids und betont zugunsten

seiner *Formel des Santonins*, daß die Richtigkeit der Beeinflussung des Lactonrings durch die CO-Gruppe, der Oximierungsvorgänge u. der B. des KW-stoffs $(C_{14}H_{18})_2$ von keiner Seite bestritten worden ist; mit der italienischen Santoninformel seien diese Tatsachen aber unvereinbar. — Zu dem zitierten Ref. über die WEDEKINDsche Arbeit sei berichtigend nachgetragen, daß die Erkennung des „Santoninacetatdibromids" als *Santonindibromid* von KLEIN und nicht von WEDEKIND herrührt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1094—95. 11/4. [20/3.] Mannheim.) STELZNER.

William Henry Perkin jun. u. Robert Robinson, *Brasilin und Hämatoxylin.* VIII. Teil. *Synthesen der Brasilinsäure, der Lactone der Dihydrobrasilin- und Dihydrohämatoxylinsäure, der Anhydrobrasilsäure etc. Die Konstitution des Brasilins, Hämatoxylins und ihrer Derivate.* (Teil VII. Journ. Chem. Soc. London **91**. 1073; C. **1907**. II. 601.) Die oxydative Spaltung des Trimethylbrasilins in 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure (I.) und 2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenylessigsäure (II.), welche neben Brasilsäure, m-Hemipinsäure und anderen SS. bei der Einw. von Permanganat entstehen, macht die Aufstellung einer Formel für das Trimethylbrasilin notwendig, welche zwei Methylengruppen enthält, da deren B. durch Permanganat sehr unwahrscheinlich ist. Dieser Forderung genügt aber die bisher angenommene Formel (III.) (Journ. Chem. Soc. London **79**. 1396; C. **1902**. I. 203) nicht. Die neue Formel muß aber weiter die B. von *Brasilsäure*, deren Konstitution (IV.) durch Synthese der Anhydrobrasilsäure aus 2-Oxy-4-methoxybenzoylpropionsäureester und Ameisensäureester mit darauffolgender Hydrolyse des Kondensationsprod. bewiesen wird, und m-Hemipinsäure erklären, kann sich also von III. nur durch den Aufbau der mittleren Gruppe unterscheiden. Mit den Resultaten der experimentellen Unters. zeigt nun Formel V. volle Übereinstimmung. Ihre Annahme macht aber für viele Umwandlungsprodd. die Aufstellung einer neuen Konstitution notwendig, die in vielen Fällen durch die Synthese bewiesen werden konnte.

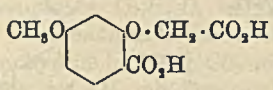
So wurde *Brasilinsäure* (VI.) durch Kondensation von m-Hemipinsäureanhydrid mit Methoxyphenoxyessigester mittels $AlCl_3$ erhalten. Die Synthese des Dihydrobrasilinsäurelactons (IX.) führt über das durch Reduktion der 2'-Oxy-4',4,5-trimethoxy-2-benzoylbenzoesäure (VII.) entstehende 2-m-Mekonyl-5-methoxyphenol (VIII.). — Da in analoger Weise die Konstitution des Dihydrohämatoxylinsäurelactons (X.) durch Synthese bewiesen wurde, so muß, wenn *Brasilin* die Formel XI. hat, *Hämatoxylin* XII. sein. Für das *Brasilein* wird XIII. demnächst noch zu begründen sein. Bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit Chromsäure wird die mittlere Bindung gesprengt unter B. eines hypothetischen Diketons (XIV.), das durch innere Kondensation in *Trimethylbrasilon* (XV.) übergeht.

In der neuen Formel erscheint das Trimethylbrasilon als Keton, womit die B. des Oxims (HERZIG, POLLAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 398; C. **1903**. I. 587) erklärt wird. Die von denselben Autoren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2166; C. **1905**. II. 334) durch Einw. von Phenylhydrazin und Eg. erhaltene *Verb.* $C_{22}H_{13}ON_2(OCH_3)_3$ ist dann ohne Zweifel das Pyrazolin (XVI.), während das *Desoxytrimethylbrasilon* ein Dihydronaphthalinderivat (XVII.) ist, wobei allerdings die Stellung des angelagerten Wasserstoffs nicht sicher ist. Eine sehr wichtige Stütze erhält diese Formel des Trimethylbrasilons in den Eigenschaften des *α-Anhydrotrimethylbrasilons*, das in Übereinstimmung mit XVIII. gegen Diazolsgg. das Verhalten eines *β*-Naphthols zeigt. — *ψ_0-Trimethylbrasilon* (HERZIG, POLLAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 631; C. **1904**. I. 955. — Monatshefte f. Chemie **27**. 743; C. **1906**. II. 1265) gibt bei der Oxydation mit Permanganat 2-Carboxy-4,5-dimethoxyphenylessigsäure und hat daher die Konstitution XIX. oder XX.

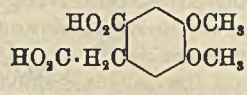
Experimentelles. *2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$ (I.), entsteht beim Kochen von 3 g p-Methoxysalicylaldehyd und 5 g Chloressigsäure mit

so viel 40%ig. KOH, daß die gelbe Lsg. dauernd deutlich alkal. ist, in ½ Stunde; die alkal. Lsg. des Aldehyds wird dann verd. und mit $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rötung versetzt, aufgekocht, filtriert, eingeengt und noch h. mit HCl sauer gemacht; farblose Nadeln aus W., F. 175°. — *2,4-Dimethoxybenzoylbrenztraubensäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2{}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, erhält man bei der Zers. des gelben Na-Salzes, das bei der Einw. von 0,7 g fein verteiltem Na auf das Gemisch von 3 g Resacetophenondimethyläther und 7 g Oxalsäureäthylester entsteht, durch verd. Essigsäure, goldgelbe Schuppen aus A., F. 86—87°; spaltet beim Erhitzen CO ab unter B. eines Öles, das mit $FeCl_3$ Violettfärbung gibt; $FeCl_3$ färbt die

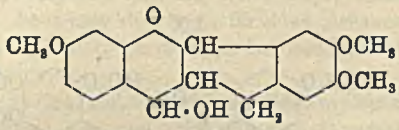
I.



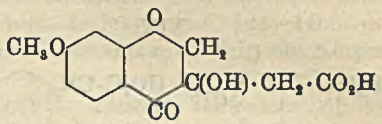
II.



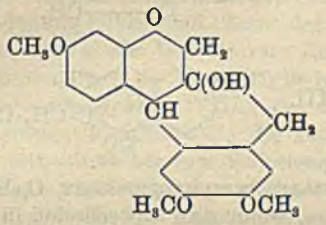
III.



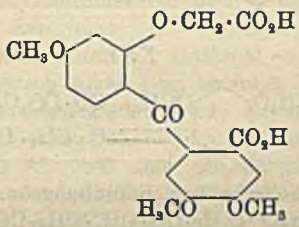
IV.



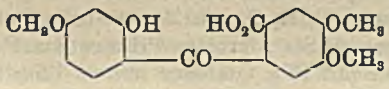
V.



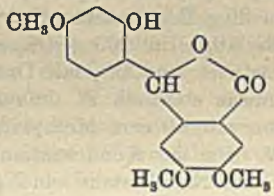
VI.



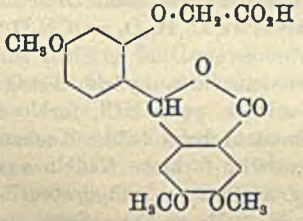
VII.



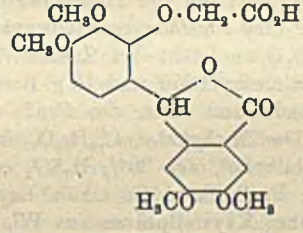
VIII.



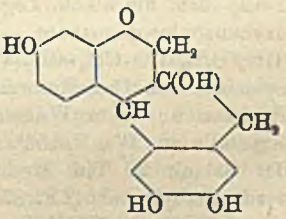
IX.



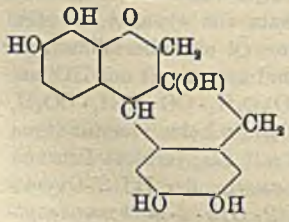
X.



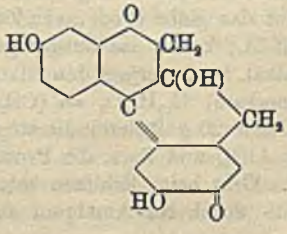
XI.



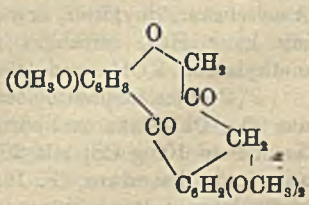
XII.

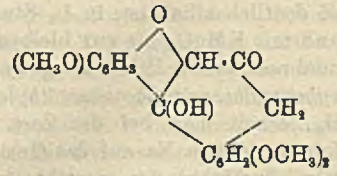


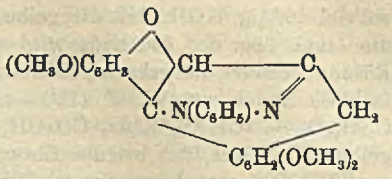
XIII.

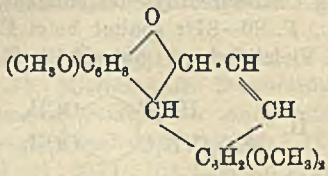


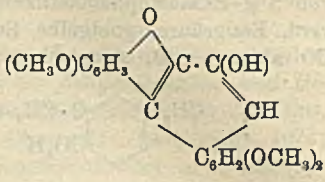
XIV.

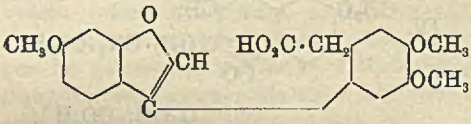


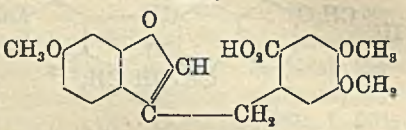
XV. 

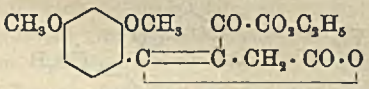
XVI. 

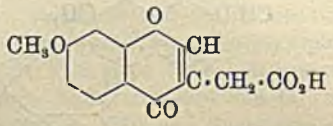
XVII. 

XVIII. 

XIX. 

XX. 

XXI. 

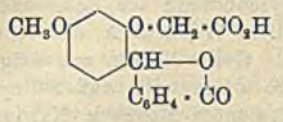
XXII. 

alkoholische Lsg. bräunlichgrün. — *2,4-Dimethoxybenzoylpropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$ = $(CH_3O)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhält man, wenn man abwechselnd in kleinen Teilen 20 g Bernsteinsäureanhydrid und 25 g $AlCl_3$ in eine Lsg. von 30 g Resorcindimethyläther in 200 g CS_2 einträgt, das Ganze 3 Stunden lang kocht, das Prod. mit Eis zers. und CS_2 mit Dampf abtreibt; Krystalle aus Bzl., F. 146—148°; färbt sich etwas oberhalb F. tiefviolett. *Methylester*, $C_{13}H_{16}O_5$, aus 5 g S. beim 2-stdg. Kochen mit 50 ccm Methylalkohol und 5 ccm H_2SO_4, farblose Prismen aus PAe., F. 58°. Bei der Kondensation von 5 g Ester mit 15 g Oxalester mittels 1,5 g fein verteiltem Na entsteht eine gelbbraune M., aus welcher durch verd. Essigsäure *Verb.* $C_{16}H_{16}O_7$ (XXI.), braungelbe Prismen aus A., F. 170°, freigemacht wird; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. braun; bei der Hydrolyse mit Alkali entsteht Dimethoxybenzoylpropionsäure. — *2-Oxy-4-methoxybenzoylpropionsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$ = $(CH_3O)^4(OH)^2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht bei Zusatz von zweimal 10 g $AlCl_3$ zur Schmelze von 15 g Resorcindimethyläther und 10 g Bernsteinsäureanhydrid, 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade und Zers. des Prod. mit w. verd. HCl, farblose Krystalle aus W., F. 156°. Der *Methylester*, $C_{12}H_{14}O_5$, entsteht beim 2-stdg. Kochen der S. mit 20 Tln. Methylalkohol, der 20% H_2SO_4 enthält, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 87°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. violett. — *Anhydrobrasilsäure*, $C_{12}H_{10}O_5$ (XXII.), gelbes Krystallpulver aus W., F. 197°; zu ihrer Synthese fügt man 1 g fein verteiltes Na zur Lsg. von 3 g des Methylesters in 10 g heißem Ameisensäureäthylester, erwärmt das gelbe Prod. nach Zusatz von etwas A. 15 Min. mit konz. HCl, extrahiert mit Ä., kocht das ausgezogene Öl mit überschüssigem methylalkoh. KOH, verd. die alkal. Lsg., verjagt den Alkohol und säuert mit HCl an.

2',4'-Dimethoxybenzoylbenzoesäure, $C_{16}H_{14}O_5$ = $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus 15 g Phthalsäureanhydrid und 20 g Resorcindimethyläther beim vierstündigen Kochen in 100 g CS_2 mit 20 g $AlCl_3$ und Zers. des Prod. mit Eis, farblose Prismen aus verd. Essigsäure, F. 164°. Gibt beim Erhitzen mit rauchender HJ 2'-Oxy-4'-methoxybenzoylbenzoesäure, die durch Na-Amalgam zu *2-Oxy-4-methoxyphenyl-*

phthalid, $C_{15}H_{12}O_4$, farblose Prismen aus Essigester + wenig PAe., F. 175°, reduziert wird; seine Lsg. in H_2SO_4 ist gelb. — 2 g Phthalid und 10 g Chloressigsäure geben beim Kochen mit 10 g W., allmählichen Zusatz von so viel 40%ig. KOH, daß die Lsg. stets deutlich alkal. ist, und Ansäuern nach beendeter Rk. — *2-Phthalid-5-methoxyphenoxyessigsäure*, $C_{17}H_{14}O_6$ (XXIII.), Krystalle aus Essigester + wenig PAe., F. 188°; entfärbt, in Na_2CO_3 gelöst, $KMnO_4$ nicht; die gelbe Lsg. in H_2SO_4 wird schnell farblos. — *4-Phthaloyl-3-methoxyphenoxyessigsäure*, $C_{17}H_{14}O_7 = (CH_3O)^3C_6H_3(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)^4O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht beim vierstündigen Kochen von 50 g 3-Methoxyphenoxyessigester und 40 g Phthalsäureanhydrid in 100 g CS_2 mit 50 g $AlCl_3$; Zers. des Prod. mit Eis u. verd. HCl, Verjagen des CS_2 mit Dampf, Verseifen des bleibenden Öles mit konz. KOH und Ansäuern der Lsg., farblose Prismen aus verd. Essigsäure, F. 144—146°; die Lsg. in H_2SO_4 ist orange; bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht ein Körper, F. 156°.

XXIII.



2'-Oxy-4',4,5-trimethoxy-2-benzoylbenzoesäure (VII.) entsteht bei Zusatz von 6 g $AlCl_3$ zu dem auf 150° erhitzten Gemisch von 3 g m-Hemipinsäureanhydrid u. 4 g Resorcindimethyläther und Zers. des Prod. durch Erwärmen mit W., $C_{17}H_{16}O_7$, gelbliches Pulver aus W.; die rote Lsg. in H_2SO_4 wird durch W. entfärbt. — Bei der Reduktion mit Na-Amalgam in immer nur schwach alkal. Lsg. entsteht *2-m-Mekonyl-5-methoxyphenol* (VIII.), das beim Ansäuern abgeschieden wird, Krystalle aus Essigester, F. 206—207°; die Lsg. in H_2SO_4 ist orangerot. — Beim ½-stünd. Kochen mit überschüssiger Chloressigsäure, wenig W. und einer ausreichenden Menge konz. KOH und darauffolgendem Ansäuern entsteht *Dihydrobrasilinsäurelacton* (IX.), $C_{19}H_{18}O_6$, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 227°; die tiefrote Lsg. in H_2SO_4 wird schnell gelblich. — Zur Synthese der *Brasilinsäure* (VI.) digeriert man 3 g m-Hemipinsäureanhydrid und 3-Methoxyphenoxyessigester mit 10 g $AlCl_3$ in CS_2 ½ Stde. auf dem Wasserbade, gießt CO_2 ab, zers. das Prod. mit 50 ccm W., löst alles in konz. KOH, erwärmt etwas, fügt 500 ccm sd. W. hinzu u. säuert an, farblose Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 208—209°. — *Dihydrohämatoxylinsäurelacton* (X.) wurde aus 3 g m-Hemipinsäureanhydrid und 4 g Pyrogalloltrimethyläther dargestellt, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 192°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 291—93. 13/12. 1907; **24**. 54. 28/2. 1908; Journ. Chem. Soc. London **93**. 489 bis 517. März 1908. Manchester. Univ.) FRANZ.

Samuel Smiles, *Die Nitrate der Dimethyl- und Methyläthylthetinmenthylester*. Die Nitrate der *Dimethyl-* und *Methyläthylthetinmenthylester* wurden durch Fällung der konz. wss. Lsgg. der Bromide mit wss. Ammoniumnitrat hergestellt. Dimethylthetin-l-menthylesternitrat, farblose Prismen, F. 125—127°, swl. in k. W., Essigester, ll. in den h. Mitteln, $[\alpha]_D$ = ca. —53,9° (p = 2 in A.). Chloroplatinat, $[M]_D$ = —438°. — Methyläthyl-rac.-thetin-l-menthylesternitrat, F. 120—122°, $[M]_D$ = ca. —178° in A.; durch Umkrystallisieren aus Essigester konnte keine Spaltung erzielt werden, was wahrscheinlich mit der Unbeständigkeit des Esters zusammenhängt (vgl. Journ. Chem. Soc. London **87**. 450; C. **1905**. I. 1587). Chloroplatinat, $[M]_D$ = ca. —380°. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 291. 13/12. 1907. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Maximilian Helbig, *Beiträge zur synthetischen Darstellung eines 1,2-Cumarans*. Vf. versuchte vergeblich durch Einw. von Natriumsalicylaldehyd auf Monobrombernsteinsäure eine Cumarandicarbonsäure zu erhalten. Die Bernsteinsäure geht in Fumarsäure über, bevor eine Verkupplung eintritt. Auch aus Natriumsalicylaldehyd

und Äthylenbromid konnte kein Bromcumaran erhalten werden. Es entstand nur *Salicylaldehydbromäthyläther*, $C_9H_9O_2Br = C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CH_2\cdot CH_2Br\\CHO\end{matrix}$, durch 6-stündiges Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd und Äthylenbromid im Rohr auf 130—140°. Weiße Krystalle; F. 52°; Kp_{11-12}. 184°; unl. in W., l. in Ä. und A. $FeCl_3$ gibt Rotfärbung. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}OBrN_2$. Gelbe Nadeln aus essigsaurer Lsg.; F. 114°. Der *Natriumsalicylaldehyd* wurde so dargestellt, daß Salicylaldehyd in der dreifachen Menge absol. A. mit der äquivalenten Menge k. Natriumäthylatlsg. tropfenweise unter Rühren versetzt, sofort über Glaswolle abgesaugt und mit absol. A. und trockenem Ä. gewaschen wird. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 364—66. 14/3. [8/1.] Karlsruhe. Bodenkundl. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

H. Fischer, *Notiz zum optischen Verhalten des Tryptophans.* Die Best. der Drehung des *Tryptophans* (F. 265—267° unter Gasentwicklung, bei 240° beginnende Bräunung; aus 50%igem A. silberglänzende Blättchen. F. des in Nadeln krystallisierenden, salzsauren Salzes 251° unter Zers.; dabei Geruch nach Skatol) in n-NaOH ergab für $[\alpha]_D = +5{,}68°, +5{,}56°, +5{,}69°$. Die Werte der wss. Lsg. waren schwankend: $[\alpha]_D = -40{,}3°, -29{,}75°, -34{,}52°$. Polymerisation konnte ausgeschlossen werden. Hingegen ist die Drehung der wss. Lsg. des salzsauren Tryptophans konstant: $[\alpha]_D = -13{,}58°, -13{,}44°$. Beim Übersäuern mit konz. HCl trat Rechtsdrehung ein (vgl. ABDERHALDEN u. KEMPE, Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 207; C. **1907**. II. 456). Die Drehungsbest. des Natriumsalzes ergab: $[\alpha]_D = +2{,}5°$. — Tryptophan und salzsaures Tryptophan drehen demnach in wss. Lsg. nach links. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 74—76. 7/3. [31/1.] München. II. med. Klinik der Univ.) RONA.

P. Aubouy, *Antipyrinphosphat und -arseniat.* Antipyrin verbindet sich mit Phosphorsäure u. Arsensäure in Ggw. von A. zu Salzen von der Zus. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2\cdot H_3PO_4$, bezw. $(C_{11}H_{12}ON_2)_2H_3AsO_4$. Phosphat, farblose Krystalle, F. 158—160°, l. in W. und A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reagiert deutlich sauer und gibt mit dem MANDELINschen Reagens (Ammoniumvanadat und H_2SO_4) eine grüne Färbung, mit dem DRAGENDORFFschen Reagens (BiJ_3 u. KJ) einen roten Nd., mit dem BOUCHARDATschen Reagens (Jodjodkalium) einen roten Nd., mit $AgNO_3$ einen gelben, in NH_3 und HNO_3 l. Nd., mit Jodwasser einen rötlichbraunen, in der Hitze l. Nd., mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung, mit HNO_2 eine grünlichblaue Färbung, mit HNO_3 eine blutrote Färbung, mit Magnesiamixtur einen weißen Nd., mit Ammoniumnitromolybdat in der Kälte einen gelben, in NH_3 l. Nd.; nach erfolgter Fällung des Phosphormolybdats ruft HNO_3 in der Fl. in der Siedehitze eine blutrote Färbung hervor. — Arseniat, farblose Krystalle, F. 146—148°, l. in W. und A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen ziegelroten, in NH_3 und HNO_3 l. Nd., verhält sich im übrigen wie das Phosphat. — Das Antipyrin verhält sich also den beiden SS. gegenüber anders wie das Pyramidon. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 388—90. 20/3.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl u. André Meyer, *Über einige Derivate des Phenylisoxazolons.* Das Phenylisoxazolon kondensiert sich in alkoh. Lsg. bei Ggw. oder Abwesenheit von etwas Piperidin mit den aromatischen Aldehyden in folgendem Sinne:

$$C_6H_5\cdot\overline{C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_2} + CHO\cdot R = H_2O + C_6H_5\cdot\overline{C:N\cdot O\cdot CO\cdot C}:CH\cdot R.$$

Benzalphenylisoxazolon, $C_{18}H_{11}O_2N$, hellgelbe Blättchen, F. 191° unter Zers., wl. in den organischen Lösungsmitteln. — *Cinnamalphenylisoxazolon*, orangegelbe Blättchen aus Eg., F. 160° unter Zers. — *Furfuralphenylisoxazolon*, braune Blättchen,

F. 132—133° unter Zers. — *p-Dimethylaminobenzalphenylisoxazolon*, ziegelrote Blättchen, F. 184°, l. in Eg. mit orangegelber Farbe, färbt Wolle u. gebeizte Baumwolle nur schwach. — *Salicylalphenylisoxazolon*, gelbe Nadeln, F. 187°. — *p-Oxybenzalphenylisoxazolon*, gelbe Nadeln, F. 206—207°. — *4-Oxy-3-methoxybenzalphenylisoxazolon*, goldgelbe Nadeln, F. 213°. — *β-Oxynaphthalphenylisoxazolon*, F. 223°. Diese vier letzten Körper sind l. in den Alkalien mit mehr oder weniger rötlich getönter orangegelber Farbe; in der Hitze entfärben sich die Lsgg. — *Anisalphenylisoxazolon*, F. 164°, und *Piperonalphenylisoxazolon*, F. 208—209°, sind unl. in Alkalien.

Analog den eine Methylengruppe enthaltenden Körpern kondensiert sich das Phenylisoxazolon ebenfalls mit Nitrosodimethylanilin. Das resultierende *Dimethylaminophenyliminophenylisoxazoldion*, $C_6H_5\cdot\overline{C:N\cdot O\cdot CO\cdot C}:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, bildet schwarzviolette Nadeln, F. 184° unter Zers., die sich in Eg. mit violetter Farbe lösen und Seide violett färben. — Wenn also das Phenylisoxazolon unter gewissen Bedingungen nach MOUREU u. LAZENNEC die Konstitution $C_6H_5\cdot\overline{C:CH\cdot CO\cdot O\cdot NH}$ besitzt, so geht aus den Verss. der Vff. hervor, daß es auch unter der tautomeren Methylenform $C_6H_5\cdot\overline{C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_2}$ reagieren kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 638—40. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

Siegfried Ruhemann, *Bildung von 4-Pyronverbindungen aus Acetylencarbonsäuren.* Teil I. *Phenylpropiolsäureester* kondensiert sich mit Ketonen der allgemeinen Formel $R\cdot CH_2\cdot CO\cdot R'$ in Ggw. von Natriumäthylat zu Derivaten des 4-Pyrons:

$$C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CO_2C_2H_5 + R\cdot CH_2\cdot CO\cdot R' = C_6H_5\cdot C\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CO\\ O-CR'\end{matrix}\right\rangle CR + C_2H_5OH,$$

wobei offenbar die Ketone, $C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CO\cdot CHR\cdot CO\cdot R'$, als Zwischenprodd. auftreten. Bei der Rk. mit Acetophenon entsteht neben dem Diphenyl-4-pyron eine Verb. $C_{25}H_{20}O_3$, deren B. auf eine weitere Kondensation des intermediären Diketons mit Acetophenon zurückzuführen ist:

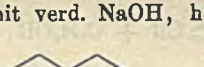
$$C_6H_5C\vdots C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5 =$$
$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5):C(CH_3)\cdot C_6H_5.$$

2-Phenyl-6-methyl-4-pyron, $C_{12}H_{10}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH-\!\!-\!\!-CO\\ O\cdot C(CH_3):CH\end{matrix}$, entsteht auf Zusatz von 7 g reinem Aceton und 17,4 g Phenylpropiolsäureäthylester zu einer Suspension von 6,8 g Natriumäthylat in absol. Ä.; nach 24 Stunden gibt man zur Mischung W., hebt die äth. Schicht ab, fügt zur wss. Lsg. verd. H_2SO_4, äthert aus und destilliert den Extrakt unter vermindertem Druck; farblose Nadeln aus PAe., F. 87—88°, Kp_{14}. 220—225°, ll. in A., Bzl., Ä., h. W., wl. in k. W., PAe., ll. in HCl unter B. eines Chlorhydrats, das durch W. nicht zers. wird. Chloroplatinat, $(C_{12}H_{10}O_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. — *2,6-Diphenyl-4-pyron*, $C_{17}H_{12}O_2$, entsteht aus 6,8 g Natriumäthylat in absol. Ä. suspendiert, 12 g Acetophenon u. 17,4 g Phenylpropiolsäureäthylester; nach 2 Tagen gießt man in W., hebt den Ä. ab, säuert die wss. Lsg. mit H_2SO_4 an, extrahiert mit Ä. und trennt das feste Pyron nach dem Verjagen des Ä. durch Absaugen und Waschen mit verd. A. von einem braunen Öl; farblose Nadeln aus verd. A., F. 138—139° (bei 130° tritt Sintern ein), wl. in k., ll. in h. A.; die Lsg. in korr. H_2SO_4 ist gelb, ebenso die Lsg. in HCl, aus welcher sich gelbe Nadeln des Chlorhydrats abscheiden, das durch W. unter Entfärbung zerlegt wird. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{12}O_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, orange Prismen. — In der abgehobenen äth. Lsg. findet sich die *Verb.* $C_{25}H_{20}O_3$, farblose Prismen aus sd. A., F. 224°, sll. in Chlf., ll. in sd. Bzl., swl. in sd. A., unl. in sd. HCl oder verd.

KOH; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist violett; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht Acetophenon neben harzigen Stoffen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 52. 28/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 431—35. März. Cambridge. GONVILLE u. CAIUS College.) FRANZ.

A. Edinger, *Über Bz-Chinolinmercaptane.* Von Chinolinmercaptanen sind bisher lediglich im Pyridinkern substituierte Derivate bekannt. Im Benzolkern substituierte Chinolinmercaptane waren deshalb nicht erhältlich, weil die entsprechenden Oxychinoline mit P_2S_5 nicht in Rk. traten. Der Vf. hat solche nun derart erhalten, daß er aus den entsprechenden Bz-Sulfosäuren des Chinolins zunächst mit PCl_5 die Säurechloride herstellte, diese, in konz. HCl gel., mit $SnCl_2$ u. HCl reduzierte, die so erhaltenen, wl. Zinndoppelsalze der salzsauren Chinolinmercaptane mit 5%ig. NaOH in der Hitze zerlegte, das klare Filtrat mit Benzoylchlorid schüttelte, die Benzoylverb. des Mercaptans mit einem Gemisch aus gleichen Teilen verd. u. konz. HCl verseifte, das in Lsg. befindliche salzsaure Mercaptan von der ausgeschiedenen Benzoesäure durch Filtrieren trennte und mit Alkali neutralisierte oder besser schwach alkalisch machte und dann CO_2 einleitete. Es scheiden sich dann die freien Mercaptane mit Ausnahme der p-Verb., die ein Öl repräsentiert, in roten Nadeln ab. — Über Einzelheiten der Darst. vgl. das Original.

Chinolin-o-sulfochlorid (vgl. die Dissertationen von CLAUS und KÜTTNER, Freiburg i. B., 1886); aus gleichen Gewichtsmengen PCl_5 und getrocknetem chinolin-o-sulfosaurem Na oder der freien Sulfosäure bei 136—140°, F. 122°; gibt mit 3 Mol. $SnCl_2$ das Zinndoppelsalz (mkr. durchsichtige, gelbe, derbe Prismen, Krystalle aus halbkonz. HCl, Zersetzungspunkt 270°, l. in Alkali) des *Chinolyl-o-mercaptans*, das mit verd. NaOH, h. W. und Benzoylchlorid die *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{11}ONS$ (Formel nebenstehend), derbe, rötliche Prismen (aus A.), F. 110°, und mit NaOH und Benzylchlorid *Benzyl-o-chinolylmercaptan*, $C_{16}H_{13}NS$, gibt; zu Büscheln gruppierte weiße Stäbchen (aus A.), F. 112°. — *o-Chinolylmercaptan*, $C_9H_7NS + 2H_2O$; glänzende, rote Nadeln, F. 58—59°; schm. im Exsiccator über KOH oder H_2SO_4 unter Verlust der beiden Moleküle H_2O zu einer violetten Flüssigkeit, die an der Luft wieder zu den roten Krystallen vom F. 58—59° erstarrt; l. in Ä., A., Lg., Chlf., Bzl. und Eg., schwerer l. in W.; gibt bei längerem Stehen an der Luft oder mit Alkali und Ferricyankalium *o-Chinolyldisulfid*, $C_{18}H_{12}N_2S_2$, gelbliche Prismen, Zwillingsformen (aus A. oder Eg.), F. 206°. — Aus dem Mercaptan, acetonfreiem Methylalkohol und Natriummethylat entsteht bei Zusatz von 1 Mol. Jodcyan in methylalkoh. Lsg. *o-Rhodanchinolin*, $C_{10}H_6N_2S$; filzige, weiße Nadeln (aus A. + W.), F. 89°; gibt beim Erwärmen mit Anilin die *Verb.* $C_{16}H_{13}N_3S$, gelbbraune Krystalle (aus A. + W.), F. 142°. — Aus o-Chinolylmercaptan u. Äthylbromid entsteht der *Äthyläther*, $C_{11}H_{11}NS$, Nadeln, F. 51°, aus o-Chinolylmercaptan u. *o-Brom-o-toluchinolin* entsteht die *Verb.* $C_{19}H_{16}N_2S$, Nadeln (aus A.), F. 187°.

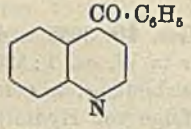


ana-Brom-o-chinolin (Dissertation von VIS); man führt ana-Aminochinolin (Dissertation von GARBS) in das Diazosulfat (dunkelrote Nädelchen) über u. versetzt diese mit heißer Cuprobromidlsg.; Krystalle (aus A.), F. 52°. — Zur Sulfonierung (Dissertation von WÜRTZ, 1888) erwärmt man mit dem fünffachen Gewicht von 40% Anhydrid enthaltender H_2SO_4 5—6 Stdn. auf 130—140°. *ana-Bromchinolin-o-sulfosäure*, krystallinisch. Das getrocknete Na-Salz gibt mit PCl_5 bei 125—130° das *Chlorid* (bei höherer Temperatur wird leicht Br durch Cl ersetzt); fast weißes Prod. (aus Ä.), F. 124°; gibt mit $SnCl_2$ und HCl ein krystallinisches Zinndoppelsalz des ana-Brom-o-chinolylmercaptans; dieses gibt mit Benzoylchlorid *Benzoyl-ana-brom-o-chinolylmercaptan*, $C_{16}H_{10}ONBrS$; schwach gelbliche Krystalle (aus A.), F. 115°; gibt beim Erhitzen mit HCl oder HBr das *ana-Brom-o-chinolylmercaptan*, C_9H_6NBrS,

gelbliche Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 69°; fast unl. in W.; die Lsgg. in wasserhaltigem A. oder Aceton sind rötlich; die rote Farbe ist also durch Anwesenheit von W. bedingt. — *ana-Brom-o-chinolyldisulfid;* weiße Nadeln, F. 193°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 937—43. 11/4. [6/3.] Chem. Univ.-Lab. philosoph. Fakultät zu Freiburg i. B.) BLOCH.

Percy Remfry und **Herman Decker**, *Über Chinolylphenylketon. Studien in der Chinolinreihe. III.* (II. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3648; C. **1907**. I. 50.) Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cinchoninsäureäthylester resultiert neben dem Chinolyldiphenylcarbinol auch das Chinolylphenylketon, das die γ-Chinolylketongruppe mit dem von RABE (S. 964) dargestellten Cinchoninon gemein hat. Die Basen können durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt werden. Bei Anwendung von 2 Mol. Ester in Bzl.-Lsg. bildet sich das Keton in nicht unerheblichen Mengen, bei Verwendung von 3 Mol. GRIGNARDschen Reagens auf 1 Mol. Säureester tritt es neben dem Carbinol in den Hintergrund.

γ-Chinolylphenylketon, $C_{16}H_{11}NO$ (siehe nebenstehend), aus w. A. deutlich ausgebildete Aggregate, F. 294°, swl. in w. A., Bzl. u. Chlf. Mineralsäuren nehmen es leicht in der Kälte auf u. lassen es beim Neutralisieren quantitativ als flockigen Nd. ausfallen. — *γ-Chinolyldiphenylcarbinol*, $C_{22}H_{17}NO$, aus A. weiße Krystalle, denen leicht eine gelbliche Färbung anhaftet, F. 247,5°, l. in A., zll. in Bzl. u. Chlf., woraus es mit PAe. ausgefällt werden kann; ll. in k. verd. Mineralsäuren, aus denen es beim Neutralisieren ausfällt; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, die beim Zusatz eines gleichen Volumens W. verschwindet. Das Hydrochlorid ist unl. in konz. HCl, ll. in W. Aus A. schwach gelb gefärbte Krystalle, F. 223°. Das Carbinol gibt zwei gut krystallisierende Pikrate, die vielleicht verschiedene Mengen Pikrinsäure enthalten, das eine ist in A. ll., F. 142—144°, das andere schwärzt und zers. sich erst bei höherer Temperatur. Das über das Dimethylsulfat dargestellte Jodmethylat stellt einen gelben, krystallinischen Nd. dar, der beim Trocknen rotbraun wird und bei ca. 159° schmilzt. Seine Lsg. in W. gibt mit Na_2CO_3 eine weiße Fällung, die an der Luft violett wird; Ä. entzieht der alkal. Fl. das färbende Prinzip und hinterläßt nach dem Verdunsten einen violetten Körper vom F. 234°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1007—9. 6/4. [25/3.].) BUSCH.



A. Ladenburg und **W. Herrmann**, *Über partielle Racemie.* 7. Abhandlung. (Mitgeteilt von A. LADENBURG.) Bei einer Wiederholung des Vers., durch Spaltung des *Tetrahydrochinaldins* mittels Weinsäure die *d-Base* zu isolieren (vgl. LADENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 78; C. **94**. I. 385), gelang es nicht, eine Base von gleichstarker Rechtsdrehung wie damals zu erhalten. Da partielle Racemie vorliegen konnte, wurden Verss. bei höherer Temperatur gemacht, und es zeigte sich, daß sich durch Krystallisation auf dem schwach erwärmten Wasserbade Salze abscheiden lassen, die bei der Zerlegung eine Base mit dem Drehungswinkel 3,5° liefern (früher für die reine d-Base gefundener Wert 58°35′). Durch Arbeiten mit sehr konz. Weinsäurelsgg. bei 60—63° erhält man eine ganz inaktive (racemische) Base. Um nachzuweisen, daß dieses Salz nicht etwa ein Gemenge von d- u. l-Hydrochinaldinditartrat sei, wurde *l-Tetrahydrochinaldin* aus den Mutterlaugen des d-Hydrochinaldinditartrats mittels l-Weinsäure dargestellt. Die Basen zeigten im Dezimeterrohr die Drehungswinkel $\alpha_D = -50{,}38°$ u. $+ 50{,}58°$. Aus den 3 Basen ergaben sich folgende d-Ditartrate: r-Tetrahydrochinaldinditartrat, $C_{10}H_{13}N, C_4H_6O_6 + 1^1/_2 H_2O$; F. 72—73°; $D^{18,5}$. 1,310. — d-Tetrahydrochinaldinditartrat, $C_{10}H_{13}N, C_4H_6O_6 + H_2O$; F. 90—91°; $D^{18,5}$. 1,344. — l-Tetrahydrochinaldinditartrat, $C_{10}H_{13}N, C_4H_6O_6 + 1^1/_2 H_2O$; F. 62—63°; $D^{18,5}$. 1,314. — Diese Daten sprechen für

ein partiell racemisches Salz. Die Umwandlungstemperatur ist 59°. Erwärmt man (nach VAN'T HOFF) äquimolekulare Mengen der Tartrate der d- u. l-Base mit $^1/_2$ Mol. W. auf 60° 36 Stunden lang, so wird das Gemisch staubtrocken und zeigt den F. 70—72°. — Auschließliche Beweiskraft spricht Vf. diesen Ergebnissen nicht zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 966—69. 11/4. [12/3.].) JOST.

Paul Rabe und **Wilhelm Schneider**, *Über die sauren Eigenschaften von Aminoketonen.* Vff. haben festgestellt, daß Aminoketone mit Alkalimetallen Salze liefern, die auch in wässeriger Lösung existieren (vgl. WILLSTÄTTER u. BODE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 411; C. **1900**. I. 556 u. v. MILLER u. ROHDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3222; C. **1901**. I. 38). Man erkennt die Salzbildung an der vermehrten Löslichkeit in verd. Alkalien gegenüber W. oder an Farbenumschlägen. Noch ausgeprägter sind die sauren Eigenschaften bei den entsprechenden Jodalkylaten; sie lösen sich noch leichter in wss. Alkalien und lassen sich nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoylieren. Die sauren Funktionen der Aminoketone sind offenbar auf Keto-Enol-Tautomerie zurückzuführen; abgesehen von graduellen Unterschieden verhalten sich die untersuchten α-, β- und ε-Aminoketone gegenüber wss. Alkalien ziemlich gleich.

Experimentelles. *Cinchoninon* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3655 u. **41**. 62; C. **1907**. II. 1749 u. **1908**. I. 964), l. bei Zimmertemperatur in W. ca. 1 : 5200, in n. NaOH 1 : 1000. Die vermehrte Löslichkeit beruht auf Salzbildung; trotzdem wird infolge der aussalzenden Wrkg. des Alkalis auf die infolge von Hydrolyse vorhandene freie Base diese durch Zusatz von starker NaOH unter Rückgang des Farbentons wieder ausgefällt. Natriumsalz, $C_{19}H_{19}ON_2Na$, B. durch Fällen mit absol. Ä. aus der tiefroten Lsg. des Cinchoninons in n. Natriumäthylatlsg., gelbrote, sternförmig gruppierte Kryställchen, sehr hygroskopisch. — *Cinchoninonjodmethylat*, l. bei Zimmertemperatur in W. ca. 1 : 300; 1 g l. in 6 ccm W. + 4,8 ccm n. NaOH; durch Zusatz starker NaOH wird es wieder ausgefällt. Natriumsalz, $C_{19}H_{19}ON_2Na \cdot CH_3J$, aus alkoh. Lsg. durch Zugabe von Ä. sternförmig angeordnete, tief gelbe Kryställchen, die an feuchter Luft begierig W. anziehen. — Die früher (l. c.) beschriebene sehr langsame Umsetzung von Cinchoninon (2 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.) in Bzl.-Lsg. deutet auf eine allmähliche Umlagerung des Aminoketons in das isomere Enol hin.

Piperidoacetophenon, $C_{13}H_{17}ON$ (mitbearbeitet von **Fr. Braasch**). Vff. haben die früher von SCHMIDT und VAN ARK (Arch. der Pharm. **238**. 330; C. **1900**. II. 582) beschriebene Darst. verbessert, indem sie auf 39,8 g Bromacetophenon (1 Mol.) in 250 ccm absol. Ä. 34 g Piperidin (2 Mol.) in 250 ccm Ä. einwirken ließen. Ausbeute ca. 35 g analysenreiner Substanz. Kp_{28}. 180—181° (F. g. i. D.), fast farbloses Öl, das sich allmählich gelb bis gelbrot färbt und dabei zersetzt; es besitzt basischen Geruch, wl. in W., mit Wasserdämpfen flüchtig, die wss. Lsg. reagiert stark alkal. auf Lackmus. Hydrochlorid, $C_{13}H_{18}ONCl$, B. mit HCl in Bzl.-Lsg., weißes Pulver, F. 223°, sll. in W. Auf Zusatz von NaOH zur wss. Lsg. der Base tritt eine deutliche Vertiefung des gelblichen Farbentones ein; noch intensiver gefärbt sind die Lsgg. in alkoh. Natriumäthylat; in Ggw. von Alkali wird die Base leicht gespalten. — Das bei der Benzoylierung des Piperidoacetophenons in Bzl.-Lsg. mit Benzoylchlorid erhaltene O-Benzoylderivat blieb beim Abtreiben des Lösungsmittels als nicht erstarrendes Öl zurück und lieferte bei der Hydrolyse mit verd. HCl 1 Mol. Benzoesäure und Zersetzungsprodd. des Piperidoacetophenons. — *Piperidoacetophenonjodmethylat* besitzt ausgeprägt saure Funktionen, wie die Löslichkeit in W. und verd. Alkalien zeigt (vgl. das Original); die alkal. Lsg. war farblos, durch Einleiten von CO_2 fiel das Jodmethylat zum größten Teil wieder aus. Die Existenz der *Benzoylverb. des Piperidoacetophenonjodmethylats,*

$C_{21}H_{24}O_2NJ$, farblos, F. 146° unter Zers., läßt deutlich erkennen, daß die Ketobase als Pseudosäure, d. h. als ein ungesättigtes Hydramin, zu reagieren vermag.

Daß der *Dimethylaminocampher* in der Enolform zu reagieren vermag, wurde durch die Darst. der *Benzoylverb. des Dimethylaminocampherjodmethylats*, $C_{20}H_{28}O_2NJ$, nach SCHOTTEN-BAUMANN nachgewiesen; man erhält sie als Öl, das beim Reiben mit Ä. erstarrt. — *Tropinonjodmethylat*, F. 273—275° (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 401; C. **96**. I. 749, gibt 263—265° an), ist in verd. Alkalien viel leichter l. als in reinem W. *Benzoylverb. des Tropinonjodmethylats*, $C_{16}H_{20}O_2NJ$, aus A. rhombenförmige Blättchen, F. 263—265°. — *Methylcinchotoxin*, l. in W. ca. 1 : 2000, in n. NaOH ca. 1 : 20000, was der Abscheidung des Cinchoninons aus seiner verd.-alkal. Lsg. bei Zusatz von starkem Alkali und der Ausscheidung des Cinchotoxins aus seinen wss. Lsgg. durch Alkalien (vgl. v. MILLER und ROHDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1065; C. **95**. I. 1175) entspricht; sein Jodmethylat ist in verd. Alkalien nicht merklich löslicher als in W., doch läßt die gelbe Färbung in der alkal. Lsg. auf das Eintreten einer Salzbildung schließen, um so mehr, als CO_2 Entfärbung herbeiführt. *Benzoylverb. des Methylcinchotoxinjodmethylats*, $C_{28}H_{31}O_2N_2J$. B. mittels Benzoylchlorid in wss. alkal. Lsg., zähflüssiges Öl, das beim Verreiben mit Ä. fest wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 872—78. 21/3. [9/3.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins.* XVIII. Mitteilung. **Ludwig Knorr** u. **Heinrich Hörlein**: *Über die Produkte der Hydrolyse des α- und β-Chlorokodids.* (Fortsetzung von S. 387.) Die Hydroxylgruppen im Kodein und Morphin lassen sich mittels Phosphorhalogeniden oder konz. Mineralsäuren ohne Schwierigkeit gegen Halogen austauschen; andererseits können aber auch in den so dargestellten Halogenokodiden und -morphiden die Halogenatome leicht wieder durch Hydroxyle resubstituiert werden. Da nun aber im Kodein u. Morphin die Alkoholhydroxyle an asymm. C-Atomen haften und beim Austausch solcher OH-Gruppen gegen Halogen, wie auch bei dem umgekehrten Vorgang häufig Konfigurationsänderungen vorkommen, so war auch bei der Hydrolyse der Halogenokodide und -morphide das Auftreten von Isomeren zu erwarten. Beobachtungen dieser Art sind dann auch von SCHRYVER u. LEES, sowie LEES u. TUTIN, KNORR u. HOERLEIN, sowie LEES gemacht worden, und es steht jetzt fest, daß bei obigen Hydrolysen Gemenge von je 3 Isomeren des Kodeins u. Morphins erhalten werden (über die genetischen Beziehungen derselben zueinander vgl. Vff., S. 387). — Nun hatte aber die *Hydrolyse des α-Chlorokodids* den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4890; C. **1907**. I. 352) als Hauptprod. das *Pseudokodein* geliefert, während aus dem *β-Chlorokodid* (Vff., S. 386) *Iso-* u. *Allopseudo-(β-Iso-)kodein* erhalten worden waren; Vff. haben deshalb die älteren Verss. mit größeren Materialmengen wiederholt und hierbei feststellen können, daß bei diesen Rkk. tatsächlich je 3 Isomere, jedoch in verschiedenen Mengenverhältnissen, auftreten. Sie gewannen (bezogen auf das Gewicht des nach der Hydrolyse isolierten Basengemisches) im Durchschnitt:

	aus α-Chlorokodid	aus β-Chlorokodid
Pseudokodein	ca. 45%	ca. 10%
Allopseudo-(β-Iso-)kodein . . .	„ 15 „	„ 20 „
Isokodein	„ 25 „	„ 55 „.

Parallelverss., die OPPÉ mit dem α-Chloromorphid durchführte, hatten ein ähnliches Resultat und lieferten die 3 Isomeren des Morphins (vgl. das folgende Ref.); Hydrolysen, die **Tambach** und **Madelung** im Laboratorium von KNOLL & Co. in relativ großem Maßstabe vornahmen, ergaben ebenfalls Iso- und Allopseudo-(β-Iso-)kodein als Nebenprodd. neben dem Pseudokodein in einer Ausbeute von je 12%,

berechnet auf das angewandte α-Chlorokodid. Ferner ist es den Genannten gelungen, das *α-Chlorokodid* durch Behandlung mit tertiären Basen in *β-Chlorokodid umzuwandeln.* — Als auffällig heben Vff. hervor, daß es bisher in keinem Fall geglückt ist, Morphin und Kodein unter den Prodd. der Hydrolyse ihrer Halogenderivate nachzuweisen.

Bei der Hydrolyse des α-Chlorokodids wurden 106 g mit 500 ccm h. W. und so viel Eg., daß Lsg. eintrat, 3 Stdn. gekocht; zur annähernd quantitativen *Trennung der isomeren Kodeine* dienten die beiden folgenden Verff.: 1. Aus der alkal. gemachten Fl. wurden die Basen ausgeäthert (Ausbeute ca. 88% der Theorie), in der 5-fachen Menge 90%ig. A. gel. und mit der berechneten Menge Eg. u. KJ versetzt. Nach mehrstdg. Stehen im Eisschrank enthielt die ausgeschiedene Krystallmasse dann fast alles Allopseudokodein, sowie den größten Teil des Pseudokodeins in Form der Jodhydrate, während sich das Isokodein in der Mutterlauge vorfand; die wl. Jodhydrate wurden dann in der schon früher erwähnten Weise durch systematisches Auskochen mit A. getrennt. Iur Isolierung u. Reinigung des Isokodeins ist das in A. swl. u. gut krystallisierende saure Oxalat am besten geeignet. — 2. Das Pseudokodein wurde als in A. fast unl. Hydrochlorid abgeschieden, dann wurden mit NaOH die Phenolbasen in Lsg. gebracht und schließlich das Allopseudokodein vom Isokodein wiederum als Jodhydrat getrennt. Das Pseudokodeinchlorhydrat wird durch Umkrystallisieren aus verd. A., das Isokodein aus A. oder Essigester gereinigt.

Die Hydrolyse des β-Chlorokodids wurde in der gleichen Weise wie bei dem α-Derivat ausgeführt, nur war hier — mit Rücksicht auf die größere Haftfestigkeit des Halogens — weit längeres Kochen erforderlich. Die Gesamtausbeute an Basen betrug gegen 90% der Theorie. Weil in diesem Fall das Isokodein im Gemisch überwog, wurde zunächst dessen Abscheidung in Form des Bioxalats bewirkt, das sich von dem in geringerer Menge mit ausfallenden *Allopseudokodeinbioxalat*, $C_{18}H_{21}O_3N, C_2H_2O_4$ (derbe Prismen aus verd. A.; schm. bei ca. 250° unter Zers.; swl. in A.), durch öfteres Umlösen aus 90%ig. A. befreien ließ. Aus den Mutterlaugen wurden dann Allopseudo- und Pseudokodein nach der Jodhydratmethode abgeschieden und voneinander getrennt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 969 bis 975. 11/4. [25/2.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Alfred Oppé, *Über die Produkte der Hydrolyse des α-Chloromorphids.* (Vergl. KNORR, HÖRLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2033; C. **1907**. II. 159; KNORR, HÖRLEIN, GRIMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3846; C. **1907**. II. 1630.) Um die Beziehungen zwischen den isomeren Morphinen und Kodeinen möglichst vollständig aufzuklären und so auch einen weiteren Einblick in die Konstitution des Morphins zu gewinnen, hat Vf. die Verss. von SCHRYVER u. LEES (Journ. Chem. Soc. London **77**. 1024; **79**. 563; C. **1900**. II. 635; **1901**. I. 1230) über die *Hydrolyse des α-Chloromorphids* wieder aufgenommen; er stellte hierbei fest, daß neben dem bereits von den Genannten beobachteten *β-Isomorphin* auch das *α-Isomorphin* und als Hauptprod. ein drittes Isomeres, das *γ-Isomorphin*, auftritt, das zum Pseudokodein in naher Beziehung steht u. identisch ist mit dem inzwischen von LEES (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1408; C. **1907**. II. 1249) näher charakterisierten *Neoisomorphin.* — Zur *Darst. des α-Chloromorphids* ist es vorteilhaft, das Morphin mit reichlichen Mengen PCl_5 zu behandeln, da hierdurch das Gemisch flüssiger wird, und die Rk. sich rascher vollendet; versucht man, die gleiche Wrkg. durch Verdünnung des Gemisches mit Chlf. zu erreichen, so überwiegt die B. von Estern der phosphorigen S. Zerstört man das überschüssige PCl_3 dann mit Eis (nicht mit A.!), so erhält man 23 g Chlorprod. aus 30 g Morphin. Die gereingte Verb. zers. sich zwischen 180—190° und sintert dann unter Schwarzfärbung zusammen; sehr schnell erhitzt,

schm. sie bei etwa 204°; $[\alpha]_D$ in Methylalkohol = —375°. — Zur Verseifung werden 80 g α-Chloromorphid in 600 ccm W. + 40 ccm Eg. 3 ½ Stde. gekocht und dann im Vakuum bei 50—60° rasch eingedampft; es hinterbleibt hierbei ein zu Schaum aufgetriebener Sirup, der bei der Behandlung mit A. 53 g eines krystallisierten Gemisches der *Chlorhydrate von α-, β- und γ-Isomorphin* liefert ($[\alpha]_D$ = —110°); die alkoh. Mutterlaugen färben sich bald dunkel: sie enthalten die Salze wohl apomorphinartiger Basen, die an der Luft schnell grün werden. — Behufs Isolierung der Morphinisomeren wurden 44 g des Salzgemisches mit K_2CO_3-Lsg. erwärmt und das sich hierbei ausscheidende, anfangs ölige, später sandig-krystallinisch werdende Prod. (35—36 g) dreimal mit Aceton ausgekocht; als der Rückstand (ca. 20 g) dann in der etwa 100-fachen Menge Aceton aufgenommen wurde, schied diese Lsg. bei starkem Einengen das γ-Isomorphin (vergl. unten) aus. Die Acetonauskochungen ergaben beim Einengen und längeren Stehen ca. 8 g *α-Isomorphin*; Nadeln, F. 251—252° unter Zers.; $[\alpha]_D^{15}$ in Methylalkohol = —167°; bei der Methylierung mit CH_3J u. $NaOCH_3$ entstand *Isokodeinjodmethylat* (Zers.-Punkt 262°), das beim Kochen mit NaOH in *γ-Methylmorphimethin* (F. 167°) überging. — Die wss. Mutterlaugen der Rohbasen enthielten das *β-Isomorphin*, das ihnen durch sehr oft wiederholtes Ausschütteln mit Ä. entzogen werden konnte. — Das *γ-Isomorphin* fällt aus Aceton in kleinen, derben Krystallen aus; F. 278° unter Zers.; swl. in Methylalkohol; wl. in A., Aceton, sonst fast unl.; $[\alpha]_D^{15}$ = —94° (in Methylalkohol). — Chlorhydrat, $C_{17}H_{20}O_3NCl$. Prismen, F. 314° unter Zers.; sll. in W., swl. in A.; $[\alpha]_D^{15}$ in W. = —76°. — Bromhydrat, $C_{17}H_{20}O_3NBr$. Krystalle; zers. sich bei 298°; $[\alpha]_D^{15}$ in W. = —71°. — *γ-Isomorphinjodmethylat*, $C_{18}H_{22}O_3NJ$. Krystallpulver; zers. sich bei 293°; $[\alpha]_D^{15}$ in W. = —50°. — Durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid geht das α-(Neo)-Isomorphin in ein öliges *Acetylderivat* über, dessen *Jodmethylat*, $C_{22}H_{26}O_5NJ$, sich in Nadeln vom Zers.-Punkt ca. 267° erhalten ließ; mäßig l. in W., schwerer in Methylalkohol, wl. in A.; $[\alpha]_D^{15}$ in W. = —24°. — Zum Vergleich wurden auch das *Diacetylmorphin* ($[\alpha]_D$ in Methylalkohol = —166°) und dessen *Jodmethylat* dargestellt; letzteres krystallisiert in Nadeln, die bei ca. 252° unter Zers. schm.; $[\alpha]_D^{15}$ in W. = —107°. — Durch Behandeln seiner methylalkoh. Lsg. mit Dimethylsulfat und $NaOCH_3$ ging das γ-(Neo)-Isomorphin in *Pseudokodein* über, während bei der Umsetzung mit Methyljodid in $NaOCH_3$-Lsg. *Pseudokodeinjodmethylat* entstand; perlmutterglänzende Blättchen aus Methylalkohol oder W.; F. 278—279°; $[\alpha]_D^{15}$ in W. = —50,6°. Lieferte beim Aufkochen mit NaOH *ε-Methylmorphimethin* (vergl. KNORR, HÖBLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4412; C. **1907**. I. 353; $[\alpha]_D^{15}$ in A. = —116°. — Chlorhydrat. Würfel aus Aceton; F. 150°; $[\alpha]_D^{15}$ in W. = —148°. — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_3NJ$. F. 198° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 975—81. 11/4. [25/2.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

L. Morochowetz, *Verhalten des Globulins zu den Alkalien. Alkaliglobulat.* Zusammenfassende historisch-kritische Darst. des im Titel erwähnten Gegenstandes. Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Le Physiologiste Russe **5**. 66 bis 118. März.) RONA.

Zd. H. Skraup, *Über einige Spaltungen von Proteinen.* (Vortrag vor dem Verein österreichischer Chemiker.) Redner schickt eine kurze Darst. des Standes der Eiweißchemie voran u. geht dann auf die quantitativen Unterschiede u. auf das bis heute noch unaufgeklärte Manko in den Spaltungsprodd. ein. In bezug auf noch unbekannte Spaltungsprodd. dürfte die sog. Kohlehydratgruppe noch manche Überraschungen geben, andererseits ist es auffallend, daß beim Glutin, in welchem der Komplex aromatischer Spaltprodd. ausgeschlossen werden kann, und welchem auch die Kohlehydratgruppe fehlt, trotzdem nur 50% seines Gewichts an Spalt-

prodd. erkennen läßt. Des weiteren verbreitet sich Redner über die Wahrscheinlichkeit, daß die Eiweißstoffe Anhydride von Aminoverbb. sind, und kommt dann auf die mit HNO_2 erhaltenen Desamidoproteide zu sprechen, über welche im C. jeweils referiert worden ist. Sie zeigen, daß in allen Fällen eine der NH_2-Gruppen des Lysins nicht in peptidartiger Bindung, sondern frei ist, und daß bei manchen Proteinen Analoges für eine der N-haltigen Gruppen des Arginins gelten wird. — Bezüglich des Amidstickstoffs hat sich gezeigt, daß schon bei sehr kurzem Kochen u. manchmal schon durch relativ recht verd. SS. etwa $^2/_3$ des Amidstickstoffs austritt. Deshalb dürfte die *Albumosebildung* mit der Abspaltung von NH_3 verbunden und kein ausschließlich hydrolytischer Prozeß im engeren Sinne sein. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11.** 91—94. 1/4. [29/2.*] Wien.) BLOCH.

P. A. Levene und **W. A. Jacobs**, *Zur Gewinnung des Isoleucins aus Eiweißspaltprodukten.* Ein Kilo käufliches Casein wurde mit 33% H_2SO_4 gespalten u. die von S. befreite Fl. wurde eingedampft. Die vollständige Entfernung des Tyrosins wurde nur durch Behandeln mit Bromwasser ermöglicht. Die Bromverbb. wurden mittels Amylalkohol ausgeschüttelt; beim Eindampfen der wss. Fl. schied sich das Gemisch von Leucin und Valin aus. Aus der Lsg. dieser Substanzen wurde das Rohleucin durch Bleiacetatlsg. und NH_3 gefällt und aus den Kupferverbb. mittels Methylalkohol das Isoleucin vom Leucin getrennt. (Biochem. Ztschr. **9.** 231—32. 17/4. [29/1.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) RONA.

P. A. Levene u. **John A. Mandel**, *Zur Herkunft des Cytosins bei der Hydrolyse der tierischen Nucleinsäuren.* Die Verss. der Vff. (bezüglich der Einzelheiten cf. Original) bringen keinen Beweis dafür, daß das *Cytosin* aus den Purinbasen stammt. (Biochem. Ztschr. **9.** 233—39. 17/4. [25/2.] New-York. ROCKEFELLER Inst. of Med. Research and from the Chem. Depart. of the New-York. Univ. and Bellevue Med. Coll.) RONA.

Thomas B. Osborne und **F. W. Heyl**, *Die Pyrimidinderivate in der Nucleinsäure.* Zur Klärung der Frage, ob die Pyrimidinderivate, die sich bei tiefgehender Hydrolyse der Nucleinsäure bilden, aus den Purinderivaten entstehen, entfernten Vff. aus der Triticonucleinsäure durch 2-stdg. Kochen mit 2%iger H_2SO_4 und Fällen durch eine h. Lsg. von Silbersulfat in 2%ig. H_2SO_4 die Purinbasen. Die purinfreie Lsg. wurde konzentriert und in einem aliquoten Teil der N- und NH_3-Gehalt bestimmt. Durch weiteres Eindampfen bis zu einem H_2SO_4-Gehalt von 20% und 2-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf 150° konnte festgestellt werden, daß der NH_3-Gehalt der gleiche geblieben war. Uracil und Cytosin wurde in ziemlicher Menge nachgewiesen und durch Krystallform, Schmelzpunkt und N-Gehalt identifiziert. Aus den Verss. geht hervor, daß Cytosin und Uracil nicht durch Zers. der Purinbasen entstehen, ferner, daß Uracil nicht aus dem Cytosin entsteht. Die Pyrimidinbasen sind vielmehr primäre Zersetzungsprodukte der Nucleinsäuren. *Guanin*, *Adenin*, *Cytosin* und *Uracil* machen $^{15}/_{16}$ des gesamten N-Gehalts der Triticonucleinsäure aus, während der Rest aus unbekannten Zersetzungsprodd. besteht. Je 1 Mol. dieser 4 Körper ist mit 4 P-Atomen in der Nucleinsäure gebunden. (Amer. Journ. Physiol. **21.** 157—61. 2/3. New-Haven. Conn. Lab. of the Connecticut Agricultural Experiment Station.) BRAHM.

Lawrence J. Henderson, *Mitteilung über eine Verbindung der Serumproteine mit Alkali.* Vf. berichtet kurz über einleitende Verss., die von der Annahme ausgehen, daß die Serumproteine die Alkalien binden und dabei sich als einfache Verbb. in Lsg. befinden. Auch über die Größe dieses Bindungsverhältnisses in

ganz verdünnten, alkal. Lsgg. finden sich Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 169—72. 2/3. HARVARD Medical School. Lab. of Biolog. Chemistry.) BRAHM.

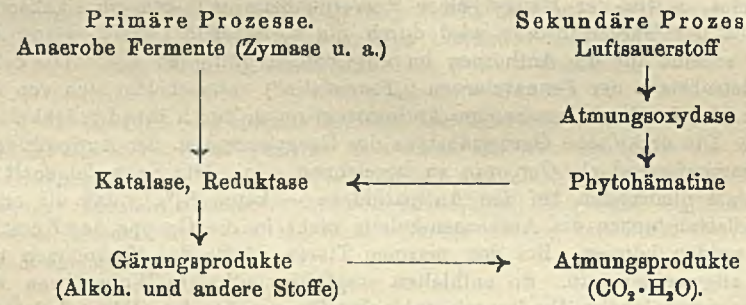
Physiologische Chemie.

Carl Th. Mörner, *Zur Kenntnis der organischen Gerüstsubstanz des Anthozoenskeletts. 2. Mitteilung.* In Weiterführung früherer Unterss. (cf. Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 33; C. **1907**. I. 1140) berichtet Vf. über die Gerüstsubstanz der zu der Ordnung *Alcyonaria* gehörigen Gruppen der *Pennatulaceen* und *Alcyonaceen*, sowie die der zur Ordnung *Zoantharia* gehörige Gruppe der *Antipathideen*. In der organischen Gerüstsubstanz des Skeletts sind in allen Fällen Halogene in organischer Bindung angetroffen worden. Jod ist in allen Fällen (von Spuren bis gegen 7%), Brom ($^1/_4$—4%) ist in allen Fällen, ausgenommen bei zwei Antipathideen, Chlor ist in allen daraufhin untersuchten Fällen (ein oder wenige Zehntel %, bei den Anthipatideen $^1/_2$—$^3/_4$%) angetroffen worden. Die bei den Gorgonaceen gefundene relative Konstanz des Halogengehalts der betreffenden Art, unabhängig von dem Klima des Standortes, sowie der Mangel einer Korrespondenz mit den physikalischen Eigenschaften der Gerüstsubstanz wird durch die vorliegende Unters. weiter bestätigt und scheint für die Anthozoen im allgemeinen gültig zu sein. Die organische Gerüstsubstanz der Pennatulaceen („*Pennatulin*") unterscheidet sich von der der übrigen hier in Frage kommenden Anthozoengruppen durch ihre Löslichkeit in Pepsin-HCl. Die organische Gerüstsubstanz der Gorgonaceen u. der Antipathideen dürfte zusammenfassend als *Gorgonin* zu bezeichnen sein. Der Schwefelgehalt ist so niedrig (am niedrigsten bei den Antipathideen — kaum $^1/_2$%), daß die organischen Gerüstsubstanzen des Anthozoenskeletts nicht in die Gruppe der Keratine eingereiht werden können. Bei den marinen Tieren dürfte das Vorkommen von Halogenen allgemeiner sein. So enthielten sorgfältig entkalkte Wohnröhren von Chaetopterus norvegicus u. Hyalinaecia tubicola (Gruppe der Anneliden) Jod (0,22, bezw. 0,09%), Brom (0,18, bezw. 0,12%) nebst Spuren von Chlor. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 77—83. 7/3. [3/2.] Upsala.) RONA.

W. C. de Graaff, *Die Lecithine.* Vf. macht auf die Bedeutung dieser phosphorhaltigen Körper aufmerksam, die ihm sowohl durch ihre physikalischen, als auch chemischen Eigenschaften bestimmt zu sein scheinen, wichtige Lebensfunktionen der Organismen zu verrichten, und bespricht eine sehr umfangreiche Literatur darüber. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 248—55. 29/2. 298—308. 14/3. 321—31. 21/3. [Januar.] Leiden.) LEIMBACH.

W. Palladin, *Das Blut der Pflanzen.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch Selbstverdauung von *Weizenkeimen* konnte Vf. feststellen, daß sich dabei eine Substanz bildet, die bei allmählicher Oxydation verschiedenartig gefärbte Pigmente liefert. Diese chromogene Substanz bildet sich in den Weizenkeimen unter Mitwirkung der darin vorhandenen Peroxydase. In vielen Pflanzen ist die chromogene Substanz in mehr oder weniger bedeutender Menge zu jeder Zeit vorhanden. Analoge Beobachtungen wurden von BERTRAND (Ann. Chim. et Phys. [7] **12**. 115; C. **97**. I. 868) und von BERTRAND und MUTERMILCH (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1444; C. **1907**. II. 935) gemacht. Über die Bedeutung der Pigmente glaubt Vf. zu der Annahme berechtigt zu sein, daß dieselben nicht direkt, sondern durch Vermittlung der Oxydase mit dem O der Luft Verbb. eingehen; auch werden durch die Pigmente nicht direkt Kohlehydrate oxydiert, sondern deren Spaltungsprodukte

Die Pigmente lassen sich erst auffinden, nachdem die Pflanze ohne Zerstörung der oxydierenden Enzyme, getötet ist. Vf. nimmt daher an, daß die Pigmentbildung als reversibler Prozeß aufzufassen ist. Das Atmungspigment der Weizenkeime wird nicht unmittelbar durch molekularen O oxydiert, sondern nur bei Ggw. einer Oxydase. Das Atmungspigment kann außer durch Chemikalien durch die Pflanzen selbst reduziert werden. Die Anwesenheit von Reduktasen in Weizenkeimen wies Vf. durch das Verhalten gegen Farbstoffe nach. Die Reduktasen reduzieren die Atmungspigmente. Bei dem Atmungsprozesse werden Oxydasen, Atmungspigmete, Reduktasen, Katalase, Zymase und andere in Mitleidenschaft gezogen. Von anaeroben Prozessen ist bei Samenpflanzen die Alkoholgärung am meisten verbreitet. Bei O-Zutritt werden die Spaltungsprodd. des anaeroben Stoffwechsels weiter oxydiert. Der molekulare O wird durch Oxydasen (Laccase, Tyrosinase, Peroxydase) nur auf das Chromogen übertragen. Die Atmungsoxydasen sind als pigmentbildende Fermente aufzufassen. Dieselben absorbieren molekularen O und übertragen ihn auf die Atmungschromogene. Die Atmungspigmente sind in lebenden Pflanzen als farblose Chromogene enthalten. Vf. schlägt vor, sämtliche Atmungspigmente als *Phytohämatine* zu bezeichnen. Der *Atmungsprozeß der Pflanzen* könnte durch nachstehendes Schema dargestellt werden:



Auf diese Weise kommt die Lehre von einheitlicher Atmung der Pflanzen u. Tiere zum Ausdruck. Vf. glaubt zu der Annahme berechtigt zu sein, daß Zellsaft als Pflanzenblut betrachtet werden kann. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 125—32. 26/3. [14/2.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) BRAHM.

A. Lebedew, *Über die Wirkung von Wechselströmen auf die hydrolysierende Eigenschaft der Diastase und Mineralsäuren.* Bei Anwendung von Diastase beeinflussen Wechselströme von schwacher Stärke (0,013—0,015 Amp.) die Zuckerbildung in günstiger Weise; kräftigere Ströme wirken anfangs ebenso, dann aber scheint das Ferment in seiner Wirkung gelähmt zu werden. Gleichstrom wirkt stark schädigend; der gleiche Effekt tritt auf, wenn man Funken eines gleichgerichteten Stromes von der Elektrode auf die Oberfläche der Fl. überspringen ließ, wobei es gleichgültig ist, ob letztere die positive oder negative Elektrode bildet.

Die *Hydrolyse der Stärke* durch SS. wird von Wechselströmen ebenso wie die der Diastase beeinflußt. Vf. glaubt, die Beeinflussungen durch den Strom auf Veränderung der Oberflächenspannung der kolloidalen Teilchen zurückführen zu können (vergl. auch S. 707). Die Verss. werden fortgesetzt. (Biochem. Ztschr. **9**. 392 bis 402. 7/4. [4/11.] Moskau.) LÖB.

Hans Aron, *Studien über die proteolytischen Fermente in einigen pflanzlichen Nahrungsmitteln. Nach Versuchen von* **Paul Klempin**. In Hafer, Gerste und Wicken sind in Übereinstimmung mit den Befunden von ELLENBERGER proteo-

lytische Fermente vorhanden. Das *proteolytische Ferment des Hafers*, das auch in Form eines Glycerinextrakts isoliert wurde, ist am wirksamsten in saurer Lsg., weniger in neutraler, sehr viel schwächer in alkalischer. Der Endpunkt der Verdauung ist schnell (nach 6 Stdn.) erreicht. Außer dem Hafereiweiß greift das Ferment sehr leicht das Eiweiß der Milch in verschiedener Form an, ferner eine Reihe pflanzlicher Eiweißkörper (Gersteneiweiß, Wickeneiweiß, Roborat, Lactagol) dagegen nur sehr schwer andere tierische Eiweißkörper, Eiereiweiß, gar nicht, Serumeiweiß nur nach dem Kochen. Bei der Einw. des Pepsins und des Trypsins auf Hafer wird infolge der Mitwrkg. des proteolytischen Haferenzyms der Hafer weitaus schneller und besonders bei geringen Pepsinmengen auch tiefer gespalten als der gleiche Hafer, in dem das Ferment durch Kochen getötet ist: Durch das proteolytische Enzym wird von dem eigenen Pflanzeneiweiß u. ebenso von anderen Eiweißkörpern nur ein Teil des vorhandenen N (anscheinend die auch durch Kochen mit verd. SS. leicht abspaltbaren N-haltigen Gruppen) in l. Verb. übergeführt. (Biochem. Ztschr. **9**. 163—84. 17/4. [13/2.] Berlin. Physiolog. Inst. der kgl. tierärztl. Hochschule.) RONA.

O. Hesse, *Über die Rhapontikwurzel und die österreichischen Rhabarber.* Unter dem Namen Radix Rhei austriaci, Rad. Rh. Rhapontici, Rad. Rh. gallici und Rad. Rh. anglici kommt dieselbe Droge von der Pflanze Rheum Rhaponticum L. in den Handel, doch gehen unter dem zuletzt erwähnten Namen auch Wurzeln von Rheum officinale Baillon, die kein *Rhapontin* enthalten. Vf. hält entgegen der Behauptung von TSCHIRCH u. CHRISTOFOLETTI (Arch. der Pharm. **243**. 443; C. **1905**. II. 1364) an der Priorität seiner Entdeckung des *Rhapontins* fest, das nach den genannten Autoren mit dem *Rhaponticin* von HORNEMANN u. dem später gefundenen *Ponticin* von GILSON identisch ist. Vf. untersucht nun von neuem die Droge aus verschiedenen Ernten, u. zwar mit dem gleichen Resultat. Um ganz reines *Rhapontin* zu gewinnen, wurde dasselbe über die Hexaacetylverb. gereinigt und aus mäßig verd. Eg. umkrystallisiert. Vf. findet jetzt übereinstimmend mit GILSON u. TSCHIRCH die Zus. $C_{21}H_{24}O_9$. Weiße Nadeln, die sich gegen 215° bräunen und bei 230—336° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unter Zers. zu einer dunklen M. schmilzt. $FeCl_3$ gibt keine Färbung, unl. in Bzl., Lg., Chlf., wl. in Ä., absol. A. u. reinem Aceton, ll. in verd. A. u. verd. Aceton. $[\alpha]_D^{15} = -63{,}0°$ (in gleichen Vol. W. + Aceton, c = 2). Farblos l. in verd. Laugen. Die Lsgg. färben sich beim Kochen an der Luft gelblich bis rötlich. Aus der Lsg. in Magnesia und W. krystallisiert ein Teil des Rhapontins beim Erkalten aus, l. in Soda und Ammoniak, unl. in Bicarbonat. Farblos l. in konz. Salzsäure, rosafarben in k., pfirsichblütenfarben in w. Vanillinsalzsäure. Konz. H_2SO_4 färbt die Krystalle rot und löst dann orangefarbig. Bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Pentaacetylrhapontin*, $C_{21}H_{19}(CO \cdot CH_3)_5O_9$ (nicht wie früher angegeben Tetracetylrhapontin). Weißes Pulver, F. 95°, ll. in Ä., Chlf., A., Eg., unl. in Kalilauge und Soda. $[\alpha]_D^{15} = -11{,}6°$ in Eg. (c = 2). Beim Acetylieren in Ggw. von Natriumacetat entsteht *Hexaacetylrhapontin*, $C_{20}H_{15}(OCH_3)(CO \cdot CH_3)_6O_8$ (nicht, wie TSCHIRCH angibt, Diacetylrhapontin). Weiße Nadeln aus A., F. 138°, zwl. in k. A., ll. in h. A., Ä., Eg. $[\alpha]_D^{15} = -30{,}4°$ in Eg. (c = 2). Gibt weder mit $FeCl_3$, noch mit Chlorkalk eine Farbrk., unl. in Alkalien, wird aber beim Erwärmen leicht verseift.

Spaltet man Rhapontin (2 g) durch Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 (120 ccm) so entsteht d-Glykose u. *Rhapontigenin*, $C_{15}H_{14}O_4$ (von GILSON als *Pontigenin* bezeichnet.) Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O, das bei 80° entweicht. F. 190—191°, ll. in Ä., A., Eg., swl. in k. W., unl. in Bzl. und PAe. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün, konz. HJ-Säure färbt intensiv rot, konz. H_2SO_4 färbt es rot und löst es erst orangegelb, dann rot, ll. in Sodalsg. — *Triacetylrhapontigenin*, $C_{14}H_8(OCH_3)(CO \cdot CH_3)_3O_3$. Mit

Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 80—90°. Weiße Nadeln aus A., F. 112°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. (Von TSCHIRCH fälschlich als Diacetat $C_{17}H_{20}(CH_3CO)_2O_8 + CH_3COOH$ angesehen.) In einem einzigen Falle wurde aus Rhapontin mit Essigsäureanhydrid eine Verb. erhalten, die Vf. für *Anhydrorhapontigenin*, $C_{15}H_{12}O_8$ hält, die aber nie wieder dargestellt werden konnte. Blättchen aus Eg., F. 203°, ll. in h. A. und Ä.

Aus den ursprünglichen Extrakten der Rhapontikwurzel wurden noch folgende Verbb. erhalten: *Isorhapontigenin*, $C_{14}H_{11}O_8(OCH_3)$. Krystalle aus verd. Eg., F. 192°, ll. in Ä., A., unl. in Bzl., PAe. $FeCl_3$ gibt schön grüne Färbung, wl. in k. Natronlauge, unl. in Soda. — *Gallussäure*, $C_7H_6O_5 + H_2O$. Gelbliche Blättchen aus Aceton, F. gegen 225° unter Zers. — *Glykochrysaron*, $C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O$. Gelbe, kugelige Gebilde aus A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., trocken zwl. in h. A. und Aceton. Schmeckt bitter. $FeCl_3$ gibt braunrote Färbung, Baryt braunrote Fällung, ll. in Lauge mit purpurner Farbe. [Spaltet sich mit 80%ig. A. und 5% H_2SO_4 in d-Glykose und *Chrysaron*. Letzteres bildet goldglänzende Blättchen aus A. vom F. 165° und liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) *Chrysaranthranol*, $C_{15}H_{12}O_4$. Gelbe Blättchen aus A., F. ca. 225° unter Zers.] — *Chrysophansäure*, $C_{15}H_{10}O_4$. Gelbe Blättchen aus A., F. 195—196°, ll. in h. Bzl. (von TSCHIRCH irrtümlich als neu angesehen und als *Chrysorhapontin* bezeichnet). — *Chrysaron*, $C_{15}H_{10}O_5$, F. 164° (?). Goldglänzende Blättchen aus A. (s. weiter oben.) Liefert bei der Acetylierung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid *Triacetylchrysaron*, $C_{21}H_{16}O_8$. Blaßgelbe Blättchen oder kurze Prismen aus A., F. 165°. — *Rhapontsäure*, $C_{20}H_{18}O_7$ oder $C_{17}H_{16}O_6$ (?). Bräunliches Pulver, ll. in A., Eg., Ä., zwl. in Bzl., unl. in Chlf. und PAe., swl. in k. W. Beginnt gegen 190° sich zu zersetzen. F. gegen 230° unter Zers., l. in Alkalien, Soda etc. mit roter Farbe. Die von TSCHIRCH als *Chrysopontin* bezeichnete Substanz ist wahrscheinlich *Rhabarberon*. Außerdem sind in der Rhapontikwurzel wahrscheinlich Chrysophanin und Glucogallin, sowie Methyläther der Chrysophansäure und des Chrysarons vorhanden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 321—52. 14/3. 1908. [Dez. 1907.] Feuerbach bei Stuttgart.) POSNER.

Wilhelm Kinzel, *Die Wirkung des Lichts auf die Keimung*. Im Anschluß an eine frühere Mitteilung (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 269—76; C. **1907**. II. 926) teilt Vf. Keimungsverss. in verschiedenem Licht mit. Benutzt wurden Samen von Veronica peregrina, Allium suaveolens, Drosera capensis. Der chemische Einfluß der Belichtung wurde wieder bestätigt, besonders bei Veronica zeigte sich die äußerste keimungshemmende Wrkg. der blauen Strahlen. Für die Wirkungsweise des nur im Dunkeln ausgiebig entstehenden gelben Farbstoffs konnte festgestellt werden, daß er eine Rolle als Kohlehydratvermittler spielt. Die frühzeitige B. des Chlorophylls bei lichtbedürftigen Samen wurde ebenfalls nachgewiesen. Das *Chlorophyll* hat die Aufgabe, die vorhandenen meist spärlichen Reservestoffe geeignet zu verteilen und so das Leben der jungen Pflanzen so lange zu sichern, bis es selbst als C-Quelle für diese dienen kann. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 105—15. 26/3. [9/2.] München.) BRAHM.

S. Kostytschew, *Zweite Mitteilung über anaerobe Atmung ohne Alkoholbildung*. (I. Mitteil. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 188; C. **1907**. II. 477.) Durch eingehende Verss. konnte Vf. nachweisen, daß die anaerobe Atmung von Agaricus campestris nicht auf einer Zymasegärung beruht, da Zymase sich in den Fruchtkörpern dieses Pilzes nicht vorfindet. Auch hält es Vf. für wahrscheinlich, daß die anaerobe CO_2-Produktion von Agaricus campestris nicht auf einer Verarbeitung von

Zucker beruht. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 167—77. 26/3. [21/2.] St. Petersburg. Univ. Botan. Inst.) BRAHM.

J. Lifschütz, *Studien über den Ursprung und die Bildung des Cholesterins.* Die Verss. zeigen, daß es gelingt, durch Oxydation der *Oleinsäure* zum *Cholesterin*, bezw. zu denselben nahestehenden Derivaten zu gelangen. 1,5 g Oleinsäure (Säurezahl 198,24) wurden in 20 ccm Eg. gel. und bei 80—85° mit 20 ccm 5%ig. wss. Kaliumpermanganatlsg. und 80 ccm Eg. in kleinen Portionen vermischt. Die rote Farbe verschwindet ziemlich schnell, u. die Lsg. wird dunkelbraun. Eine Gasentw. findet während der Lsg. nicht statt. Eine Probe der Lsg. wird mit konz. H_2SO_4 schwach erwärmt, zunächst farblos, dann schön violett bis violettrot mit charakteristischem Absorptionsspektrum (breites Band zwischen Blau u. Grün, ein schmäleres im Grün nahe dem Gelb, und ein schmales im Gelb). Nach Verschwinden dieser Farbenrk. wird das braune Reaktionsgemisch mit Oxalsäure entfärbt, das schwach gelbe Filtrat eingedampft, von Eg. befreit und getrocknet, die zähe M. 1—1½ Stdn. mit 5—8%ig. alkoh. KOH auf dem Wasserbade gekocht, die Seifenlsg. vom A. befreit, in W. aufgenommen, die Lauge mit H_2SO_4 abgesättigt und die schwach alkal. Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt, der äth. Rückstand (25—30 mg) getrocknet. Der Rückstand ist farblos bis hellgelb, fest, fettig, auf dem Wasserbade unschmelzbar, strahlig krystallinisch. Gibt die LIEBERMANNsche Cholestolrk., wie auch die Cholesterinrk. von HAGER (nach SALKOWSKI) in charakteristischer Weise. — Die Hauptmenge des Reaktionsprod. ist eine in Benzin unl. S. Zu ihrer Isolierung wurde die mit Ä. extrahierte, von Ä. und A. befreite Seifenlsg. mit W. aufgenommen, mit verd. H_2SO_4 angesäuert u. mit Benzin (D. 0,72) ausgeschüttelt. Das aus der benzinosen Schicht nach dem Eindampfen zurückgebliebene Öl erstarrt zu einer krystallinischen Fettmasse mit der Säurezahl 204,96; wahrscheinlich ein Gemisch von Palmitinsäure u. unveränderter Oleinsäure. Die von der Benzinlsg. dieser Fettsäuren abgetrennte wss. Emulsion wird mit Ä. ausgeschüttelt; der äth., braune, klebrige Rückstand ist unl. in W., ll. in A. und Ä., unl. in Benzin. Beim langen Lagern scheiden sich aus ihr allmählich kleine Kryställchen ab. Säurezahl 255—260. — Aus der wss. Kaliumsalzlsg. dieser Säuremasse fällt $CaCl_2$ nur einen kleineren Teil aus. Die des wasserunl. Salzes ist dunkelbraun, klebrig, die des wasserlöslichen Kalksalzes fest, wachsartig, mikrokrystallinisch. Die freigelegte S. schm. bei 82—85° und erstarrt zu kleinen Prismen. Säurezahl 460 (eine Polycarbonsäure des Cholesterins?). Das Palmitin-Ölsäuregemisch betrug 50—55%, das benzinunl. Säuregemisch 45—50% des zurückgewonnenen sauren Teiles des Reaktionsprod. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 1—7. 7/3. [21/1.] Bremen.) RONA.

F. Jadin u. Volcy Boucher, *Über die Gummibildung bei den Moringas.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 733; C. **1900**. I. 821.) Die an den Zweigen von Moringa pterygosperma ausgeführten Unterss. führten zu nachstehender Schlußfolgerung. In den Zweigen der Moringa befinden sich, abgesehen von den Holz- und Korkelementen, fast sämtliche Zellwände im ersten Stadium der Gummibildung. Diese Umwandlung gibt auf zweierlei Weise Veranlassung zur B. von Gummihöhlen, und zwar normalerweise zu Lücken im zentralen Mark, die mit der äußeren Luft nicht in Verb. stehen, und pathologisch, unter dem Einfluß von Verwundungen, zu Lücken im Bast, welche mit der äußeren Luft in Verb. stehen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 647—49. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

Sigmund Fränkel, *Über Lipoide.* In der Gruppe der *Lipoide* schlägt Vf. vor, vorläufig zu unterscheiden zwischen der Gruppe der Cholesterine, der Gruppe phosphorfreier Substanzen (zum großen Teil glucosidischer Natur) u. der Gruppe phos-

phorhaltiger Substanzen, von teils gesättigtem, teils ungesättigtem Charakter. Außerdem sind noch schwefelhaltige Verbb. zu unterscheiden. Die erste Mitteilung einer Reihe vom Vf. angestellter Unterss. über die Lipoide beschäftigt sich mit einer phosphorhaltigen Verb. gesättigter Natur.

I. Mitteilung. *Über das Neottin, ein Triaminomonophosphatid.* Von **Carlo Bolaffio.** In dem Acetonextrakt aus Eigelb konnte neben mehreren P- und N-haltigen Substanzen ein Phosphatid isoliert werden, das aus h., 95%ig. A. umkrystallisiert, aus kleinen, an der Luft dunkler werdenden Krystallen besteht. Zus. der Chlorcadmiumverb.: 0,5% P, 1,84% N. Außerdem wurde im Eidottter aus dem Alkoholauszug eine im Ä. unl. optisch-inaktive Substanz gefunden, die aus sd., absol. A. umkrystallisiert, aus mkr. Nadeln besteht; ist unl. in Ä., PAe., k. A., Aceton, l. in sd., absol. A., k. Chlf., Bzl., Toluol, Xylol, CCl_4. Schm. bei 91°, fließt bei 118° zusammen, bei 130° Gelbfärbung, bei 190° Schäumen unter Braunfärbung. Zus. (im Mittel): C 67,35%, H 11,25%, N 2,78%, P 2,18% ($C_{84}H_{172}N_3PO_{15}$), Mol.-Gew. ca. 1500. Jodzahl 16,2. Die Substanz enthält drei Methyle am N im Molekül, so daß wahrscheinlich 1 N in Form von Cholin vorhanden ist. Bei der Hydrolyse erhält man drei gesättigte SS., vielleicht Cerebronsäure, dann Stearinsäure, ferner wahrscheinlich Palmitinsäure. Vff. nennen die Substanz *Neottin.* (Biochem. Ztschr. **9.** 44—53. 17/4. [17/1.] Wien. Lab. der SPIEGLERschen Stiftung.) RONA.

Wolfgang Ostwald, *Über die Natur der Bindung der Gase im Blut und in seinen Bestandteilen. Vorläufige Mitteilung.* Auf Grund der vorliegenden Daten zeigt Vf., daß die CO_2-Bindung im Blute im wesentlichen ein Adsorptionsvorgang ist und sich durch die bekannte Adsorptionsformel gut darstellen läßt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2.** 264—72. März.) RONA.

Svante Arrhenius, *Versuche über Hämolyse.* Das Versuchsmaterial war Pferdeblut, aus dem die Blutkörperchen abgetrennt wurden; meist kam eine Aufschwemmung von 1 ccm Erythrocyten auf 99 ccm 0,9%ig. NaCl-Lsg. zur Prüfung. Nachdem die Reagenzien, die geprüft werden sollten, gemischt und mit soviel NaCl-Lsg. versetzt waren, daß das Volumen 1,8 ccm ausmachte, wurden 7,5 ccm der Blutemulsion mittels einer Spritze schnell zugesetzt, geschüttelt, wonach die Versuchsröhre in einen Wasserthermostaten von 37° gesetzt wurde. Am folgenden Tage, wenn die Blutkörperchen bei 20° sich abgesetzt hatten, wurde der Grad der Hämolyse bestimmt, wozu als Vergleichsskala eine Reihe von Röhren mit verschiedenen Mengen von hämolysiertem Blute in 9,5 ccm Lsg. diente (Ztschr. f. physik. Ch. **44.** 11; C. **1903.** II. 173).

Über die gleichzeitige Wirkung von mehreren hämolytischen Körpern liegen schon Verss. von MADSEN und dem Vf. (l. c.) und WALTER FREI (Diss. Zürich **1907.** 43 u. 64) vor, ohne daß ein übersichtliches Resultat erzielt wurde. Die vorliegenden Verss. über obige Frage wurden mit einer 0,05%ig. Lsg. von Saponin, 0,02-n. NaOH und 0,04-n. NH_3 ausgeführt; ferner wurde studiert die Hämolyse durch Säuren, von wechselnden Blutmengen, die *sensibilisierende Wrkg. von Lecithin, von Alkoholen und Ä., von Oleaten und ähnlichen Körpern.*

Die Resultate dieser Verss. können, wie folgt, zusammengefaßt werden. Wenn zwei Hämolytika, die nicht aufeinander chemisch einwirken, gleichzeitig Blutkörperchen angreifen und etwa die gleiche Wrkg. jedes für sich ausüben, so ist die totale Wrkg. ungefähr so groß wie diejenige der doppelten Menge des einen Hämolytikums („Suprapositionsprinzip"). Diese Regel wurde aus Verss. mit Saponin, NH_3 und NaOH abgeleitet. Die Hämolyse durch SS. zeigt ein Minimum, diejenige durch schwache SS. (Essigsäure) wird stark durch die Ggw. ihrer Salze (Natrium-

acetat) herabgesetzt (Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit). Die Menge eines Hämolytikums, welche nötig ist, um eine veränderliche Menge von Blut in einer konstanten Menge Salzlsg. zu hämolysieren, kann mit genügender Annäherung als eine lineare Funktion der Blutmenge dargestellt werden (Verss. mit Saponin, NH_3, NaOH, HCl, Essigsäure). Die Konzentration des Hämolytikums in den Blutkörperchen ist beim Saponin etwa 120, bei den anderen Körpern etwa 600—900 mal größer als in der umgebenden Lsg. Lecithin erhöht die hämolytische Wrkg. der SS. etwa auf das 4-fache, läßt diejenige der Basen unverändert und vermindert diejenige des Saponins auf etwa die Hälfte. Diese Wrkg. beruht auf einer Art Sensibilisierung der Blutkörperchen (im BORDETschen Sinne), bezw. dessen Gegensatz. Als äußerster Grund der Erscheinung ist eine erhöhte Aufnahmegeschwindigkeit der SS. und eine verminderte des Saponins in die Blutkörperchen anzusehen. Borsäure, die sonst kaum merklich hämolytisch wirkt, vermag vollkommene Hämolyse von mit Lecithin vorbehandeltem Blute hervorzurufen.

Fettlösende Körper, wie Alkohole und noch mehr Ä., erhöhen die hämolytische Wrkg. von Cobragift auf mit Lecithin vorbehandeltes Blut; sie erniedrigen dagegen die hämolytische Wrkg. von Saponin. Die mutmaßliche Ursache ist die Erhöhung der Löslichkeit von Cobragift, die Verminderung derjenigen von Saponin durch Zusatz fettlösender Körper. HCl übt eine erniedrigende Wrkg. aus auf die Hämolyse durch Cobragift, was wahrscheinlich auf eine Bindung dieses Giftes durch die S. zurückzuführen ist. Diese Bindung ist sehr schwach, so daß ein deutliches Gleichgewichtsverhältnis in diesem Falle vorliegt. Triolein wirkt nur schwach hämolytisch; seine Wrkg. wird durch fettlösende Körper erhöht. Natriumoleat wirkt ebenfalls, allerdings viel schwächer wie Lecithin, auf Cobragift durch Sensibilisierung der Blutkörperchen; es setzt wie Lecithin die Wrkg. von Saponin herab, wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde wie beim Lecithin. Die hämolytische Wrkg. dieses Oleats ist von derselben Größenordnung, aber etwas größer als diejenige von SS. bei Lecithinzusatz und von Basen. Sie wird ebenso wie diejenige von Seife durch Ca- und Ba-Salze herabgesetzt. Dies beruht auf der Schwerlöslichkeit der Oleate dieser Metalle. — $ZnSO_4$ agglutiniert Blut vielleicht ebenso kräftig wie $HgCl_2$.

Als allgemeines Resultat dieser Unterss. kann angesehen werden, daß einfache physikalische Verhältnisse, speziell die Änderung der Löslichkeit, viele Erscheinungen hervorrufen, welche früher (von der EHRLICHschen Schule) sehr komplizierten chemischen Prozessen zugeschrieben wurden, vor allem der Bindung von Alexinen (Komplementen) an Immunkörper (Amboceptoren), die wiederum an den Blutkörperchen (Receptoren) gebunden waren, ebenso wie die konkurrierende Bindung von Komplementen (Alexinen) an Antikomplemente (Antialexine). Andere derartige Prozesse, die zur Erklärung dieser Erscheinungen herangezogen wurden, sind die gegenseitigen Ausfällungen von Kolloiden. Alle diese Erklärungsweisen lassen jedoch zum großen Teil im Stiche bei der Deutung der angeführten Erscheinungen, welche aber in sehr einfacher und ungezwungener Weise mit Hilfe der bekannten Eigenschaften der Löslichkeit verstanden werden. Die Sensibilisierungstheorie von BORDET ist nach Vf. dadurch in vielen Punkten gewissermaßen bestätigt worden. (Meddel. f. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. 1. Nr. 10. 1—35. 10/4. [12/2.] Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Gustav Bayer, *Untersuchungen über die Gallenhämolyse.* 2. Mitteilung. *Über den Angriffspunkt der Galle bei der Hämolyse.* (cf. C. 1907. II. 1178.) Die Unterss. führten zu den folgenden Resultaten. Lecithinemulsionen werden durch Lsgg. gallensaurer Salze aufgehellt. Serumzusatz hemmt unter günstigen Versuchsbedingungen die Lecithinaufhellung in gleicher Weise wie die Gallenhämolyse. Analog der Verstärkung der Gallenhämolyse durch Salze und SS. wird die Lecithinklärung

durch diese Stoffe sehr beträchtlich gefördert. Der Parallelismus, der im Verhalten von wss. Suspensionen von Lecithin einerseits und von Blutkörperchenaufschwemmungen andererseits gegenüber gallensauren Salzen besteht, spricht dafür, daß die Gallenhämolyse durch Auflsg. des in der Erythrocytenhülle befindlichen Lecithins hervorgerufen wird. (Biochem. Ztschr. **9**. 58—71. 17/4. [6/2.] Innsbruck. Inst. für allg. u. exp. Path. d. K. K. Univ.) RONA.

H. Wefers-Bettink, *Arsenik im Harn.* In dem Urin eines Kranken, der mehrere Monate lang Levicowasser (mit 1,8 mg Natriumarsenit pro l) getrunken hatte, konnte ca. 4 Monate danach noch As nachgewiesen werden. Es war darin an organische Substanzen gebunden. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 377—79. 4/4. [Februar.] Utrecht. Pharm.-toxikol. Lab.) LEIMBACH.

N. P. Tichomirow, *Zur Frage nach der Wirkung der Alkalien auf das Eiweißferment des Magensaftes.* Die Unterss. des Vfs. führen zu folgenden Schlüssen. Die Alkalisation des Magensaftes wirkt auf dessen Eiweißferment zerstörend ein, was sowohl an der milchkoagulierenden, als auch an der proteolytischen Wrkg. zum Ausdruck kommt. Um im alkalisierten Safte die Fermentwrkg. nach Möglichkeit wieder herzustellen, muß man $^4/_5$ der Alkalescenz des Saftes beseitigen und, nachdem man ihn 4—6 Stdn. bei Zimmertemperatur erhalten hat, das entwickelte Ferment durch Ansäuerung fixieren. Die Ansäuerung des alkal. Saftes auf einmal führt bei genügender Alkalescenz des Saftes und einer gewissen Dauer der alkal. Periode zum Verschwinden der proteolytischen Wrkg. des Fermentes, wobei die milchkoagulierende Wrkg., wenngleich geschwächt, erhalten bleibt. In allen Fällen, wo die Probe auf Milchkoagulation positiv ausfällt, kann man bei Wiederherstellung des Fermentes die vollkommene Proportionalität zwischen den beiden Funktionen des Fermentes nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 107—39. 6/4. [3/2.] St. Petersburg. Physiol. Lab. d. Inst. f. exp. Med.) RONA.

W. W. Sawitsch, *Zur Frage nach der Identität der milchkoagulierenden und proteolytischen Fermente.* Vf. konnte bei Vergleich der koagulierenden und der proteolytischen Wrkg. beim Magensaft, beim Pylorussaft u. dem Saft der BRUNNERschen Drüsen wie auch bei Fermentpräparaten genaue Proportionalität beider konstatieren. Über die einzelnen Verss., wie die kritische Besprechung der Befunde von SCHMIDT-NIELSEN und von J. BANG s. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 84—106. 7/3. [3/2.] St. Petersburg. Physiol. Lab. des Kais. Inst. für exp. Medizin.) RONA.

J. Wohlgemuth, *Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des diastatischen Fermentes.* Die vom Vf. zur quantitativen Best. des diastatischen Fermentes ausgearbeitete Methode besteht in folgendem: Eine Reihe von Reagensgläsern werden mit absteigenden Mengen der zu untersuchenden Fermentlsg. und mit 5 ccm einer 1%ig. Stärkelsg. („lösliche Stärke" KAHLBAUM) beschickt u. sofort jedes Röhrchen in Eiswasser gestellt. Die so vorbereiteten Gläser werden alle in gleichem Zeitmoment in ein Wasserbad von 40° übertragen u. da 30—60 Minuten gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Gefäße wieder auf kurze Zeit ins Eiswasser gesteckt. — Um nun festzustellen, wie stark die Fermentlsg. war, werden sämtliche Reagensgläschen etwa bis fingerbreit vom Rande mit W. aufgefüllt, zu jedem Gläschen je ein Tropfen einer $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zugesetzt und umgeschüttelt. Als unterste Grenze der Wirksamkeit wird das Gläschen mit violetter Farbe bezeichnet, bei welchem also die blaue Farbe zum ersten Male unverkennbar auftritt. Die Größe des Fermentes wird in der Weise berechnet, daß man die Anzahl ccm einer 1%ig. Stärkelsg. bestimmt, die durch 1 ccm Fermentlsg. in der angewandten

Zeit bis zum Dextrin total abgebaut wird. Die diastatische Kraft für 1 ccm Fermentlsg. mit D bei gleichzeitiger Angabe der Zeit und Temperatur (z. B. $D_{30'}^{40°}$) bezeichnet. — Bei der nötigen Verdünnung einer stark wirksamen Fermentlsg. ist diese bei salzfreien Lsgg. mit dest. W., bei salzhaltigen mit 0,85 %ig. NaCl-Lsg. vorzunehmen. (Biochem. Ztschr. **9**. 1—9. 17/3. [14/1.] Berlin. Exp.-biol. Abt. des Pathol. Inst.) RONA.

J. Wohlgemuth, *Untersuchungen über Diastasen. 1. Die tierischen Diastasen.* Die nach dem vom Vf. angegebenen Verf. (siehe vorst. Ref.) angestellten Unterss. über die tierischen Diastasen führten zu folgenden Ergebnissen. Die Mengen des diastatischen Fermentes im menschlichen *Speichel* schwanken in mäßigen Grenzen; gewöhnlich ist die Diastase nach der Nahrungsaufnahme größer als vorher; häufig liegen die Verhältnisse auch umgekehrt. Die Art der Nahrung scheint ohne Einfluß auf die Menge des diastatischen Fermentes im Speichel zu sein. Im reinen Magensaft des Hundes findet sich kein diastatisches Ferment; ebenso enthält auch der speichelfreie menschliche Magensaft keine Diastase. Neutralisierter Magensaft fördert (infolge Ggw. von NaCl) die Wrkg. der Speicheldiastase. — Chloride steigern die diastatische Kraft des Speichels bei 24-stdg. Digestion durchschnittlich um das 10-fache; als unterste Grenze der ClNa-Wrkg. bei einer 1 %ig. Stärkelsg. wurde eine Konzentration von 0,002—0,00097 % gefunden. Auch das Br-Ion, weniger das Cl-Ion begünstigt die Wrkg. der Speicheldiastase, während das Fl-Ion hemmt. Alkalien wirken hemmend und schädigen (mit Ausnahme von Na_2CO_3 bei längerer Einw.) die Diastase. — Die Neutralsalze verhalten sich verschieden: Natriumphosphat, -oxalat, -acetat hemmen, -nitrat, -nitrit, -chlorat fördern. Natriumsulfat ist indifferent. Alanin und Leucin hemmen die Diastase, Glykokoll ist ohne Einfluß. Darmpreßsaft wirkt, vorwiegend durch die anwesenden Salze, fördernd, kolloidale Metalle bereits in relativ geringer Konzentration hemmend. — Die Pankreasdiastase, wie auch die Speicheldiastase verhalten sich ebenso, sie dürften demnach mit der Speicheldiastase identisch sein. Die Diastasenmenge des menschlichen Blutserums ist großen Schwankungen unterworfen. — Die menschliche Placenta ist für die Diastase durchgängig. Die diastatische Wrkg. der Leber ist nicht an die lebende Leberzelle geknüpft, sondern als ein auch der toten Leberzelle eigener fermentativer Prozeß aufzufassen. (Biochem. Ztschr. **9**. 10—43. Berlin. 17/3. [14/1.] Exp.-biol. Abt. des Pathol. Inst. d. Kgl. Univ.) RONA.

Jacques Loeb, *Über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges und seine Bedeutung für die Theorie der Lebenserscheinungen.* In diesem Vortrag, gehalten auf dem Internationalen Zoologenkongreß in Boston am 22. August 1907, faßt Vf. die Ergebnisse der Unterss. über den betreffenden Gegenstand übersichtlich zusammen. Das Resultat aller Verss. faßt Vf. dahin zusammen, daß für den Befruchtungsvorgang als wesentliche Faktoren in Betracht kommen, 1. die Verflüssigung oder Hydrolyse von Lipoiden und 2. die Leitung der Oxydationsprozesse in die richtigen Bahnen. Diese Prozesse bilden augenscheinlich die Grundlage der Nucleinsynthese. (Univ. of California Publ. in Phys. **3**. 61—68; Science N. S. **26**. 425—37; Naturw. Rundsch. **23**. 117—19 u. 133—35.) RONA.

Jacques Loeb, *Über die Hervorrufung der Membranbildung und Entwicklung beim Seeigelei durch das Blutserum von Kaninchen und durch cytolytische Stoffe.* Vf. zeigt in einer Reihe von Experimenten, daß lipoidlösende und cytolysierende Mittel (Saponin, glykochol- und taurocholsaures Natrium) die Membranbildung beim unbefruchteten Seeigelei und damit die Entwicklung desselben hervorzurufen im-

stande sind. Ferner gelang es, Membranbildung und Entwicklungserregung beim Seeigelei mit dem Blutserum von Kaninchen hervorzurufen. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **122**. 196—202. 1/4. Herzstein Research. Lab. of the Univ. of California.) RONA.

Hans Aron und **Karl Frese**, *Die Verwertbarkeit verschiedener Formen des Nahrungskalkes zum Ansatz beim wachsenden Tier.* Der Organismus des wachsenden Hundes vermag seinen Kalkbedarf ebensogut aus dem wl. anorganischen tertiären Calciumphosphat wie aus dem Milchkalk zu decken. Sterilisation der Milch ist ohne Einfluß auf die Ausnutzbarkeit des Kalkes zum Ansatz beim wachsenden Hund. Die Resorption der Kalksalze, sowohl des anorganischen wie des Milchkalkes, ist eine sehr weitgehende und kann auch für den anorganischen Kalk sicher über 80% der zugeführten Menge betragen. (Biochem. Ztschr. **9**. 185—207. 17/4. [13/2.] Physiol. Inst. d. kgl. Tierärztl. Hochschule.) RONA.

K. Andrlik und **K. Velich**, *Über die Bedeutung der Glutaminsäure und Asparaginsäure als Nährstoffe.* Nach einer Zusammenfassung der vorhandenen Literatur teilen Vff. die Resultate von Fütterungsverss. an Hunden und Hammeln mit, aus denen hervorgeht, daß die Glutaminsäure und Asparaginsäure von dem Tiere verzehrt, zu 96—98% resorbiert wurden, indem sie nicht als solche durch den Harn ausgeschieden wurden u. auch keine merkliche Ausscheidung anderer Aminosäuren verursachten. Sie werden zum Teil im Organismus zurückgehalten, weniger die Glutaminsäure, mehr die Asparaginsäure, und dienen, je nach Bedarf, zur Eiweißbildung, zum anderen Teil zerfallen sie im Organismus und verlassen denselben als Harnstoff, nachdem sie ihre Energie an ersteren abgegeben haben. Vff. halten es für verfrüht, aus den Verss. den Schluß zu ziehen, daß der *Nährwert der Melasse* nicht bloß nach dem Zuckergehalte, sondern auch nach der Menge des N beurteilt werden soll, immerhin besitzen die darin vorhandenen N-Substanzen einen gewissen Nährwert, der nicht zu übergehen ist. Eine eiweißsparende Wrkg. konnte nicht abgeleitet werden. Vff. empfehlen, auch den Eiweißkörpern des Futters etwas mehr Beachtung zu schenken, denn dieselben sind darin größtenteils in einer für den Organismus unausnutzbaren Form vertreten. Der N der festen Exkremente bestand zu mehr als 92% aus Eiweiß-N. Nicht allein der N der Nichteiweißsubstanzen ist nach Ansicht der Vff. ein wichtiger Faktor für die Wertschätzung des Futters, sondern auch der nach den gebräuchlichen analytischen Methoden bestimmte Eiweiß-N an sich ist hierzu nicht ausreichend, und bedarf es der Unterscheidung in verdauliche und unverdauliche Eiweißstoffe. Auf Grund eingehender Analysen von Durchschnittsproben konnten Vff. die Verdauungsverhältnisse des Zuckers, der Stärke, der Pentosane und der Fette während der Versuchsfütterung ermitteln, ferner auch noch die Bewegung der mit dem Futter aufgenommenen anorganischen Bestandteile. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 313—42. März. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

Ladislaus v. Rhorer, *Die Rolle der partiellen Konzentrationen bei der osmotischen Arbeit der Nieren.* In einer früheren Arbeit hatte Vf. darauf hingewiesen, daß bei der Berechnung der sogenannten osmotischen Arbeit der Nieren, d. h. demjenigen Anteil der Nierenarbeit, welche speziell zur Hervorrufung der Konzentrationsdifferenzen zwischen Blut und Harn aufzuwenden ist, die verschiedenen Harnbestandteile einzeln zu berücksichtigen sind. Diese Rechnungsweise gibt bedeutend höhere Werte als die bisherigen Verss., wonach nur die Arbeit berechnet wurde, die nötig war, um eine Lsg. von der molekularen Konzentration des Blutes auf eine dem Harn entsprechende molekulare Konzentration zu bringen. Die Einwände GALEOTTIS (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 265) gegen die vom Vf. modifizierte Rech-

nungsweise werden widerlegt. (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 859—61. 21/3. [28/2.] Budapest. Chem. Lab. der Kgl. ungar. tierärztlichen Hochschule.) ABDERHALDEN.

N. Sieber, *Die Fettspaltung durch Lungengewebe.* Im Lungengewebe findet eine Zersetzung sowohl künstlicher, wie natürlicher Fette statt. Was das Anwachsen der Acidität des Lungengewebes allein, sowie eines Gemisches von Lungengewebe und Fett anlangt, so wurde gefunden, daß beide bei verschiedenen Tieren, wie auch beim Menschen verschieden sind. Dasselbe Lungengewebe zersetzt verschiedene Fette mit verschiedener Intensität. Im Vergleich zur Lunge anderer Tiere und des Menschen besitzt die Schweinelunge die bedeutendste Fettspaltungskraft. Dann folgt, bezüglich der Aktivität gegen natürliche Fette die Schafslunge, gegen künstliche die Hundelunge. Die menschliche Lunge nimmt in bezug auf die Fettspaltungsenergie eine mittlere Stellung ein; die kindliche Lunge ist größere Mengen natürlicher und künstlicher Fette zu zerlegen befähigt, als die Lunge Erwachsener. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 177—206. 6/4. [20/2.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. kgl. Inst. f. exp. Med.) RONA.

R. Magnus, *Die stopfende Wirkung des Morphins.* 2. Mitteilung. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **115**. 316; C. **1907**. I. 56.) Vf. untersuchte mit Hilfe des Röntgenverf. die Wrkg. solcher Morphindosen auf die Verdauungsbewegungen von Katzen (wie auch von Hunden und Kaninchen), von denen früher festgestellt war, daß sie, subcutan injiziert, den Milchdurchfall zu stopfen vermögen. Die Hauptwirkung des Morphins besteht in einer hochgradigen Verzögerung der Magenentleerung; eine direkte Darmwirkung tritt demgegenüber völlig zurück. Bis zur völligen Entleerung des Magens dauert es bei Katzen vom Beginn des Übertrittes in den Darm noch 7—25 Stunden (statt 3 Stunden). Die Verweildauer des Speisebreies im Dünndarm wird auf diese Weise bei Katzen bis auf 27 Stdn. (statt 8—9 Stdn.), bei Hunden bis auf 18 Stdn. (statt 6—7 Stdn.) ausgedehnt. Das erste Auftreten von Verdauungsprodd. im Anfangsteil des Dickdarmes erfolgt ebenfalls stark verspätet (nach 12 Stdn. statt 2 Stdn. beim Hunde), die Anfüllung des Dickdarmes ist verlangsamt. Am isolierten Dünn- und Dickdarm sind durch entsprechende Morphindosen nur Erregungserscheinungen hervorzurufen. Wird bei schon vorhandener Füllung des Dünndarmes mit Nahrung Morphin injiziert, so kann (in ca. der Hälfte der Fälle) eine Verzögerung der Fortbewegung vom Dünndarm ins Kolon beobachtet werden, die durchschnittlich 3 Stdn. dauert. Am proximalen Kolon wird Eintritt und Verlauf der Antiperistaltik, am distalen Kolon die Peristaltik in keiner Weise behindert; eine „Ruhigstellung" der Bewegungen ist also weder am Magen, noch am Dünn- oder Dickdarm zu beobachten. Eine parallele Versuchsreihe mit Opiumtinktur (für Katzen ein relativ stärkeres Gift als Morphin) ergab prinzipiell die gleichen Wrkgg. wie Morphin. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122**. 210—50. 1/4. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

R. Magnus, *Der Einfluß des Sennainfuses auf die Verdauungsbewegungen.* Sennainfus wirkt bei Katzen nach Fleischfütterung, nicht aber nach Kartoffelbreifütterung als sicheres Abführmittel; Beimischung von Bismutum subnitr. zum Futter beeinträchtigt die Wrkg. nicht. Sennainfus erregt weder die Magen-, noch die Dünndarmbewegungen. Sowie sennahaltiger Speisebrei ins Kolon tritt, erfolgt die Abführwirkung. Der Angriffspunkt der Senna liegt nicht im Zentralnervensystem, sondern in der Dickdarmwand selbst. Morphin vermag die Abführwirkung bei Katzen nicht zu unterdrücken, sondern höchstens zu verzögern. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122**. 251—60. 1/4. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

R. Magnus, *Der Einfluß des Ricinusöles auf die Verdauungsbewegungen.* Ricinusöl kann, wie alle Fette, eine Verzögerung der Magenentleerung bedingen. Kommt aber eine Abspaltung der wirksamen Ricinolsäure schon im Magen zur Geltung, so führt diese zu beschleunigter Magenentleerung und zum Übergreifen der peristallischen Kontraktionen vom Pylorus- auf den Fundusteil. Bei stärkerer Wrkg. kommt es zum Erbrechen. Unter dem Einfluß des Ricinusöles kommt es zu einer beträchtlichen Erregung der Dünndarmbewegungen und zu einem beschleunigten Durchgang des Speisebreies durch diesen Darmabschnitt. Die Erregung der Defäkationsbewegungen des Dickdarms erfolgt gewöhnlich erst einige Zeit nach dem Eintritt des Dünndarminhaltes ins Kolon. Durch stopfende Morphindosen läßt sich bei Katzen die abführende Wirkung des Ricinusöles nicht aufheben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122.** 261—66. 1/4. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

A. Stutzer u. E. Merres, *Untersuchungen über die Wirkung der Fermente der Magenschleimhaut und des Bauchspeichels auf vegetabilische Eiweißstoffe.* Durch Behandlung von eiweißhaltigen, vegetabilischen Stoffen (Wiesenheu, Baumwollsaatmehl, Weizenkleie) mit saurem Magensaft (48-stünd. Einwirkungsdauer und Anreicherung des HCl-Gehaltes von 0,2 % bis auf 1 %) wird eine gleiche Menge N gelöst, wie durch aufeinanderfolgende Behandlung derselben zuerst — 8—12 Stdn. — mit saurer Pepsinlsg. (mit 0,2 % HCl) und dann 2—8 Stdn. mit alkal. Trypsinlsg., wenn bei der Einw. von Trypsin ein bestimmter Gehalt an Soda und eine bestimmte Menge von Trypsin vorhanden ist. Die erforderliche Zus. der alkal. Verdauungsflüssigkeiten ist verschieden je nach der Art der Futtermittel; es ist keineswegs zulässig, in allen Fällen einen Überschuß von der alkal. reagierenden Verdauungsflüssigkeit anzuwenden. — Wirken *Pepsin* und HCl in geeigneter Verdünnung und bei Körpertemperatur auf vegetabilische Proteinstoffe ein, so werden die verdaulichen Eiweißstoffe gelöst und sowohl die Nucleoalbumine wie auch die Nucleoproteide in einen verdaulichen l. und einen nicht verdaulichen unl. Anteil gespalten. Bei der Trypsinwrkg. schreitet die Umsetzung weiter, unter Umständen wieder bis zur B. schwerer l. Substanzen. Es ist deshalb angezeigt für die Unters. von Nahrungs- und Futtermitteln, die Behandlung mit alkal. reagierender Trypsinlösung nicht vorzunehmen. Man suche allein durch eine zweckmäßig zusammengesetzte Pepsinlsg. das Optimum der Verdauung zu erreichen. (Biochem. Ztschr. **9.** 127—62. 17/4. [10/2.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Cronheim u. Erich Müller, *Stoffwechselversuche an gesunden und rachitischen Kindern mit besonderer Berücksichtigung des Mineralstoffwechsels.* Die Einzelheiten der Stoffwechselverss. sind im Original nachzusehen. Im besonderen ist hervorzuheben, daß der von den Vff. früher erhobene Befund eines günstigeren Verlaufs des *Kalkstoffwechsels* bei Ernährung mit roher Milch gegenüber sterilisierter sich bei diesen Verss. nicht feststellen ließ. Die Unterss. an rachitischen Kindern ergaben im gesamten Stoffwechsel keine Unterschiede gegenüber dem gesunden. (Biochem. Ztschr. **9.** 76—126. 17/9. [2/1.] Berlin. Tierphysiol. Lab. der landwirtsch. Hochsch. u. Großes Friedr. Waisenhaus d. Stadt Berlin in Rummelsburg.) RONA.

O. Minkowski, *Die Totalexstirpation des Duodenums.* Die Verss. des Vf. führen zu dem Ergebnis, daß die Exstirpation des Duodenums beim Hunde einen Diabetes nicht zur Folge hat (vgl. E. PFLÜGER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **118.** 267; **119.** 227; C. **1907.** II. 721. 1540). Von einem „nervösen Zentralorgan", welches in der Wand des Duodenums gelegen ist u. der Bauchspeicheldrüse erst die antidiabetische Kraft erteilt, kann beim Hunde nicht die Rede sein. Was die Verss.

PFLÜGERs an Fröschen anlangt, so müssen diese so gedeutet werden, daß schwere Eingriffe, die die Ernährung des Pankreas schädigen, auch beim Frosch, wie beim Hunde eine Zuckerausscheidung zur Folge haben können, nur kann bei diesen die vorübergehende Natur dieser Störung nicht festgestellt werden. Die Verss. an Fröschen sind demnach durchaus nicht geeignet, die Behauptung zu begründen, daß dem vom Duodenum im Pankreas einstrahlenden Nerven eine wesentliche Rolle bei der Entstehung des Pankreasdiabetes zukommt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 271—88. 9/4. Greifswald. Mediz. Klinik.) RONA.

Eduard Pflüger, *Über den Duodenaldiabetes der Warmblüter. Ein vorläufiges Wort.* Die Kritik von O. MINKOWSKI gegen die Arbeiten von DE RENZI und REALE (vgl. das vorstehende Referat) beruht auf falschen Voraussetzungen; vielmehr ist durch die Unterss. dieser Autoren der Duodenaldiabetes mit Sicherheit als festgestellt zu betrachten. Die Eingriffe bei der Operation von MINKOWSKI waren viel schwerer, als bei DE RENZI und REALE, daher die Verschiedenheit in den Resultaten. Schließlich hat O. MINKOWSKI doch auch nach jeder Duodenalresektion Glykosurie beobachtet und nicht bewiesen, daß eine Schädigung des Pankreas die Ursache war. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122**. 267—74. 1/4. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

R. S. Lillie, *Die Beziehungen der Ionen zu den kontraktilen Prozessen. II. Die Rolle der Calciumsalze bei der mechanischen Hemmung der Ctenophoren-Schwimmplatten.* (I. Mitteil. Amer. Journ. Physiol. **17**. 89; C. **1907**. I. 490.) Durch Verss. an Eucharis und Mnemiopsis konnten Vff. nachweisen, daß mechanische Reize die automatische Aktivität der Ctenophoren Schwimmplatten in Seewasser oder in Medien, die in ihrer Zus. dem Meerwasser gleichen (VAN'T HOFFs Lsg., Mischungen von NaCl und $MgCl_2$), hemmen. Die Empfindlichkeit hängt von der Anwesenheit von Ca-Salzen ab. Eine Abnahme des Ca-Gehalts bewirkt eine Steigerung der automatischen Aktivität u. ein Aufhören der Empfindlichkeit. Erhöhte Anwesenheit von Ca-Salzen vermindert die Aktivität und erleichtert die Hemmung. Die Ca-Salze scheinen hierbei in der Hauptsache eine Änderung der Permeabilität der kontraktilen Gewebe den Ionen gegenüber zu bewirken. Die kontraktile Aktivität wird durch rhythmische Änderungen im Ionengehalt der kontraktilen Fasern bedingt, eine Folge rhythmischer Änderungen ihrer Ionenpermeabilität. Ca-Salze setzen die kontraktile Aktivität durch Verkleinerung der Permeabilität für Ionen herab. Mechanische Reize wirken in dem Sinne, daß der Eintritt der Ca-Ionen in die Gewebe erleichtert wird. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 200—20. 2/3. Marine Biological Lab. WOODS Hole und Pennsylvania. Univ. Lab. of Physiolog. Zoology.) BRAHM.

W. J. Meek, *Der relative Widerstand der Herzganglien, des inneren Nervengewebes und der Herzmuskeln gegenüber der Wirkung von Chemikalien.* Im Verfolg der Arbeiten von CARLSON (Amer. Journ. Physiol. **17**. 177—210; C. **1907**. I. 491) stellte Vf. ausgedehnte Verss. mit einer Reihe von Chemikalien an, um die zeitlich verschiedenen Lähmungserscheinungen der einzelnen Gewebe am Limulusherzen festzustellen. Er benutzte Aconitin, Adrenalin, A., Atropin, Coffein, Chlf., Cocain, Curare, Digitalin, Ä., Nicotin, Pilocarpin, Chinin, Saponin, Strychnin, Veratrin, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Rohrzucker, Glycerin u. Harnstoff in Lsgg. verschiedener Konzentration. Vf. konnte feststellen, daß *Alkaloide*, *Anästhetika* u. Chemikalien die Herzmuskelgewebe in der Reihenfolge, Ganglien, motorische Nerven und Muskeln lähmen. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 230—35. 2/3. Chicago. Univ. Hull Physiolog. Lab. und WOODS Hole. Marine Biological Lab.) BRAHM.

M. Loewit, *Der Kältediabetes beim Frosch.* Durch anhaltende Kälteeinw. wird bei Fröschen eine entschiedene Glucosurie von wechselnder Dauer und Stärke erzeugt. Das Verschwinden der Glucosurie ist nicht durch Glykogenarmut des Tieres bedingt. Der Kältediabetes verschwindet bald, wenn man das Tier in das temperierte Zimmer bringt, und konnte in einigen Fällen in der Kälte aufs neue hervorgerufen werden. Die Glucosurie war von einer starken, anormalen Eiweißausscheidung begleitet. (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 873—76. 21/3. [12/3.] Innsbruck. Inst. f. allgemeine u. experimentelle Path.) ABDERHALDEN.

A. J. Carlson und **A. B. Luckhardt**, *Die Steigerung der osmotischen Konzentration des Blutes bei Äther- und Chloroformanästhesie.* Durch Verss. an Hunden und Katzen konnten Vff. nachweisen, daß während der Dauer der Chlf.- und Ä.-Anästhesie eine Erhöhung der osmotischen Konzentration eintritt. Diese Steigerung ist direkt der Schwere der Anästhesie proportional, dagegen von der Dauer derselben unabhängig. Die Steigerung wird in der Hauptsache dadurch bedingt, daß das Chlf. u. der Ä. im Serum gel. werden. Daß auch noch andere Umstände die Ursache sein können, erscheint nicht ausgeschlossen. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 162—68. 2/3. Chicago. Univ. Hull Physiolog. Lab.) BRAHM.

A. Lohmann, *Über die antagonistische Wirkung der in den Nebennieren enthaltenen Substanzen Suprarenin und Cholin.* In Verfolg früherer Unterss. (vergl. PFLÜGERS Arch. f. physiol. Ch. **118**. 215; Zentralblatt f. Physiol. **21**. 5; C. **1907**. II. 259 und 418) konnte die antagonistische Wrkg. von *Suprarenin* und *Cholin* auf Blutdruck, Peristaltik und Herztätigkeit wie auch auf die Speichelsekretion nachgewiesen werden. Es gelang aber nicht, das Eintreten des Suprarenindiabetes durch Cholin aufzuhalten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122**. 203—9. 1/4. Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Trillat, *Über die Bildung des Acetaldehyds bei den alkoholischen Gärungen.* Die vom Vf. mit aus aldehydreichem Käse gewonnenen Lactosehefen angestellten Verss. ergaben, daß entgegen den Angaben ROESERS die B. von Acetaldehyd im Verlaufe der alkoh. Gärungen nur eine Begleiterscheinung ist und nur bei Zutritt von Luftsauerstoff stattfindet, mit der Gärung selbst also nichts zu tun hat. Der Acetaldehyd ist demnach kein normales Prod. der alkoh. Gärung u. entsteht nicht durch unmittelbare Spaltung des Zuckermoleküls, sondern durch nachträgliche Oxydation des A. Die Menge an Acetaldehyd schwankt daher mit den Lüftungsbedingungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 645—47. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

J. Grüss, *Über den Nachweis mittels Chromogrammethode, daß die Hydrogenase aktiv bei der alkoholischen Gärung beteiligt ist.* Zur Unters. der *Fermente* empfiehlt Vf. seine Chromogrammethode, die sich dadurch auszeichnet, daß man in frisch sezernierten Säften die einzelnen Enzyme in ihren Wrkgg. nebeneinander erkennen u. vergleichen kann. Die Methode beruht darauf, daß durch gleichzeitige Capillaritäts- und Diffusionswrkg. eine Trennung der einzelnen Körper aus einem Saftgemisch vor sich geht. Mit Hilfe der Capillaranalyse konnte Vf. zeigen, daß die Hydrogenase bei der Aufspaltung des Zuckermoleküls aktiv beteiligt ist. Im Zellsaft obergäriger Hefe ließen sich nachstehende Fermentwrkgg. nachweisen. Peroxydase, Hydrogenase, Oxydase, Invertase und Zymase. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 191—96. 26/3. [25/2.].) BRAHM.

W. Meigen u. A. Spreng, *Über die Kohlehydrate der Hefe.* 1. Das Hefegummi. Vff. stellten zunächst das Hefegummi nach dem Verf. von NÄGELI und LOEW her: 400 g trockene und fettfreie Hefe wurde in einer Porzellanschale mit 3 l W. 15 Stdn. lang im Sieden erhalten, nach dem Erkalten wurde die klare Fl. abgehebert, der Rückstand außerdem durch Zentrifugieren von der Fl. befreit, diese mit Bleiessig, bis ein Nd. sich abschied, versetzt, das Filtrat von Bleisulfid auf ca. 100 ccm eingedampft, mit 300 ccm A. versetzt, wodurch eine zähe, gelblichweiße M. ausfiel, die durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit A. gereinigt wurde. Staubfeines Pulver, in nicht vollkommen trockenem Zustande sehr hygroskopisch. Ll. in W., Alkalien u. SS. zu einer gelblichen, schwach opalisierenden Fl. — Wird durch A., alkal. Bleiessiglsg., Barytwasser u. FEHLINGsche Lsg. gefällt, ohne dabei reduzierend zu wirken. $[\alpha]_D$ der bei 110° getrockneten, aschefreien Substanz in wss. neutraler Lsg. im Mittel = +58,5°. Zusatz von Alkali hatte keinen Einfluß auf das Drehungsvermögen, auch längeres Kochen der alkal. Lsg. nicht. Bei Zusatz von verd. HCl hat eine erhebliche Abnahme des Drehungsvermögens stattgefunden, die bei vorherigem Erwärmen der Lsg. infolge der Hydrolyse noch größer wurde. — Um Aufschluß über die dem Gummi zugrunde liegenden Zuckerarten zu erhalten, wurden diese 10 Stdn. lang mit der 15-fachen Menge 3%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad erwärmt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten Mannose u. Dextrose (als Hydrazon und als Osazon) isoliert werden, wobei erstere an Menge überwog. Galaktose liefernde Stoffe sind in der Hefe nicht enthalten. — Das spezifische Drehungsvermögen des nach HESSELAND dargestellten Gummis (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **42.** 671) ist = +47,7°. Seine Fällungsrkk. wie beim obigen Präparat. Die Hydrolyse mit H_2SO_4 lieferte Dextrose und Mannose. — Nach Angaben von SALKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27.** 497 und 925) wurde schließlich das Hefegummi wie folgt dargestellt. 400 g trockene, fettfreie Hefe wurde ½ Stde. mit 3 l 3%ig. KOH in gelindem Sieden erhalten, die Lsg. durch Abgießen u. Zentrifugieren vom Rückstand getrennt und mit 1500 ccm FEHLINGschem Reagens versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich die Gummi-Cu-Verb. als zähe M. ab, die mit HCl gespalten u. das Gummi durch A. gefällt, durch Lösen in W., Fällen mit A. gereinigt wurde. Fällungsrkk. und Prodd. der Hydrolyse wie beim obigen Präparat. Nach den quantitativen Unterss. sind im Gummi doppelt soviel Mannangruppen wie Dextrangruppen enthalten. $[\alpha]_D$ der trockenen, aschefreien Substanz in wss. neutraler Lsg. = +89,6°, Zus. $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Nach den übereinstimmenden Rkk. der verschiedenen Präparate liegt ihnen allen zweifellos derselbe Stoff zugrunde, der nur durch mehr oder weniger große Mengen fremder Stoffe verunreinigt ist. Wurden die nach HESSELAND und die nach NÄGELI u. LOEW dargestellten Prodd. weiter gereinigt, so erhielten Vff. das SALKOWSKIsche Hefegummi, das nach mehrstündigem Kochen mit Kalkmilch nicht weiter zerlegt wurde und demnach wirklich einen einheitlichen Körper, ein *Dextromannan*, darstellt. Wahrscheinlich ist das Gummi größtenteils in wl. Form in der Zellwand enthalten. — 2. Die Hefecellulose. Um die Hefe zur Prüfung der Cellulose vom Hefegummi zu befreien, wurden 1200 g frische Hefe mit 12 l ¼%ige KOH in der Kälte bei öfterem Wechseln derselben etwa 6 Monate behandelt, durch mehrfaches Abgießen und Zentrifugieren mit W. gut ausgewaschen, der Rückstand mit A. wiederholt gereinigt, mit Ä. verrieben und abgesaugt, Feines, grauweißes Pulver, Ausbeute 150 g (12,5%); es wird durch S. und H_2SO_4, sowie durch Jodjodkaliumlsg. braun gefärbt, die Färbung verschwindet beim Auswaschen mit W. — Chlorzinkjodlsg. bringt keine Blaufärbung hervor; in Kupferoxydammoniaklsg. ist die Substanz unl. — 20 g dieses Präparates wurden mit 3%ig. H_2SO_4 10 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei 8,6 g unl. Rückstand zurückblieben; die Lsg. noch ½ Stunde gekocht und dann auf Zucker verarbeitet. Es wurden im Sirup Dextrose, hingegen keine Mannose, Galaktose,

Pentosen und Methylpentosen nachgewiesen. Auch die Hydrolyse des unl. Rückstandes ergab nur Dextrose. Demnach ist das in der Hefezellwand enthaltene Kohlehydrat eine *Hemicellulose*, und zwar ein *Dextran*. Um das *Hefedextran* rein darzustellen, wurde das vom Hefegummi befreite Präparat 4 Stunden mit 15%ig. NaOH gekocht, die ziemlich stark eingedampfte Lsg. mit der gleichen Menge A. versetzt, der weiße, flockige Nd. mit A. gewaschen, mit A. u. Ä. getrocknet, wieder in W. gel., mit HCl genau neutralisiert, bis zum Verschwinden des Cl dialysiert, und die eingedampfte Lsg. mit A. gefällt. Es gibt mit FEHLINGscher Lsg. keinen Nd., von Bleiessig und Barytwasser wird es gefällt. Die wss. Lsg. opalisiert stark. $[\alpha]_D$ in wss. neutraler Lsg. = +113°. Wie die Unters. zeigt, ist das Hefedextran und die *Erythrocellulose* von SALKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 3325) identisch. — Der nach Kochen mit verd. H_2SO_4 ungel. bleibende Rest der Hefe stellt ein bräunliches, N-freies Pulver dar, das mit S und H_2SO_4 keine dauernde, nicht auswaschbare Färbung gab. Diesen Rest nennen Vff. „*Hefecellulose*". In der ursprünglichen Hefe ist keine Cellulose vorhanden, noch wird sie durch Behandeln mit Säure u. Laugen gebildet. Ebenso ist Chitin nicht in der Hefe enthalten. Die Hefecellulose ist keine echte Cellulose u. ist in der ursprünglichen Hefe jedenfalls nicht in dieser Form enthalten, sondern entsteht erst durch längere Behandlung mit Lauge und Säure aus einer viel leichter hydrolysierbaren Hemicellulose. Zus. $C_6H_{10}O_5$; liefert bei der Hydrolyse Dextrose und Mannose zu gleichen Teilen; es ist also ein Mannosedextran. Die „Hefecellulose" und „Achroocellulose" von SALKOWSKI sind identische Stoffe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 48—73. 7/3. [23/1.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. phil. Fak.) RONA.

Victor C. Vaughan und **S. May Wheeler**, *Experimentelle Immunität gegen Coli- und Typhusbazillen.* Durch Unterss. von Massenkulturen pathogener u. nicht pathogener Bakterien, und zwar von Sarcina lutea, Sarcina aurantica, Bacillus prodigiosus, violaceus, ruber, Proteus vulgaris, subtilis, pyocyaneus, megatherium, coli comm., thyphosus, anthracis, tuberculosis, diphtheriae und Micrococcus pneumoniae haben Vff. feststellen können, daß die Zellen jedes dieser Organismen nach erschöpfender Extraktion mit verd. Salzlsg., A. und Ä. eine Proteinsubstanz als Rückstand hinterlassen, die noch die Form der lebenden Zelle besitzt und, subcutan oder intraperitonal Tieren injiziert, giftig wirkt. Das gleiche ist auch der Fall, wenn Proteine tierischen oder vegetabilischen Ursprungs, wie Hühnereiweiß, Casein, Edestin, der gleichen Behandlung unterworfen werden. Diese Proteinsubstanzen können entweder künstlich durch Behandeln mit verd. alkoh. Alkalilsgg. oder im tierischen Organismus durch den Einfluß spezifischer proteolytischer Fermente in giftige und nicht giftige Gruppen zerlegt werden. Die giftigen Gruppen geben alle Farbrkk. der *Proteine* mit Ausnahme der MOLISCHschen Rk., woraus zu entnehmen ist, daß sie keine Kohlehydratgruppe enthalten. Von wirklichen Proteinen unterscheiden sie sich durch ihre vollkommene Löslichkeit in absol. A. Der bei der Behandlung mit alkoh. Alkali ungelöst bleibende Rückstand gibt alle Farbrkk. der Proteine mit Ausnahme der MILLONschen Rk., aber sehr deutlich die MOLISCHsche Rk. Er enthält augenscheinlich die gesamte Kohlehydratmenge des ursprünglichen Moleküls. Dieses Kohlehydrat ist wahrscheinlich eine Pentose und macht z. B. bei Bacillus coli mehr als 40% des unl. Anteils aus. In W. sind diese Substanzen fast vollkommen l. 0,5% Phenol enthaltende Lsgg. sind unbegrenzt haltbar. Von den „giftigen Gruppen" unterscheiden sich diese alkoholunl. Anteile durch ihre Ungiftigkeit und besonders dadurch, daß sie eine spezifische immunisierende Wirkung ausüben, so daß z. B. der ungiftige Anteil der Zellsubstanz von Bacillus coli gegen lebende Colibazillen, der ungiftige Anteil der Zellsubstanz von Bacillus typhosus gegen lebende Typhusbazillen immunisieren. Eingehender be-

richten Vff. in der vorliegenden Abhandlung über Verss., welche die Art, den Grad und die Dauer der immunisierenden Wrkg. der Spaltungsprodd. von Bacillus coli und Bacillus typhosus betreffen. Von den Ergebnissen sei nur erwähnt, daß stärkere immunisierende Wrkgg. durch wiederholte kleinere Dosen, als durch einmalige größere Dosen erzielt wurden.

Den Schluß der Abhandlung bilden theoretische Betrachtungen über die Ursachen der immunisierenden Wrkg. dieser Spaltungsprodd. (New-York Medical Journ. **1907**. 19 SS. 22/6. Ann. Arbor Mich. Sep. von den Vff.) ALEXANDER.

Victor C. Vaughan und **Sybil May Wheeler**, *Die Spaltungsprodukte des Tuberkelbacillus und deren Einflüsse auf Tiere.* Als Material für die vorliegenden Untersuchungen dienten Tuberkelbazillen, welche durch jahrelange Kultur auf künstlichen Kulturmedien ihre Virulenz gegen Ratten und Meerschweinchen verloren hatten. Auf gewöhnlichen Kulturmedien, wie Glycerinbouillon, entwickeln sie sich gut. Nach 1—6 monatlichem Wachstum wurden große Mengen von Bakteriensubstanz erhalten, die auf Hartfiltern gesammelt, zwischen den gefalteten Filtern getrocknet und in großen Soxhletapp. mit A. u. Ä. erschöpfend extrahiert wurden. Der im Mörser zerriebene und durch ein feinmaschiges Sieb getriebene Rückstand wurde dreimal je eine Stunde lang am Rückflußkühler mit der 15—20fachen Menge einer 2%igen Lsg. von NaOH in absol. Alkohol gekocht. Durch diese Behandlung wird die Zellsubstanz in einen in absol. A. löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegt. Den l. Anteil bezeichnen Vff. als „Zellgift", den unl. als „Zellrückstand". Durch vorsichtige Neutralisation der alkoh. Lsg. mit HCl und wiederholtes Eindampfen und Lösen in absol. A. wurde das Zellgift frei von NaCl als durchscheinende Masse erhalten. Sie löst sich leicht in absol. A., weniger leicht in W. Die wss. Lsgg. geben alle Farbrkk. der Proteine einschließlich der MOLISCHschen Rk., welche die entsprechend dargestellten Zellgifte aus anderen Proteinen nicht geben. Der Tuberkelbacillus scheint weniger Zellgift zu enthalten, als die Zellproteine der Coli- und Typhusbazillen (vgl. das vorst. Ref.). Die letzteren geben ca. $^1/_3$ Zellgift und $^2/_3$ Rückstand, während beim Tuberkelbacillus aus 25 g Zellsubstanz weniger als 3 g Zellgift erhalten wurden. Der durch vielstündiges Erhitzen mit absol. A. von Spuren Zellgift und freiem Alkali befreite Zellrückstand bildet nach dem Trocknen ein in W. teilweise l. Pulver.

Das Kulturmedium wurde nach Entfernung der Bacillen auf dem Wasserbade auf $^1/_6$ des Volumens eingedampft und dann in die fünffache Menge absol. A. eingegossen. Dabei entsteht ein Nd., der zuerst mit A. und Ä. im Soxhlet extrahiert und dann in der gleichen Weise, wie die Zellsubstanz, mit NaOH-haltigem absol. A. behandelt wurde. Dabei entsteht, wie bei der Zellsubstanz, ein in absol. A. l. und ein unl. Anteil. Den ersteren bezeichnen Vff. als „gefälltes Gift", den letzteren als „gefällter Rückstand". Die vom Nd. getrennte alkoh. Lsg. des Kulturmediums bildet das „Endfiltrat", das noch erhebliche Mengen von Proteinsubstanz enthält. Mit den verschiedenen Prodd. an Ratten und Meerschweinchen ausgeführte Tierverss. führten zu den folgenden Ergebnissen:

Zellsubstanz (vor der Spaltung mit alkal. A.). Dosen von 5—200 mg in die Abdominalhöhlen injiziert, führten in keinem Falle direkt den Tod der Versuchstiere herbei. Meerschweinchen werden gegen eine spätere Impfung mit virulenten Tuberkelbacillen nicht immunisiert, sondern, für kurze Zeit wenigstens, für den Tuberkelbacillus sensibilisiert.

Das Zellgift wirkt auf das Atmungszentrum ein. Es ruft periphere Irritation, dann partielle Paralyse und schließlich Krämpfe hervor. In genügenden Mengen tötet es sowohl gesunde, als auch tuberkulöse Tiere. Wiederholte sehr kleine Dosen verstärken bei tuberkulösen Tieren den Krankheitsprozeß. Die behandelten

Tiere starben in allen Fällen schneller als die Kontrolltiere. In gleicher Weise üben das „gefällte Gift“ und das „Endfiltrat“ (zu den Tierverss. wurde die nach dem Verdunsten des A. zurückbleibende wss. Fl. benutzt) ausschließlich einen schädigenden Einfluß auf die Tiere aus.

Der nach der Alkalibehandlung zurückbleibende alkoholunl. Zellrückstand wirkt weder bei der Verabreichung einzelner, noch bei wiederholten kleinen oder großen Dosen in irgend einer Weise schädigend auf gesunde Tiere ein. Dagegen hat sich gezeigt, daß Meerschweinchen durch den Zellrückstand für den Tuberkelbacillus sensibilisiert werden. Daraus geht hervor, daß durch den Zellrückstand ein spezifisches bakteriolytisches Ferment erzeugt und in Tätigkeit gesetzt wird, das eine Zerstörung der im Körper vorhandenen Bakterien herbeiführt. Bei fortgeschrittener Tuberkulose ist aber die Wrkg. ausschließlich eine schädigende, weil dann aus der großen Menge der vorhandenen Bakterien Zellgift in gefahrbringender Menge erzeugt wird. Ein gleiches Verhalten wie der Zellrückstand zeigt der „gefällte Rückstand“.

Verss. am Menschen sind von dem einen der Autoren mit 1%iger Lsg. des Zellrückstandes ausgeführt worden. Eine gewogene Menge des Zellrückstandes wurde in einer Flasche mit der entsprechenden Menge 0,5%iger Carbolsäurelsg. 24 Stdn. lang geschüttelt und dann durch Porzellan filtriert. Eine so dargestellte Lsg. ist unbegrenzt haltbar. Auf Grund dieser Verss. hält Vf. die Anwendung dieses Präparates bei vorgeschrittenen Fällen von Tuberkulose nicht für angebracht, bei beginnender Tuberkulose dagegen für besser, als irgend eine Form von Tuberkulin. (Sep. von Vff., 7 Seiten. Ann. Arbor, Mich.) ALEXANDER.

Victor C. Vaughan u. **Sybil May Wheeler**, *Die Wirkungen des Ovalbumins und der Spaltungsprodukte desselben auf Tiere.* Im hygienischen Laboratorium der Universität von Michigan sind seit mehreren Jahren eingehende Unterss. ausgeführt worden, zu dem Zwecke, im Proteinmolekül giftige Gruppen nachzuweisen u. aus demselben zu isolieren. In der vorliegenden Abhandlung werden die mit *Hühnereiweiß* ausgeführten Verss. eingehend beschrieben und die Ergebnisse dieser u. der früheren Unterss. in der folgenden Weise zusammengefaßt:

Alle Proteine lassen sich nach der in den vorsteh. Reff. angegebenen Methode in giftige und ungiftige Gruppen spalten. Die giftige Gruppe ist ein wesentlicher Konstituent aller Proteinmoleküle. Obgleich die chemische Konstitution dieser Gruppe bei den verschiedenen Proteinen nicht identisch ist, gleichen sie sich doch bei allen untersuchten Proteinen in ihrer physiologischen Wrkg. Die giftige Gruppe bildet den Kern, d. h. das Zentrum der chemischen Energie des Proteinmoleküls. Sie muß, wenn auch ihre chemische Struktur noch unbekannt ist, als eine Proteinsubstanz angesehen werden. Ihre Giftigkeit ist auf die Begierde zurückzuführen, mit der sie sich mit gewissen Gruppen der Moleküle vereinigt, welche die Zellen des Atmungszentrums bilden; die Substanz ist ein Atmungsgift. Im Einzelfalle hängt die Wrkg. der giftigen Gruppe von der Art der Einführung in den Tierkörper ab. Sie kann akute, subakute oder chronische Vergiftung hervorrufen. Ein Bakterium besteht im wesentlichen aus einer lebenden Proteinsubstanz, aufgebaut aus labilen Molekülen, die beständig mit äußerer Substanz reagieren und auf diese Weise wachsen und sich vermehren. Die Pathogenität eines Bakteriums hängt von der Fähigkeit ab, sich im tierischen Körper zu vermehren u. gewisse Konstituenten des Tierkörpers in ein fremdes Protein umzuwandeln, das, wenn es im Körper des sensibilisierten Tieres gespalten wird, durch seine giftige Gruppe die Krankheitssymptome und den Tod hervorruft. Empfindlichkeit und Immunität sind verschiedene Betätigungen desselben Vorganges. Beide sind von der Entw. eines spezifischen proteolytischen Ferments im Tierkörper abhängig. Wenn dieses spezi-

fische Ferment ein lebendes fremdes Protein spaltet, bevor dieses Zeit gehabt hat, sich zu vermehren, bezeichnet man den Tierkörper als immun. Verläuft der Spaltungsprozeß weniger schnell, aber schnell genug, um das lebende Protein zu spalten, bevor eine verhängnisvolle Menge des Giftstoffes gebildet worden ist, so erkrankt das Tier und gesundet wieder. Bei noch langsamer verlaufender Wrkg. des Ferments wird genügend Gift in Freiheit gesetzt, um den Tod herbeizuführen. Wenn dieses spezifische proteolytische Ferment im Tierkörper durch eine frühere Behandlung mit totem oder stabilem Protein entwickelt worden ist, können durch Injektion einer kleinen Dosis desselben Proteins leicht die Krankheitssymptome oder der Tod herbeigeführt werden. Man bezeichnet dann das Tier als sensibilisiert oder im Zustande der Hypersensibilität befindlich. Die Verschiedenheit der Virulenz gleichartiger pathogener Bakterien wird veranlaßt durch die verschiedene Geschwindigkeit, in der die molekularen Rkk. verlaufen. Bei einigen, nicht bei allen der untersuchten Proteine ist der nicht giftige Anteil imstande, eine spezifische Immunität gegen dasselbe lebende Protein oder eine spezifische Empfindlichkeit gegen dasselbe tote, stabile Protein hervorzurufen. Das spezifische proteolytische Ferment wird nach der ersten Behandlung in den Zellen des Tieres aufgespeichert und verbleibt in denselben als Zymogen, bis es durch eine zweite Injektion desselben Proteins aktiviert wird.

Vff. sind der Meinung, daß in der gleichen Richtung liegende Unterss. für das Problem der Erblichkeit von Wichtigkeit sein können u. zu einer Bestätigung der von Loeb ausgesprochenen Anschauung führen können, daß die Erblichkeit eine chemische Frage sei. (The Journal of infectious Diseases 4. 476—508. Juni 1907. Chicago. Sep. von den Vff.) Alexander.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kruse, *Beiträge zur Hygiene des Wassers.* In der Arbeit stellt Vf. eine Reihe von Erfahrungen und Unterss. zusammen, die für die praktische Hygiene des W. von Bedeutung sind. Es wird zuerst ein *„einfacher Taucher zur Entnahme von Wasser“* für die bakteriologische Unters. beschrieben. Der „Taucher“ besteht aus einem dickwandigen Reagensglase, das mit eingeschmolzenen Schrotkörnern belastet und mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossen ist. Letzterer ist unten offen, bauchig aufgeblasen u. enthält oben ein kurzes Glasrohr, das nach innen gerichtet und nach unten schräg abgeschnitten ist. Das W. dringt tropfenweise durch das Röhrchen im Stopfen ein, wodurch man erreicht, daß man das W. aus der Tiefe des Wasserbeckens ohne eine wesentliche Beimischung von Oberflächenwasser erhalten kann.

Vf. teilt ferner Beobachtungen bei *Keimprüfungen von Grundwässern* mit, die sich vornehmlich auf Befunde bei Brunnen nach vorheriger Desinfektion mit Wasserdämpfen u. Kresolen beziehen, und kritisiert die *Bedeutung des Colibefundes im Wasser.* Die von Eijkman vorgeschlagene Form der Coliprobe bedeutet keinen Fortschritt. In welcher Form die Prüfung auf Colibakterien auch angestellt wird, stets ist sie nicht als qualitative, sondern nur als quantitative Untersuchungsmethode zu benutzen. Als solche kann sie die übrigen Hilfsmittel der Wasserbeurteilung ergänzen, diese aber nicht ersetzen. — Alsdann wird über eine *Verunreinigung eines Brunnens durch Schwefelsäure* infolge Platzens einer Bleikammer berichtet, ferner über die *Beeinflussung des Grundwassers durch Hochwässer*, die *künstliche Beschaffung von Grundwasser*, über *Selbstreinigung des Wassers*, insbesondere *in Flüssen und Talsperren*, und schließlich über *Filtrierversuche im kleinen und großen.* (Ztschr. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 59. 6—94. 7/3. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.) Proskauer.

H. W. Woudstra, *Blei im Trinkwasser, seine Schädlichkeit und die Methoden, es zu bestimmen.* Die Literatur über das V. von *Blei* in Trinkwasser wird eingehend besprochen und als das Ergebnis eigener Verss. mitgeteilt, daß die Best. des Pb besser als mit der KÜHNschen volumetrischen Methode gelingt, wenn man das Pb nach mitgeteilter Vorschrift als Schwefelblei fällt, dieses durch wiederholte Fällung reinigt, es in konz. HCl löst, die Lsg. zur Trockne dampft, den Rückstand mit W. wieder auflöst und die Lsg. nach Abkühlen in das Colorimeter bringt. Mengen Pb unter 1 mg lassen sich auf colorimetrischem Wege noch „sehr befriedigend" bestimmen, Mengen von 0,05 mg im l, wie sie im Trinkwasser vorkommen, „sehr sicher". (Chemisch Weekblad 5. 185—204. 21/3. 207—16. 28/3. [19/3.] Zalt-Bommel.) LEIMBACH.

Schmidtmann, *Bericht über die Erfolge der mechanischen, chemischen und biologischen Abwässerklärung.* Ein für alle Fälle passendes, allgemein befriedigendes und allgemein anwendbares Verf. der Abwässerklärung gibt es nicht. Die Forderungen, welche im Interesse der Allgemeinheit an den Reinheitsgrad der geklärten Abwässer zu stellen sind, sind keine feststehenden, sondern von Fall zu Fall unter eingehender Prüfung der Gesamtverhältnisse festzusetzen. Den verhältnismäßig sichersten Erfolg für die einwandfreie Beseitigung von Abwasser, besonders, wenn es sich um große Mengen handelt, bietet die Reinigung durch Verteilung auf ausreichenden Landflächen von geeigneter Beschaffenheit (Berieselung, Eduardsfelder Verf., intermittierende Bodenfiltration, Untergrundberieselung). Die durch den natürlichen biologischen Prozeß der Bodenbehandlung zu erzielende Reinigungswrkg. kann in ähnlicher Weise, abgesehen von der Beeinflussung der Infektionsstoffe, durch das künstliche biologische Verfahren erreicht werden. Das Ziel der biologischen Abwasserreinigung durch künstlich aufgebautes Material (Füll- und Tropfkörper) muß die Schaffung eines fäulnisunfähigen Abflusses sein. Der Erfolg der biologischen Reinigung hängt neben der richtigen Größenbemessung, passender Vorbehandlung und erforderlichenfalls Nachbehandlung, zweckmäßiger Auswahl des Körpermaterials u. der Verteilungsart des Abwassers über die Körper vor allem von einem sachgemäßen Betrieb ab. — Die chemische Abwässerreinigung ist durch das biologische Verf. und die bessere Ausbildung der mechanischen Verff. in neuerer Zeit zurückgedrängt; doch ist in manchen Fällen, namentlich, wenn gewerbliches Abwasser in Frage kommt, die Anwendung von chemischen Fällungs- oder Bindungsmitteln für sich allein oder in Verb. mit anderen Klärverff. auch heute noch wertvoll und unter Umständen sogar unentbehrlich. — Die mechanische Abwasserklärung durch Becken, Brunnen oder Türme hat sich namentlich in Deutschland bei günstigen Vorflutverhältnissen und zweckmäßiger Durchbildung bisher bewährt. Die in neuester Zeit angewendeten Verff., den Schlamm in den Becken oder Brunnen während des Betriebes von dem durchfließenden Abwasser abzutrennen u. ausfaulen zu lassen, verdienen Beachtung.

Die Kosten der einzelnen Verff. stehen im allgemeinen annähernd im direkten Verhältnis zu der jeweils dadurch zu erreichenden Reinigungswrkg. Ein zahlenmäßiger Vergleich der Reinigungswrkg. der verschiedenen Klärsysteme ist sehr schwierig. Obige Darlegungen werden an einer Anzahl von bestehenden Anlagen näher erläutert.

Die ständige Verb. der Desinfektion mit dem Betrieb zentraler Kläranlagen empfiehlt sich nicht; sie ist auf Ausnahmefälle (Epidemien) zu beschränken. Die Vernichtung der Infektionsstoffe ist für gewöhnlich am Ort ihrer Entstehung durchzuführen, jedoch schon bei der Anlage zentraler Kläreinrichtungen ist die Möglichkeit einer etwa erforderlichen Desinfektion des Gesamtabwassers vorzubereiten. Zu diesem Zweck ist bei Becken- und Brunnenanlagen die Möglichkeit einer Hinter-

einanderschaltung vorzusehen, bei biologischen Tropfkörperanlagen sind die Nachklärbecken verwertbar zur Desinfektion zu gestalten. Wo baulich die Desinfektionsmöglichkeit nicht sichergestellt werden kann, ist Land bei der Anlage bereit zu halten, auf dem ad hoc Desinfektionsbecken hergerichtet werden können. Die Desinfektion der Rohabwässer ist unsicher und kostspielig wegen des großen Bedarfs an Chemikalien; es empfiehlt sich deshalb, die Desinfektion an den geklärten Abwässern auszuführen. Bei der Verwendung der Vorreinigungsanlagen für biologische Körper zu Desinfektionszwecken ist zu beachten, daß die Körper in ihrer Wrkg. nicht geschädigt werden.

Nur eine regelmäßige sachverständige Untersuchung der Abflüsse der Kläranlage und des Vorfluters gibt ein richtiges Bild von der Wrkg. der Anlage. Der Umfang und die Art der Unters. richtet sich nach dem jeweiligen Klärverf. Die bakteriologische Prüfung kann der Regel nach bei der Kontrolle des aus irgendeiner Kläranlage abfließenden Abwassers entbehrt werden, sie kommt jedoch in Betracht, wenn es sich um desinfiziertes Abwasser handelt; alsdann ist festzustellen, ob die Abflüsse noch Bazillen aus der Gruppe des Bacterium coli enthalten. — Für die Beurteilung der Einwirkung gereinigter Abwässer auf die Vorflut ist neben der chemischen und bakteriologischen Unters., welche die augenblicklichen zur Zeit der Prüfung bestehenden Verhältnisse erkennen lassen und unter denen besonders im fischereilichen Interesse die Best. des Sauerstoffgehaltes und der Sauerstoffzehrung wichtig ist, auch die biologische Untersuchung, namentlich des festsitzenden Materials (Schlamm, Boden, Uferbesatz), auszuführen, welche in der Fauna und Flora ein von der augenblicklichen Beschaffenheit des fließenden W. unabhängigeres Durchschnittsbild von dem Zustand des Flusses bietet. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **35**. 336—60. April. Berlin.) PROSKAUER.

H. Thiesing, *Die Abwässerbeseitigung in den modernen Kadaververnichtungs- und -verwertungsanstalten.* Vf. behandelt die Systeme PODEWILS, GROVE, VENULETH u. ELLENBERGER, OTTE & CO., FORSCHEPIEPE u. VOIGT. Es kommen in Betracht die Schlachtraumspülwässer, Leimbrühen, Kadaverdampfwässer, Leimkondenswasser und die Mischungen der vorgenannten Abwässer (Endabläufe), deren Zuss. aus den verschiedenen Betrieben mitgeteilt werden. Nach der Natur der Abwässer richtet sich auch die Wahl des Systems ihrer endgültigen Beseitigung. Dazu eignen sich in erster Linie die biologischen Verff., die Rieselei und die künstlichen biologischen Anlagen, unter letzteren wieder ist das Faulverfahren hier das zweckmäßigere. Wie man den Aufbau der Reinigungskörper (Faulräume, Füll- u. Tropfkörper) einzurichten hat, wird vom Vf. des näheren auseinandergesetzt. (Arbb. Deutschen Landwirtschafts-Ges. 139. Heft. 71—114. März. Berlin.) PROSK.

A. Stutzer, *Die Erzeugnisse aus Kadaververnichtungs- und -verwertungsanstalten.* Die Mitteilungen u. Unterss. erstrecken sich auf folgende Erzeugnisse: Tierkörpermehl ohne und mit Verarbeitung von Leimwasser hergestellt, das Fett, die Leimbrühe und die Asche von Kadavern oder von einzelnen Teilen der Tiere. Die *Tierkörpermehle* wurden auf ihre Korngröße, ihren Geruch, Gehalt an N, P_2O_5, CaO und K_2O und auf ihre Verdaulichkeit untersucht; die Berechnung ihres Geldwertes wird an der Hand mehrerer Beispiele erläutert, wobei die Verwendung des Präparates als Dünger und Futter in Betracht kommt. In analoger Weise werden die übrigen angeführten Erzeugnisse besprochen. Einen sehr umfangreichen Teil der Arbeit bilden die Ergebnisse von *Fütterungsverss.*, die mit *Tierkörpermehl* ausgeführt wurden. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß das in den neuen Apparaten durch die thermochemische Behandlung der Kadaver erhaltene Tierkörpermehl ein

brauchbares Schweinefutter, besonders für jüngere Tiere sei. Ptomaine u. Toxine werden durch die thermochemische Behandlung so sehr verändert, daß sie einen nachteiligen Einfluß auf Schweine, welche das betreffende Tierkörpermehl verzehren, nicht ausüben. Das nach der Fütterung mit dem Tierkörpermehl erhaltene Fett und Fleisch der Tiere hat keinen unangenehmen Geruch oder Geschmack. (Arbb. der Deutschen Landwirtschafts-Ges. 139. Heft. 115—44. März. Königsberg i/Pr.)
PROSKAUER.

A. Eichengrün, *Über die Verstärkung der Autanwirkung.* Vf. weist darauf hin, daß durch nicht sachgemäße Ausführung der Formaldehydentw. aus Autan die in der Literatur von einzelnen Seiten gemeldeten ungenügenden Desinfektionswrkgg. verursacht wurden. Es wurde vom Vf. festgestellt, daß eine analytische Best. des tatsächlich aus dem Autan entwickelten *Formaldehyds* unmöglich ist, weil es einerseits überhaupt nicht gelingt, die freiwerdenden Formaldehydmengen quantitativ aufzufangen und andererseits die Stärke der Formaldehydentw. von der Intensität der Rk. abhängig ist, so daß eine Formaldehydbest. bei der Entw. im Kleinen absolut keinen Aufschluß über die bei der *Großdesinfektion* tatsächlich zur Wrkg. kommenden Formaldehydmengen gibt. Die Art der Gefäße, selbst die Dicke der Gefäßwandungen führten zu ganz verschiedenen Formaldehydausbeuten, worauf ebenfalls schon PROSKAUER u. SCHNEIDER (Klin. Jahrbuch **18.** 19) hingewiesen hatten. Den von CHRISTIAN (Hygien. Rdsch. **17.** 571; C. **1907.** II. 1647) für die Formaldehydentw. erhaltenen Zahlen fehlt jede Beweiskraft, weil auch die angewandte Methode nicht den Verhältnissen der Wirklichkeit entsprach.

Breite Gefässe mit flachem Boden zur Autanentw. sind weniger günstig, wie hohe, Metallgefäße ungünstiger wie Holzgefäße mit schlechter Wärmeleitung, k. W. (von etwa 20°) wirkt besser, wie lauwarmes oder gar h. W. Die Art des Umrührens und die herbeigeführte Wärmeentw. sind dabei zwei sehr wichtige Momente. Ausschlaggebend ist auch die Menge des angewandten W., sie soll, namentlich bei Anwendung von größeren Autanmengen, höchstens 80% des Autans betragen. Um die Haltbarkeit des Autans zu sichern, ist die Verpackung desselben zweckmäßiger gestaltet worden. Die Zus. des Autans selbst ist auf Grund der vom Vf. angestellten Verss. wesentlich verstärkt und so zusammengesetzt worden, daß die Rk. nicht mehr momentan und explosionsartig auftreten kann. Schließlich hat der Preis etwas erniedrigt werden können. (Gesundh. Ing. **31.** 182—85. 21/3. Elberfeld.)
PROSKAUER.

H. Sprinkmeyer und **A. Fürstenberg**, *Über Ziegenbutter.* II. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14.** 388; C. **1907.** II. 1543.) Die vorliegenden Unterss. bestätigen die früher gewonnenen Ergebnisse. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15.** 412—14. 1/4. Goch. Staatl. chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischbeschau.)
RÜHLE.

W. Van Rijn, *Zinkhaltiges Ricinusöl.* Wie früher für Sesamöl (S. 547), so hat Vf. jetzt auch für Ricinusöl eine deutliche Lösungsfähigkeit gegenüber *Zink* nachweisen können und warnt dringend vor dem Aufbewahren auch dieses Öles in Metallgefäßen. (Pharmaceutisch Weekblad **45.** 346—47. 28/3. [19/2.] Rotterdam.)
LEIMBACH.

W. Van Rijn, *Über die Einwirkung einiger fein verteilter Metalle auf Olivenöl.* Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten (S. 547. 606 und voranstehendes Referat) wurde der Einfluß von Olivenöl auf Metalle untersucht. 25 g Öl wurden mit 5 g Metallpulver während 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, das abfiltrierte Öl aber wurde auf das Abnehmen seiner SZ. geprüft und sein Verbrennungsrückstand auf Metallgehalt. Aluminium, Nickel und Zinn wurden danach von Olivenöl nicht

aufgelöst, wohl aber Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kupfer und Blei. Die SZ. 3,24 des Öles nahm ab, so daß sie betrug mit Mg 0,8, Zn 0,9, Mn 3,0, Fe 2,3, Cu 1,8, Pb 2,1. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 347—48. 28/3. [19/2.] Rotterdam.) LEIMBACH.

A. Schoonjans, *Bemerkung über eine Eigelbkonserve.* Vf. konnte in einem Eigelb 2,21% Borsäure nachweisen, die als Konservierungsmittel zugesetzt worden war, und macht auf die Gefahren dieses Zusatzes aufmerksam. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 119—22. März. Gent. Inst. d'Hygiène et de Bactériologie de l'Univ.) LEIMBACH.

A. Brüning, *Zur Beurteilung des konservierten Eigelbs.* „Sterilisiertes" chinesisches Eigelb, das außer 8,8% NaCl keine Erhaltungsmittel, wie Borsäure, enthielt, war mit Schimmelpilzsporen u. Mycelfragmenten völlig durchsetzt. Da die Dauerformen der Schimmelpilze u. mancher Bakterien Temperaturen über 100° ertragen, so sollte konserviertes Eigelb nur zur Herst. solcher Nahrungsmittel verwendet werden dürfen, die hierbei auf wenigstens 120° erwärmt werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 414—15. 1/4. Düsseldorf.) RÜHLE.

Wilhelm Plahl, *Zu J. Halmis Arbeit „Über ungarische Fruchtsäfte".* (S. 1081 u. 1483.) Vf. stellt die von HALMI gemachte Bemerkung, daß die bei den Vacciniaceen beobachtete Rk. (Blaufärbung) nach PLAHL durch Spuren des natürlichen Farbstoffes oder Spuren eines anderen Stoffes verursacht werde, dahin richtig, daß er in seiner Arbeit über diese Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 1; C. **1907**. I. 837; vgl. auch S. 1482) als Ursache hierfür nicht Spuren des Heidelbeerfarbstoffes, sondern einen besonderen, durch HCl spaltbaren Bestandteil, der sich mit Ausnahme des Holzkörpers und der Wurzel in der ganzen Pflanze findet, angesprochen habe. Mit *Holunderbeeren* hat Vf., entgegen HALMI, die Rk. nicht erhalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 416—17. 1/4. Prag.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

R. von den Velden, *Zur Jodverteilung unter pathologischen Verhältnissen.* Die Unters. eines Falles von Carcinom auf die Jodverteilung zeigte, daß carcinomatöses Gewebe (nach subcutaner Einführung von Na in den Organismus) nennenswerte Mengen Jod speicherte, während das entsprechende normale Gewebe kein Jod enthielt. (Biochem. Ztschr. **9**. 54—57. 17/3. [31/1.] Marburg a. L. Med. Klinik der Univ.) RONA.

A. Landau und **M. Halpern**, *Beitrag zur Chemie der Cerebrospinalflüssigkeit.* Das spez. Gew. der Cerebrospinalflüssigkeit, die bei verschiedenen Krankheitsfällen gewonnen wurde, schwankte zwischen 1005 und 1009, der Chlorgehalt zwischen 0,5148 und 0,6786%, der Gehalt an Gesamt-N zwischen 0,028 und 0,0896%. (Biochem. Ztschr. **9**. 72—75. 17/3. [7/2.] Warschau. Innere Abteilung des Krankenh. Kindlein Jesu.) RONA.

Julius Donath, *Bemerkungen zum Aufsatz des Herrn A. ten Doesschate: „Über das Vorkommen von Milchsäure bei der Eklampsie".* Das Ergebnis der erwähnten Arbeit (vgl. S. 758) steht in vollkommener Übereinstimmung mit den bereits früher veröffentlichten Resultaten des Vfs. (Vgl. „Die angebliche ursächliche Bedeutung der Fleischmilchsäure bei Eklampsie der Schwangeren." Berl. klin. Wchschr. **1907**. Nr. 9.) (Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 550. 17/2. [17/1.] Budapest.) RONA.

H. Sachs u. K. Altmann, *Über den Einfluß der Reaktion auf das Zustandekommen der Wassermannschen Komplementbindung bei Syphilis.* Die Versuchsanordnung war derart, daß absteigende Mengen n-Natronlauge mit je 0,1 ccm Syphilitikerserum, gleichen Mengen alkoh., aus syphilitischer Leber bereiteten Extraktes und je 0,1 ccm Meerschweinchenserum (Gesamtvol. 2,5 ccm) $1^1/_4$ Stunde bei 37° digeriert wurden, sodann erfolgte Zusatz von 1 ccm 5% Hammelblut und 0,5 ccm einer geeigneten Amboceptorverdünnung. Bisher gelangten 10 Syphilitikersera, die eine völlige Komplementbindung im Verein mit alkoh. Leberextrakt verursachten, zur Unters. In allen Fällen gelang es, durch einen Gehalt der Gesamtgemische an $^1/_{800}$—$^1/_{3200}$ n-Natronlauge die positive Rk. aufzuheben, resp. bei sehr stark wirkenden Seris erheblich abzuschwächen. NaOH in den angegebenen Verdünnungen wirkt unter den gewählten Bedingungen an und für sich nicht hämolytisch. Von 11 syphilitischen Seris ferner, welche negativ reagierten, wurden 7 durch einen Gehalt der Gesamtgemische an $^1/_{1000}$—$^1/_{2000}$ n-HCl derart alteriert, daß die Hämolyse ganz oder teilweise aufgehoben wurde. Vff. suchen vornehmlich diese besondere Beschaffenheit der syphilitischen Sera in dem Momente, für dessen Rk. mit den Lipoiden die verminderte Alkalität eine notwendige Bedingung ist, und nicht darin, daß sich diese Sera von den übrigen nur durch eine verminderte Alkalescenz unterscheiden. (Berl. klin. Wchschr. **45.** 609—10. 6/4. Frankfurt a/M. Inst. f. experim. Therap.) PROSKAUER.

V. Diamare, *Vergleichende anatomisch-physiologische Studien über den Pankreasdiabetes.* 3. Mitteilung (cf. Zentralblatt f. Physiol. **19.** 545; **20.** 617—20; **C. 1905.** II. 1736; **1907.** I. 359). Durch erneute Verss. wird bestätigt, daß nach totaler Pankreasexstirpation bei Torpedo und Scyllium Hyperglykämie auftritt. Während bei Torpedo diese Hyperglykämie von einer Glucosurie begleitet ist, läßt sich bei Scyllium weder in der Niere, noch im Harn Zucker nachweisen. (Zentralblatt f. Physiol. **21.** 863—69. 21/3. [4/3.] Siena. Kgl. Univ.) ABDERHALDEN.

Pharmazeutische Chemie.

Ad. Gillot, *Pharmazie.* Jahresbericht über die Fortschritte. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11.** 41—53. 9/2. 69—75. 23/2.) BLOCH.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1907 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten, einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel.* Die einzelnen Mittel sind zunächt nach ihrer angeblichen therapeutischen Wrkg. gruppiert und dann in alphabetischer Reihenfolge anfgeführt worden. Im vorliegenden Referat werden nur die im C. a. a. O. noch nicht erwähnten Mittel wiedergegeben. — Von *Asthmamitteln* werden genannt: Asthmamittel Hairs, besteht aus einer 5,6%ig. KJ-Lösung und einigen indifferenten Stoffen, Asthmapulver SCHIFFMANNS, enthält als Hauptbestandteil KNO_3 und Stramoniumblätter (auch als Asthmador bezeichnet), Asthmapulver Zematone, ist ein Gemisch aus verschiedenen Solaneen mit KNO_3, Asthmamittel TUCKERS, besteht aus 1 g Atropinsulfat, 4 g $NaNO_2$, 0,52 g Pflanzenextrakt (Coca, Belladonna?) u. W. ad 100 g, Asthma-Inhalationsmittel nach EINHORN, ein billiges Ersatzmittel des vorhergehenden, besteht aus 1,028% Cocainnitrit, 0,581% Atropinnitrit, 32,16% Glycerin und 66,23% W. — *Antiphlogistine* ist fein pulverisiertes, bei sehr hoher Temperatur getrocknetes Aluminium-Magnesiumsilicat, dem 50% Glycerin, etwas Bor- und Salicylsäure, Jod u. äth. Öle zugesetzt worden sind; soll zur Hyperämiebehandlung dienen. — *Bactoform* ist ein Formaldehyd-

präparat aus neutraler Natronseife und KW-stoffen. — *Bio-Malz* ist ein flüssiges, Calciumphosphat enthaltendes Malzextrakt.

Cacaol ist nach KOCHS ein Gemisch von Kakao mit etwa 2,5% NaCl, 15—17% Zucker und 20—25% Hafermehl. — *Callaquol* ist eine aus Oxytricarballylsäureester und Thymianöl bestehende Fl., die äußerlich zur Hervorrufung einer künstlichen Hyperämie etc. angewandt wird. — *Capsulae geloduralae* Dr. RUMPEL sind durch Formaldehyd gehärtete Gelatinekapseln, mittels welcher die in ihnen enthaltenen Arzneimittel den Magen unverändert passieren und unversehrt in den Darm gelangen. — *Caricin* ist ein abführender Feigensaft mit 20% Sennesblätterextrakt u. 5% Pomeranzenelixir. — *Castoreumbromid* (WEIGERT) besteht aus je 10 g KBr und NaBr, 5 g NH_4Br, 15 g Baldrianextrakt, 7,5 g Castoreumauszug und 30 g Brausepulver. — *Deleol* heißt ein aus Methylenblau, Extract. Equiseti siccum u. Extract. graminis bestehendes Gonorrhoe-Prophylakticum. — *Energin* ist eine mit Hilfe von Schokoladenmasse in feste Form gebrachte calcium-phosphorhaltige Lebertranemulsion. — *Feigol* ist ein flüssiges Abführmittel aus Faulbaumrinden- u. Feigenextrakt, Sir. sennae comp. etc. — *Goldkorn* ist ein Nähr- und Kräftigungsmittel aus Halmfrüchten. — *Guathymin* ist eine Fl. aus Kal. sulfoguajacolicum u. Sir. thymi comp. — *Hydrargyrum praecipitatum pultiforme* ist eine breiartige Form der Präzipitatsalbe. — *Litonbrot* ist ein Gebäck aus Weizenkleber u. Roggenkeimlingen, welche durch Behandlung mit Malzinfus u. Auswaschen von dem größten Teil der Kohlehydrate befreit worden sind. — *Maltyl* ist ein trockenes Malzpräparat — *Manka*-Kapseln enthalten ostindisches Sandelholzöl, Extr. Bucco aeth. u. Arbutin. — *Miroplast* ist ein neues, ohne Erwärmen und Anfeuchten klebendes Kautschukpflaster. — *Mixtura Strzyzowski* enthält u. a. NaBr, Chinin und pyrophosphorsaures Fe. — *Neuropin*, ein von SCIALLERO dargestelltes opotherapeutisches Präparat, ist ein Extrakt des Nervengewebes. — *Noridal*-Suppositorien enthalten $CaCl_2$, CaJ_2, Paranephrin und Perubalsam. — *Pepsorthin* ist ein aus Papain, MgO_2 und Benzonaphthol bestehendes Präparat. — *Rhinitin*, ein zur Behandlung des Heuschnupfens empfohlenes Mittel, enthält ein Nebennierenpräparat. — *Stomagen*, ein Verdauungs- und Magenmittel, besteht aus Papayotin, Pepsin, Wismutsubnitrat, Citronensäure, Ingwer, Condurango- und Angosturarinde. — *Sulfidal* ist eine neue Bezeichnung für Sulfoid. — *Uropural*-Tabletten enthalten 0,25 g Extr. Uvae Ursi sicc. u. außerdem entweder 0,25 g Milchzucker, Salol, Hexamethylentetramin oder Aspirin. — *Vesol*-Pastillen enthalten angeblich die wirksamen Bestandteile von Phytolacca decandra und Fucus vesicolosus. — *Vinco* besteht aus zerschnittenen Folliculi Sennae. — *Visnervin*-Pastillen bestehen nach ZERNIK u. KUHN aus einer aus Getreidemehl, Zucker, Vanille und Eiweißstoffen zusammengesetzten M. (Chem.-Ztg. **32**. 309—11. 25/3. 330—31. 28/3. 346. 1/4. 366—67. 8/4. Lausanne.) DÜSTERBEHN.

Oreste Carrasco, *Über ein basisches Wismuttrijodphenylat. 2,4,6-Trijodphenol* läßt sich am besten herstellen, indem man unter Umschütteln das in KJ-Lsg. gelöste J allmählich zu einer Lsg. von Phenol in KOH gibt. Temperatur und Konzentration haben dabei keinen Einfluß. Das Trijodphenol wird dann durch Säure (CO_2, SO_2, verd. H_2SO_4) abgeschieden, mit W. gewaschen, mit SO_2 entfärbt, bei 40—50° getrocknet und aus Bzl. umkrystallisiert, F. 156—157°. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Identität dieses Trijodphenols mit demjenigen LANTEMANNS wurde durch Herst. der von BRENANS (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 160; **134**. 357; C. **1902**. I. 638) beschriebenen Derivate erwiesen. — Aus dem Trijodphenol stellt Vf. eine dem Xeroform analoge J-Verb. her, indem er unter Schütteln eine alkal. Lsg. davon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer nahezu äquimolekularen Menge von Wismutnitrat, gelöst in 45%ig. wss. Glycerin, versetzt, die alkal. Rk. darf dabei nicht verschwinden. Es scheidet sich ein gelbes, amorphes, schweres Pulver

ab. Die Resultate der Analyse dieses durch Dekantieren mit W. gewaschenen u. bei 35° getrockneten Nd. entsprachen dem *Monohydrat des Wismutoxytrijodphenylats*, $C_6H_2J_3 \cdot O \cdot Bi(OH)_2$. Wird aber dieser Nd. im Wasserbade bei 80—90° dekantiert, so entfärbt er sich und bläht sich auf, u. die Resultate seiner Analyse entsprachen nun dem *Anhydrid des Wismutoxytrijodphenylats*, $C_6H_2J_3 \cdot O \cdot BiO$. Diesen Stoff bringt die Firma C. Erba als *Neoform* in den Handel, er ist ein gelbes, schwach riechendes, gegen Licht u. Feuchtigkeit beständiges Pulver, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und wird beim Reiben elektrisch. Er schmilzt nicht, zersetzt sich bei ca. 170°. Beim Kochen mit W., besonders mit alkal., tritt Hydrolyse ein, HNO_3 zers. den Stoff in der Wärme unter J-Entw. und B. von Pikrinsäure u. Wismutnitrat. — Anwendung findet das Neoform bei tuberkulösen Wunden. (Boll. Chim. Farm. **47**. 109—11. Febr. Dergano (Mailand). Lab. d. Firma C. Erba.) Heiduschka.

Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Theolactin*. Das Theolactin (C. **1907**. I. 581) wird durch Einw. von Theobrominnatrium auf die äquimolekulare Menge Natriumlactat erhalten. Weißes, geruchloses, bitter und etwas laugenhaft schmeckendes, hygroskopisches Pulver von der Zus. $C_7H_7O_3N_4Na \cdot CH_3 \cdot CHOH \cdot COONa$, sll. in W. Der Theobromingehalt beträgt ca. 57%. Die wss. Lsg. reagiert alkal. und trübt sich durch die CO_2 der Luft. Die Identitätsrkk. bestehen in dem Nachweis des Theobromins durch die Murexidprobe mit Chlorwasser und NH_3 und der Milchsäure durch die Aldehydprobe mit $KMnO_4$. (Pharmaz. Ztg. **53**. 231. 18/3.) Düsterbehn.

R. Lüders, *Nochmals das Pyrenol*. Vf. erklärt, daß die sich in seinem Buche Lüders-Thom findenden Angaben über das Pyrenol nicht von Horowitz direkt, sondern aus der Literatur stammen, daß er auf Grund derselben davon überzeugt war, daß im Pyrenol nur eine mechanische Vereinigung vorlag und daß er dem Vers. des Fabrikanten. eine Formel zu konstruieren, durch die Worte: „Die angegebene Formel ist hypothetisch" habe entgegentreten wollen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 230—31. 18/3.) Düsterbehn.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. J. Sollas, *Über die innere Struktur der Krystalle*. Teil VI. *Die polymorphen Titanoxydmineralien und die isomorphen Körper*. Unter der Annahme konstanter Dimensionen der Atome entwickelt Vf. den Symmetriegesetzen gemäß deren Aufbau zu den drei polymorphen Titanoxydmineralien Anatas, Rutil und Brookit. Diese hypothetischen Krystallgebäude führen zu ähnlichen Volumen- u. Parameterverhältnissen, wie sie an den natürlichen Mineralien beobachtet werden und stehen mit letzteren auch in bezug auf die thermischen und optischen Eigenschaften in Übereinstimmung. Auch für den isomorphen Zinnstein führt die Unters. zu ähnlich übereinstimmenden Resultaten. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 267—80. 6/4. Oxford.) Etzold.

Alexander Charles Cumming, *Malacone, ein Silicat des Zirkoniums*. Die analytische Unters. des Minerals ergab Werte, denen die Formel ZrO_2, SiO_2 entspricht; das abweichende Resultat von Kitchin u. Winterson (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1568; C. **1907**. I. 291) ist wohl auf die bei der großen Beständigkeit des Zirkoniumsilicats leicht unvollständig bleibende Zers. durch HF zurückzuführen. Nach Entfernung der Kieselsäure wurde der Rückstand mit konz. HCl und etwas HNO_3 eine Stunde lang ausgekocht, wobei fast reine Zirkonerde zurückblieb, deren

Identität durch Fraktionierung eines Gemisches mit Holzkohle in einem mit CCl_4 gesättigten Cl-Strome und Best. des Verhältnisses Oxyd : Sulfat an den einzelnen Fraktionen nachgewiesen wurde. Uran konnte nicht nachgewiesen werden; nur geringe Mengen Fe und — in der ersten Fraktion — etwas Titan waren vorhanden. Im Gegensatz zu KITCHIN u. WINTERSON erwies sich die Zirkonerde als inaktiv; die aktive Substanz war durch die S. gel. worden und konnte durch Zeitmessungen als *Radium* erkannt werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 28. 14/2.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 350—55. London. Univ. u. BIRKBECK College.) FRANZ

Ernst Sommerfeldt, *Fluorhaltiger Zement in Sandsteinen.* Zu der Beobachtung MÜGGES (S. 885), daß Flußspat als Zement eines Sandsteines auftritt, teilt Vf. mit, daß BERTINA (Schierstein a. Rh.) das Patent Nr. 71298 auf Herst. von Kunststeinen genommen hat, in denen Fluorsalze oder wss. Flußsäure sich mit Ätzkalk zu Flußspat zu verbinden und zementierend zu wirken scheint (Rezept: 90 Sand, 1 Fluorverbb., 5 Ätzkalk, 4 Glaspulver. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 161—62. 15/3.) HAZARD.

Jacques de Lapparent, *Über zwei Entwicklungstypen des Albits im Mikrogranitmassiv von Genis (Corrèze).* Im Zentrum des Massivs bildet der Albit nie isolierte Krystalle, sondern durchdringt oder umhüllt stets den Kalifeldspat, zehrt denselben auch unter Konservierung der Form völlig auf, so daß eine Pseudomorphosenbildung vorliegt. Nach den Rändern des Massivs hin erscheinen freie Albite. Vf. hält mit ROOZEBOOM das Gleichgewicht im Magma nach Abscheidung des Kalifeldspates für gestört, wo die Abkühlung hinreichend langsam ist, kann das Natrium zum bereits fertigen Feldspat gehen und Substitutionsalbit bilden, bei rascher Abkühlung hingegen ist die Albitisation unmöglich, es entstehen da freie Albite. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1429—30. [30/12.* 1907].) HAZARD.

Jacques de Lapparent, *Über die Pseudomorphosen der Mikrokline in den Mikrograniten des Meusetales (Ardennen).* Manche der Mikrogranite enthalten Einsprenglinge von Albit und von Quarz in einer körnigen sphärolithischen oder mikropegmatitischen Grundmasse von denselben Gemengteilen nebst Biotit. Andere Varietäten enthalten auch Mikroklineinsprenglinge, in der Grundmasse aber mehr oder weniger reichlichen Muscovit. Die mikroskopische Unters. lehrt, daß alle diese Mikrogranite Mikroklineinsprenglinge enthalten haben, die jetzt teilweise eine Albitisation (siehe vorstehendes Ref.) erkennen lassen (Substitutionsalbit). Neben Fällen, in denen der Substitutionsalbit allein auftritt, gibt es solche mit zurücktretender Albitisation, in denen der Mikroklin sich in Muscovit oder auch in Biotit umgewandelt hat. Auf Grund zahlreicher Analysen unterscheidet Vf. folgende Typen: 1. normaler Typus, 3,4% Kalium, 4,1% Natrium. Die Mikrokline haben oft Säume von Albit oder Biotit, die Grundmasse besteht aus Biotit, Albit und Quarz. — 2. Das Kalium sinkt bis zu 0,3, das Natrium steigt bis zu 6,8%. Die Mikrokline sind vollständig in Albit umgewandelt, die Grundmasse ist dieselbe wie bei 1. — 3. Das Kalium steigt bis zu 5,4, das Natrium sinkt bis zu 3%, die Albitisation ist schwach, die Grundmasse enthält viel Muscovit. Aus Typus 2 ist ersichtlich, daß das Kalium lokal wandert und anderwärts zur B. von Muscovit verwendet wird (Typus 3). Die Albitisation ist entweder vollständig oder hat in einem Zeitpunkt aufgehört, ist jedenfalls stets nachweisbar. Alle Erwägungen führen zu der Annahme, daß sich im Magma, wenn es an seinen Verfestigungsort gelangt, ein Kalium- und ein Natriumpol bildet und daß dies sich in erster Linie in der Ggw. oder Abwesenheit der Mikrokline kundgibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 588—90. [16/3.*].) HAZARD.

H. Stremme, *Bituminierung.* Vf. hat durch SPÄTE (Inaug.-Dissertation, Berlin **1907**) in dem von POTONIÉ (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 180; C. **1907**. II. 555) angegebenen Sinne den Bituminierungsprozeß analytisch verfolgen lassen. Nach der Analysenreihe, welche recente Gesteine bis zu solchen des Carbons umfaßt, stellt sich die Bituminierung als in der organischen Substanz der Sapropelgesteine vor sich gehender Prozeß dar, durch den C angereichert, O vermindert wird, während H unverändert bleibt. Den Vergleich der Bituminierung mit der Inkohlung durch Zahlen und Kurven siehe im Original. (Monatsberichte Dtsch. Geolog. Ges. **59**. 153—64. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

W. Spring, *Weitere Mitteilung über den Ursprung der grünen Nuancen der natürlichen Wässer.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **20**. 101; Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1905**. 300; C. **1905**. II. 1046.) Der Vf. stellt einige Irrtümer von F. E. BOURCART (Les lacs alpins suisses, Genève, chez GEORG & Co. 1906) richtig, welcher als einzige Ursache der grünen Nuancen die Ggw. von gelben oder braunen, gefärbten Substanzen, besonders Huminsubstanzen, annimmt, und prüft dann die Schlußfolgerungen von v. AUFSESS (München), daß eine einfache Beziehung zwischen dem Grade der Trübung eines W. und seiner Farbe nicht zu konstatieren sei. Seine Resultate faßt er so zusammen: Die grünen Nuancen des W. können entstehen infolge der Brechung des Lichtes an Teilchen, die im W. suspendiert sind, und zwar ohne das Vorhandensein jedes färbenden Materials, ob mineralisch oder organisch. Es ist übertrieben, den Ursprung der grünen Nuancen des W. ausschließlich der Ggw. von Huminsubstanzen oder von Ferriverbb. oder von Calciumsalzen zuzuschreiben. Es besteht nicht notwendig eine einfache Beziehung zwischen der Färbung, die von der Brechung herrührt, und der mehr oder minder großen Durchsichtigkeit der Wässer. Gemäß der physikalischen Natur der Trübung verschwindet die Opazität einer Fl. allmählich, ohne daß die von der Brechung herrührenden Farben erscheinen, vielmehr durchläuft die *Durchsichtigkeit* bei ihrem Erscheinen die Leiter der Töne mit großer Wellenlänge. Dabei existieren alle möglichen Zwischenzustände. Man darf deshalb den relativen Mangel an Durchsichtigkeit von gewissen blauen natürlichen Wässern nicht gegen die physikalische Theorie der grünen Nuancen ausspielen. Bei den natürlichen grünen Wässern zeigt sich genau, was der Vers. im Laboratorium lehrt.

Der Vf. gründet seine Resultate auf folgende Verss., welche er wieder in 6 m langen Röhren und einer mit reinem, blauem W. gefüllten Vergleichsröhre anstellte. Er erzeugte *ultrafeine Kieselsäure* durch Calcination von gefällter SiO_2, Zerreibung der größeren Teilchen und Auslese derjenigen Teilchen, welche etwa einen halben Tag brauchten, um in W. von einer Höhe von 2 cm zu fallen. Die Trübung des mit solcher SO_2 beschickten W. war unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht bemerkbar, war aber genügend, um den Durchgang von Licht vollständig zu verhindern. Die Röhre schien eine schwarze Fl. zu enthalten. Als sich die suspendierte Kieselsäure allmählich absetzte, und das Licht durchdrang, waren die ersten Strahlen weder braun, noch gelb, noch meergrün, sondern hatten von Anfang an die blaue Farbe des reinen W., mit dem einzigen Unterschied, daß die Intensität des Lichtes stark vermindert war, so daß also die braunen, durch Brechung hervorgebrachten Töne sich nicht bei jeder Trübung und nicht bei der kleinsten Feinheit bildeten, und die blaue Farbe des W. sich auch bei Trübung und beim Fehlen der Durchsichtigkeit erhält. Mischte der Vf. eine alkoh. Lsg. von *Mastix* mit W. (etwa 3 Zentigramm Mastix auf 1 l W.), so erschien die Fl. opak. Bei allmählicher Verdünnung dieser Fl. mit W. schienen die ersten durchgehenden Lichtstrahlen sehr dunkelbraun, wurden dann heller und heller, erreichten aber in keinem Falle die reine grüne Nuance verschiedener Seen, nur ein Bläulichgrün oder Grünblau. Das

gleiche Resultat zeigte sich beim Eingießen der Mastixlsg. in das W. selbst. SiO_2 und Mastixlsg. verhalten sich also nicht ganz gleich, möglicherweise enthält die Mastix-Trübe Teilchen von zwei verschiedenen Größenordnungen, die angewandte Kieselsäure enthält nur solche von einer Größenordnung. — *Kolloidale Aluminiumhydroxydlsg.* wurde dargestellt durch Lösen des absolut ferrifreien Hydroxyds in reinem $AlCl_3$ und Dialyse dieser Lsg. bis zum fast vollständigen Verschwinden der Cl-Rk. (*Reines, Fe-freies Aluminiumchlorid* wurde dargestellt durch Behandeln einer schon reinen, konz. $AlCl_3$-Lsg. mit einem HCl-Strom, $AlCl_3$ fällt aus, $FeCl_3$ ist in HCl l.) Ebenso wurde reine *kolloidale Kieselsäure* dargestellt durch 2 Monate langes Dialysieren einer Lsg. von Natriumsilicat, die mit HCl versetzt war. Beide kolloidale Lsgg. wurden filtriert und waren dann absolut klar, die $Al(OH)_3$-Lsg. enthielt 1,37 g, die SiO_2-Lsg. 0,72 g pro l. Im 6 m-Rohr zeigten beide Lsgg. dunkelbraune, ein wenig rötliche Farbe, das Spektrum zeigte vollständige Absorption der kurzen Wellen. Wurden die beiden Fll. mit optisch reinem W. verd., so zeigten sich mit fortschreitender Verdünnung eindeutig gelbliche, gelbgrüne, grüne, bläulichgrüne und endlich blaue Nuancen, und das Spektrum dehnte sich gegen die Region der kurzen Wellen mehr und mehr aus. Bei diesen beiden Fll. ist also eine einfache Beziehung zwischen der Durchsichtigkeit und den grünen und blauen Farben konstatiert. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 217—27. 15/3. [Februar.] Inst. de Chimie, Liège.) BLOCH.

Analytische Chemie.

Camille Matignon, *Über das Trocknen der Gase und die Verwendung von fein verteiltem Natrium.* Metallisches Na läßt sich durch Zusammenreiben mit indifferenten Salzen, am besten mit frisch geschmolzenem NaCl, in ein graues Pulver verwandeln, welches sich unter anderem ganz vorzüglich zum Trocknen von Gasen, z. B. von Ammoniak, eignet, vorausgesetzt, daß die Ggw. einer geringen Menge H nichts schadet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 353—55. 20/3.) DÜSTERBEHN.

H. Noll, *Beitrag zur Bestimmung der Härte, sowie der freien, halbgebundenen und gebundenen Kohlensäure in Wässern.* Nach der Methode von LUNGE (Chem.-techn. Unters.-Methode 1. 839) wird zwecks Feststellung der Alkalität in der Weise verfahren, daß man die gebundene CO_2 in der Kälte bestimmt, dann das W. auskocht und im Filtrat, nachdem es auf das ursprüngliche Vol. aufgefüllt ist, nochmals die Alkalität bestimmt. Diese zeigt dann die restierenden Alkalicarbonate an. Nach diesem Verf. findet man die letzteren zu hoch, da $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ in CO_2-freiem W. etwas l. sind. Durch diesen Fehler wird die Alkalität, resp. temporäre Härte zu niedrig, die permentane Härte (Differenz der temporären und gesamten Härte) zu hoch befunden. An dem gleichen Fehler leiden auch die übrigen Methoden. Ein anderer nicht zu unterschätzender Fehler ist der, daß dem Ferrodicarbonat keine weitere Beachtung geschenkt wird. Vf. erläutert nun, daß nach der jeweiligen Auswahl der Methode verschiedene Werte für die hier in Rede stehenden Bestandteile gefunden werden müssen, und zeigt ferner, daß auch die PETTENKOFERsche Methode zur Best. der freien und halbgebundenen CO_2, selbst in den Modifikationen von LUNGE, TRILLICH oder SEILER, mitunter Fehlerquellen in sich faßt, weil auch hier den Eisenverbb. keine Bedeutung zugemessen wurde, obwohl sich diese ebenso bei dem Verf. verhalten, wie die Magnesiumverbb. Es ist deshalb bei den eisenhaltigen Wässern unbedingt eine Korrektur erforderlich, u. zwar muß für 1 mg Fe 0,8 mg CO_2 in Abzug gebracht werden.

Vf. empfiehlt für die Wasseranalyse, einheitlich vorzugehen und die bewähr-

testen Verff. zur Anwendung zu bringen; ein Wechsel sollte nur dann zulässig sein, wenn für das eine oder andere Verf. ein besserer Ersatz geschaffen wäre. Das Abweichen von den üblichen Verss. müßte bei den Analysenbefunden angeführt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 640—41. 3/4. [8/2.] Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) PROSKAUER.

Paul Mayer, *Zur Bleichtechnik.* Als Bleichmittel gegenüber natürlichen Pigmenten und osmierten Geweben hat sich ein neuerdings in den Handel gebrachtes Wasserstoffperoxyd mit 30 Gewichtsprozenten O_2 nicht sonderlich bewährt. Das Verf. ALFIERIS, mit Lsgg. von $KMnO_4$ (1 : 2000) und Oxalsäure (1 : 300) zu bleichen, ist empfehlenswert; man darf aber die Oxalsäure nicht länger als nötig einwirken lassen. Chlorwasser ist ein bequemes und einfaches Bleichmittel, besonders für Paraffinschnitte, die auf dem Objektträger mit warmem W. aufgeklebt wurden, bei schwierigen Objekten aber, wie dem schwarzen Pigment im Chitin der Insekten, bleibt es hinter dem Gemisch von HCl und Kaliumchlorat zurück. Es empfiehlt sich, das Bleichen vor der Entfernung des Paraffins vorzunehmen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **24**. 353—56. 19/3. 1908. [Nov. 1907.] Neapel.) LEIMBACH.

J. F. Gudernatsch, *Zur Technik der Wasseraufklebung von Paraffinschnitten.* Die Beobachtungen des Vfs. bestätigen, daß beim Aufkleben der Paraffinstücke mit W. nicht nur physikalische, sondern auch chemische Vorgänge eine Rolle spielen, daß kleinste Spuren Glas gelöst werden, um dann wieder auszukrystallisieren. Destilliertes W. klebt weniger gut als Leitungswasser, und die Leitungswässer verschiedener Städte wie Prag, Czernowitz, New-York zeigen Verschiedenheiten. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **24**. 357—60. 19/3. [20/1.] New-York City. CORNELL Univ. Medical College. Dep. of Pathology.) LEIMBACH.

A. Ronchèse, *Bestimmung des Ammoniaks im Wasser.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 362—66. 20/3. — C. **1908**. I. 1423.) DÜSTERBEHN.

Hermann Grossmann, *Zum Nachweis des Nickels in Erzen und in Nickelstahl.* Vf. kritisiert zunächst das Verf. von POZZI-ESCOT (S. 673; vgl. auch S. 890 u. 1089), welches er für die quantitative Unters. der neukaledonischen Nickelerze kaum für geeignet hält. Sodann beschreibt Vf. die Methode, welche ihn bei der qualitativen Analyse von Nickelerzen und Nickelstahl, auch bei Ggw. von großen Mengen Fe, Co u. Mn, stets zum Ziele führte. Die von den Metallen der H_2S-Gruppe befreite Lsg., welche durch Eindampfen auf ein kleines Volumen konzentriert u. von etwa vorhandenen allzu großen Mengen von Mineralsäuren befreit worden ist, wird mit Seignettesalz (auf 1 g Mineral oder Legierung mindestens 4 g Salz) versetzt. Hierauf gibt man NH_3 hinzu, so daß die Lsg. stark danach riecht, fügt etwa 1 g Dicyandiamidinsulfat (käuflich, z. B. bei KAHLBAUM) hinzu und versetzt die Lsg. schließlich mit Kalilauge. Dann scheidet sich das Ni stets sofort, oder, falls nur sehr geringe Mengen vorhanden, nach kurzer Zeit in Form der schön krystallisierten gelben Dicyandiamidinverb. ab. Sind größere Mengen Mn vorhanden, so gibt man zu der Lsg. zweckmäßig noch etwas Hydrazinsulfat, welches die Oxydation der Tartratlsg. und die Ausscheidung von höheren Manganoxyden verhindert. — Über die quantitative direkte Best. des Ni in Mineralien und Legierungen soll später im Zusammenhang berichtet werden. (Chem.-Ztg. **32**. 315—16. 25/3.) DÜSTERB.

Hugo Mastbaum, *Zur Bestimmung der Verseifungszahl.* An Stelle der von SIEGFELD (S. 674) vorgeschlagenen Art der Herst. alkoh. KOH empfiehlt Vf., ganz allgemein 30 g KOH in 20—25 ccm W. zu lösen, mit über NaOH oder KOH destilliertem A. von 95 oder 96% zu 1 l aufzufüllen und nach mehrtägigem Stehen

die klare, farblose Lsg. vom Nd. abzugießen. Um die spätere Braunfärbung zu vermeiden, genügt eine einmalige Dest. des alkal. gemachten A., wenn die fertige Lsg. in farblosen Flaschen ohne Ausschluß des Lichtes aufbewahrt wird (vgl. auch SCHOLL, S. 1648). (Chem.-Ztg. **32.** 378—79. 11/4. Lissabon.) RÜHLE.

Tôsaku Kinoshita, *Vergleichende Untersuchungen einiger Zuckerbestimmungsmethoden, welche auf dem Reduktionsvermögen des Traubenzuckers beruhen.* Vf. verglich die Methoden von ALLIHN, KNAPP u. von PAVY-KUMAGAWA-SUTO u. fand, daß bei allen drei für den Traubenzucker 0,2% die richtigste Konzentration ist. Der mittlere Fehler der Best. bei der KNAPPschen Methode beträgt 1,73%, bei der ALLIHNschen 0,04%, bei der von PAVY-KUMAGAWA-SUTO 0,02%. Namentlich bei Zuckerbest. im Harn ist das Verf. von PAVY-KUMAGAWA-SUTO von großem Vorteil gegenüber den anderen Methoden. (Biochem. Ztschr. **9.** 208—30. 17/4. [6/1.] Japan. Physiolog. Inst. der med. Akademie zu Ôsaka.) RONA.

F. Schwarz, *Welchen Wert hat die Bestimmung des Aschengehaltes und die Ausführung der Leyschen Reaktion bei der Honiguntersuchung?* Die Best. des Aschengehaltes ist ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Reinheit (vgl. S. 1313) eines Honigs. Die LEYsche Rk. hält Vf. auf Grund zahlreicher Verss. in Übereinstimmung mit UTZ (Ztschr. f. angew. Ch. **20.** 993; C. **1907.** II. 359) als wertvoll für die Beurteilung. Jeder Honig, der einen Aschengehalt von weniger als 0,1% hat und sich bei der LEYschen Rk. wie Kunsthonig verhält, ist als gefälscht anzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15.** 403—12. 1/4. [Januar.] Hannover. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Elisabeth Van West, *Über die Untersuchung von Beerensaft.* Zwischen dem Extraktgehalt eines Beerensaftes u. seiner D. hat sich eine Beziehung herausgestellt, die in folgender Tabelle wiedergegeben werden kann. Die erste senkrechte Reihe bedeutet immer den Prozentgehalt des Saftes an Extrakt, die zweite Reihe seine D^{15}.

1 %	1,0047	4,5 %	1,0213	8 %	1,0385
1,5 „	1,0070	5 „	1,0237	8,5 „	1,0410
2 „	1,0094	5,5 „	1,0261	9 „	1,0435
2,5 „	1,0117	6 „	1,0286	9,5 „	1,0460
3 „	1,0141	6,5 „	1,0310	10 „	1,0486
3,5 „	1,0165	7 „	1,0335	10,5 „	1,0511.
4 „	1,0189	7,5 „	1,0360		

Eine Unters. über die Beziehung zwischen Extraktgehalt u. Brechungsvermögen führte nicht zu einem gleich befriedigenden Resultat; es stellte sich nur heraus, daß, wenn $n_D < 1,3456$, auch der Extraktgehalt unter 7,5% war. (Chemisch Weekblad **5.** 216—21. 28/3. [Febr.] Rotterdam.) LEIMBACH.

Chr. Barthel, *Verwendbarkeit der Reduktaseprobe zur Beurteilung der hygienischen Beschaffenheit der Milch.* Nach Besprechung bereits vorliegender Arbeiten über das Reduktionsvermögen der Milch, insbesondere von SMIDT (Hygien. Rdsch. **14.** 1127; C. **1905.** I. 278 u. Arch. f. Hyg. **58.** 313; C. **1906.** II. 1655) u. MÜLLER (Arch. f. Hyg. **56.** 108; C. **1906.** II. 146) erwähnt Vf., daß bei der Anstellung seiner Verss. die zu prüfende Milch auf 4 Röhrchen verteilt wurde, von denen jedes 10 ccm davon enthielt. Bei zweien wurden je 0,5 ccm SCHARDINGERS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5.** 1113; C. **1903.** I. 96) Reagens (MF-Lsg., enthaltend 5 ccm gesättigte alkoh. Lsg. von Methylenblau + 5 ccm Formalin + 190 ccm W.)

zugesetzt, bei den beiden anderen je 0,5 ccm formalinfreie Methylenblaulsg. (M-Lsg., enthaltend 5 ccm alkoholische Lsg. + 195 ccm W.). Nach dem Vermischen der Fll. wurde mit etwa 2 ccm flüssigen Paraffin überschichtet und die Röhrchen in ein Wasserbad von 40—45° gestellt und die Zeit bis zur völligen Entfärbung festgestellt. Verss. über den Einfluß der Temperatur auf das Reduktionsvermögen zeigten, daß die reduzierenden Stoffe sich hierbei wie Enzyme verhielten, also durch Wärme (z. B. durch Erhitzen der Milch auf 75° während 15, oder auf 80° während 5 Minuten) unwirksam wurden u. MF-Lsg. nicht mehr reduzierten. M-Lsg. wird dagegen immer, wenn auch langsam (12—24 Stunden) entfärbt. Wurden zu nicht erhitzter Milch bakterizide Stoffe (Chlf., Toluol) zugefügt, so wurde umgekehrt MF-Lsg. entfärbt und M-Lsg. nicht. Hieraus folgt (in Übereinstimmung mit SMIDT [l. c.]), daß die MF-Lsg. durch Emzymwrkg. (Aldehydreduktase), die M-Lsg. aber durch Bakterientätigkeit entfärbt wird. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß außer der Aldehydreduktase auch die Bakterien auf MF-Lsg. einwirken, da der Formalingehalt dieser Lsg. zu gering ist, um die Entw. der Bakterien zu hemmen. Die Annahme SMIDTs (l. c.), daß die Aldehydreduktase an die Fettkügelchen gebunden sei, konnte Vf. nicht einwandfrei bestätigen; allerdings reduzierte Rahm die MF-Lsg. in weniger als 1 Minute und M-Lsg. in 7 Stunden; die entsprechende Magermilch (0,09% Fett) reduzierte MF-Lsg. aber auch schon nach 12 Minuten u. M-Lsg. in 7 Stunden. In den Zentrifugenschlamm geht die Aldehydreduktase in nennenswerter Menge nicht über, kann also nicht wie die Peroxydase u. Katalase der Milch, die sich größtenteils darin ansammeln, an die weißen Blutkörperchen oder sonstige Zellelemente gebunden sein. Durch Einleiten von CO_2 oder Luft oder durch mechanische Bearbeitung wird das Reduktionsvermögen der Milch nicht beeinflußt. Zusatz von Säuren (Schwefelsäure, Milchsäure) hemmt die Reduktion der MF-Lsg., aber nicht der M-Lsg., solange die Milch nur 21—24 Säuregrade zeigt. Von natürlich gesäuerter Milch wird aber sowohl MF-Lsg. als auch M-Lsg. schnell reduziert, selbst bei hohem Säuregrade (bei 43 Säuregraden nach THÖRNER in 5, bezw. 2 Minuten), als Folge des großen Bakteriengehaltes.

Verss. über die praktische Verwendbarkeit der Reduktaseprobe ergeben, daß bei 8—10° aufbewahrte Milch sich ohne nennenswerte Erhöhung des Säuregrades (18—20°) bis zu 5 Tagen hält; der Gehalt an Bakterien, mit Ausnahme der Milchsäurebakterien, steigt aber erheblich, bei einem Vers. von 10000 in 1 ccm auf 47500000; gleichzeitig hiermit vermindert sich die Entfärbungszeit der MF-Lsg. von 14 auf 4 Minuten und der M-Lsg. von 11 Stunden auf 12 Minuten. Am letzten Tage jedes Vers. war die Milch nach Geruch und Geschmack völlig frisch, säuerte aber, ein paar Stunden bei Zimmerwärme aufbewahrt, auf einmal. Die Verss. ergeben, daß eine Reduktionszeit der M-Lsg. von etwa einer Stunde u. weniger dem Zeitpunkte entspricht, bei dem sich die Milch am Ende der Inkubationszeit (SOXHLET) befindet, wie schon MÜLLER (l. c.) fand. Die Prüfung des Reduktionsvermögens gestattet also, die Frage zu entscheiden, ob eine Milch alt oder frisch ist, selbst dann, wenn die Best. des Säuregrades und des Geruchs und Geschmacks noch im Stich lassen. Die Entfärbung der MF-Lsg. u. der M-Lsg. geht im ganzen parallel. Durch Verss. an 20 Milchproben, deren Alter und hygienische Beschaffenheit nicht bekannt waren, hat Vf. die praktische Verwendbarkeit der Reduktaseprobe dargetan. Außer dem Säuregrade u. der Entfärbungszeit der beiden Lsgg. wurde der Bakteriengehalt bestimmt und bei 16 Proben auch die Guajacprobe ausgeführt. Alle Proben, die die M-Lsg. in weniger als 1 Stunde entfärbten, sonst aber normal erschienen, säuerten, bei Zimmertemperatur aufbewahrt, schon nach einigen Stunden. Die Reduktion der MF-Lsg. kann aber, wenn sie auch bei alter Milch schneller eintritt als die der M-Lsg., nicht zur Beurteilung der Qualität der Milch dienen. Bei pasteurisierter Milch geht die Reduktion der MF-Lsg. mehr oder weniger lang-

sam vor sich. Die Gärprobe (BUTTENBERG, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **11.** 377; C. **1906.** I. 1676) nimmt längere Zeit als die Reduktionsprobe in Anspruch. Die Ausführung der letzteren ist eingangs erwähnt worden. Tritt die Entfärbung der M-Lsg. nach einigen Minuten ein, so enthält die Milch sicher hundert Millionen und mehr Bakterien in 1 ccm; wird Entfärbung innerhalb einer Stunde bewirkt, so ist die Milch noch immer zu reich an Bakterien, um als Nahrungsmittel dienen zu können, tritt sie innerhalb 3 Stunden ein, so ist die Milch noch geringwertig; erst Milch, die zur Entfärbung der M-Lsg. mehr als 3 Stunden braucht, ist gute Handelsmilch. Zum Schlusse wird noch auf Arbeiten von HESSE (S. 895) u. SELIGMANN (S. 151) verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15.** 385—403. 1/4. Stockholm. Bakteriolog. Lab. der Zentralanstalt f. landw. Vers.-Wesen auf Experimentalfältet.) RÜHLE.

C. M. W. Grieb, *Fleischextrakt.* Vf. gibt folgende Ausführungsweise der SEARLschen Methode (Pharmaceutical Journ. [4] **17.** 516. 704) zum *Nachweis von Hefenextrakt* im Fleischextrakt: 28,35 g der modifizierten FEHLINGschen Lsg. werden 5 Minuten lang gekocht, dann filtriert, nochmals gekocht und nötigenfalls filtriert. Diese kochende Lsg. wird zu einer kochenden Lsg. von ca. 0,6 g der zu untersuchenden Probe, gel. in 57 g W., hinzugefügt und nicht mehr als $1^1/_2$—2 Minuten gekocht. Ist Hefenextrakt vorhanden, so scheiden sich flockige, gelbliche, graue Massen ab. Wenn diese Bedingungen genau eingehalten werden, so läßt sich noch weniger als 1% Hefenextrakt nachweisen, besonders wenn, wie SEARL angibt, der durch Methylalkohol ausgefällte Teil als Probe verwendet wird. (Pharmaceutical Journ. [4] **26.** 441—42.) HEIDUSCHKA.

W. von Moraczewski, *Über eine Methode der quantitativen Indolbestimmung im Kote.* Um das *Indol* aus den *Faeces* durch Dest. auszutreiben, werden von einer neutralen oder ganz schwach sauren wss. Lsg. der zu untersuchenden Faeces (etwa 700 ccm mit 30—40 g Kot von normaler Konsistenz) $^3/_4$ unter guter Kühlung abdestilliert, dann das Destillat durch Schütteln mit festem Bleicarbonat von den Schwefelprodd. befreit, das Filtrat in einem Extraktionsapparat mit Ä. während 24 Stdn. ausgezogen, der Rückstand in A. gel., mit 1 ccm einer 5%ig. Dimethylaminobenzaldehydlsg. versetzt, mit nicht ganz 1 ccm konz. HCl angesäuert und durch Alkoholzusatz auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Die rotgefärbte Lsg. gibt einen deutlichen Absorptionsstreifen in Gelb und eignet sich gut zur spektrophotometrischen Best. — Vorteilhafter ist noch, wenn man von den 500 ccm Destillat 150 ccm abnimmt, mit 10 Tropfen konz. HCl ansäuert und mit 1 g Kieselgur kräftig durchschüttelt, 100 ccm klar filtriert und 5—10 Tropfen einer 2‰ig. Natriumnitritlsg. zusetzt. Nach etwa 2 Stunden hat die Rosafärbung des Nitroindols ihr Maximum erreicht u. die gefärbte Lsg. ist nun mit einer bekannten Indollsg. in einem WOLFFschen Colorimeter zu vergleichen. Die Stammlsg. wird so bereitet, daß von einer 1%ig. Indollsg. (KAHLBAUM) 1 ccm in 500 ccm W. gel., davon 5 ccm auf 100 ccm verd., mit 10 Tropfen konz. H_2SO_4 u. 5 Tropfen 2‰ig. Natriumnitritlsg. versetzt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55.** 42—47. 7/3. [22/1.] Lemberg. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

A. W. K. de Jong, *Die Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes der Cocablätter.* Vf. zeigt, daß die Methode GRESHOFF der Alkaloidbest. (Pharmaceutisch Weekblad **44.** 961; C. **1907.** II. 1023) zu niedrige Werte liefert, weil beim Erhitzen der Alkaloidsalze in wss. Lsgg. Umsetzungen erfolgen. Eine solche wss. Lsg. entsteht aber beim Abdestillieren des 90%ig. A. (Chemisch Weekblad **5.** 225—27. 4/4. [Jan.] Buitenzorg.) LEIMBACH.

F. H. Small, *Der Säuregehalt des Hautpulvers.* Entgegnung auf BENETTs Kritik (S. 1649). Die hierin erhobenen Einwände werden im wesentlichen zurückgewiesen. (Journ. of the American Leath. Chem. Ass. **3.** 75; Collegium **1908.** 114—16. 4/6.) RÜHLE.

T. F. Hanausek, *Eine neue Methode zur Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser.* Legt man einige Flachs- oder Hanffasern in ein durch Mischen von K-Dichromat und überschüssiger H_2SO_4 zu bereitendes Chromsäuregemisch, so beginnt nach wenigen Sekunden das Objekt zu quellen, die vorher gelbe Fl. wird in der Umgebung der Fasern allmählich grün, und die sich nun darbietenden Auflösungserscheinungen der Flachs- und Hanffaser sind insbesondere in bezug auf die Innenhaut derart verschieden, daß es leicht ist, durch Beobachtung des Zersetzungsvorganges u. Mk. eine scharfe Unterscheidung zwischen den beiden Faserarten zu treffen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7.** 105—8. 1/4.) HENLE.

H. Minssen, *Calorimetrische Untersuchung von Torfproben.* Mit Hilfe des LANGBEIN-HUGERSHOFFschen Calorimeters wurde der Heizwert von 51 Torfproben deutschen und schweizerischen Ursprungs ermittelt; von sämtlichen Proben wurden außerdem Elementaranalysen ausgeführt und auf Grund dieser nach verschiedenen hierfür aufgestellten Formeln gleichfalls der Heizwert berechnet. Es zeigte sich, daß genaue Resultate nur durch Verwendung des Calorimeters zu erzielen sind. — Abgesehen vom Wassergehalt beeinflußt in erster Linie der Aschengehalt eines Torfs dessen Heizwert; zu einer raschen Orientierung über den annähernden Heizwert eines Torfs deutschen oder schweizerischen Ursprungs kann man sich einer einfachen Formel bedienen, die nur die Kenntnis des Aschen- und Wassergehaltes voraussetzt. — Die organische Trockensubstanz ausgesprochener Niederungsmoore ist wesentlich reicher an N und S als diejenige hochmoorartiger Bildungen. — Zur Kenntnis des genauen Heizwertes von Torfproben ist zur Ergänzung der calorimetrischen Best. die elementaranalytische Ermittlung des H und S notwendig, um die Größe der Korrektur für die Verdampfungswärme des gebildeten und in der Bombe fl. niedergeschlagenen W., sowie für die gebildete H_2SO_4 zu erfahren. (Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche. 24 Seiten. Bremen. Chem. Lab. der Moor-Versuchsstation. Sep. v. Vf.) HENLE.

Technische Chemie.

Richard Schwarz, *Über die Beständigkeit des Chlorkalks.* Zwei Fässer *Chlorkalk* wurden zu gleicher Zeit geöffnet und dem Gebrauch übergeben; während alsdann das eine Faß nach jeder täglichen Entnahme von Chlorkalk sogleich wieder sorgfältig verschlossen wurde, blieb das zweite Faß unbedeckt 14 Tage lang stehen. Unmittelbar nach dem Öffnen der Fässer, sodann eine Woche später und ein drittes Mal nach zwei Wochen wurde aus jedem der Fässer je eine Probe entnommen und analysiert. Es zeigte sich, daß der in dem verschlossen gehaltenen Faß befindliche Bleichkalk seinen Chlorgehalt nur ganz unbedeutend änderte, wogegen in dem offenen Faß der Gehalt an wirksamem Cl innerhalb der 2 Wochen von 31,65 auf 30,4% zurückging. (Färber-Ztg. **19.** 3—4. 1/1.) HENLE.

K. Friedrich, *Studie über die Verdichtung des Hüttenrauches.* Der Vf. überträgt in einer rein wissenschaftlichen Studie das Prinzip der Siemenswärmespeicher auf die Verdichtung des Hüttenrauches und gibt diesbezügliche Berechnungen und einige Entwürfe an. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Metallurgie **3.** 25 Seiten. Sep. v. Vf. Bergakademie Freiberg i. Sachsen.) BLOCH.

L. Hoffmann, *Der vegetabilische Talgsamen.* Beschreibung der Frucht des Talgbaumes (Stillingia sebifera) und der Herst. des Talges daraus und Angaben über die wirtschaftlichen Verhältnisse im Handel damit. Der Talg ist weiß und hart; VZ. 206,9, F. 52°, E. 40°. Er ist ein Gemenge aus Tripalmitin und Triolein. (Seifensieder-Ztg. **35**. 332—33. 1/4. Shanghai.) RÜHLE.

C. Stiepel, *Über die Ursache des Schäumens der Seifen.* Auf Grund früherer Arbeiten (Seifenfabrikant **1901**. Nr. 47—50) hatte Vf. erkannt, daß das Schäumen einer Seifenlsg. auf dem Vorhandensein wassergelöster Seife neben freier Fettsäure oder saurer Seife, je nach der Art des Fettes und der Temperatur des W., beruht, also auf dem Zustande der Dissoziation der Seifen. Zu den Verss. hatten SS. der Reihen $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-4}O_2$ gedient. Neuerdings hat Vf. auch die Ricinolsäure ($C_{18}H_{34}O_3$), die zu etwa 90% in den Ricinusölseifen enthalten ist, bezw. deren Alkaliverbb. auf ihre Dissoziationsfähigkeit geprüft. Die Ricinusölseifen verhalten sich in mancherlei Beziehung abweichend von den Seifen der anderen Fette; in bezug auf ihre schlechte Aussalzbarkeit sind sie den Seifen des Cocosfettes gleich. Wie dieses läßt sich auch Ricinusöl kalt verseifen, was auf das Vorhandensein stärker saurer Fettsäuren, als sie die meisten anderen Fette enthalten, hinweist. Die Ricinusölsäure wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren ihres Bariumsalzes aus A. gereinigt und bildete ein dickes Öl von der SZ. 194—195. Während sich nun die früher untersuchten hochmolekularen, wasserunl. Fettsäuren in W. nicht titrieren ließen zur Feststellung des Neutralpunktes, gelang dies bei der Ricinusölsäure, wie bei den niederen Fettsäuren, leicht; bei Titration in wss. Lsg. ergab sich VZ. 187, in alkoh. Lsg. 189, berechnet 188,0. Die Ricinusoleate erleiden also in W. keine durch Titration nachweisbare Dissoziation. Die wss. Lsgg. der Na- und K-Ricinusoleate sind völlig klar und schäumen so gut wie gar nicht; durch Zusatz von etwas freier Ricinusölsäure erlangt die Lsg. dagegen starkes Schäumungsvermögen.

Weitere Verss. zeigten ferner, daß die Ggw. von Ricinusoleat die Dissoziation der Seifen anderer Fettsäuren nicht zurückhält. Gegenüber den neutralen Seifenlsgg. anderer Fette kommt den Ricinusoleatlsgg. ein starkes Lösungsvermögen für freie Fettsäuren oder saure Seifen zu, die dabei die geringe Schaumfähigkeit der Lsg. nicht herabdrücken, wie dies sonst der Fall ist, sondern diese im Gegenteil erst erzeugen. Der eingangs erwähnte Satz über die Ursachen des Schäumens hat somit eine neue Bestätigung gefunden; das Vorhandensein freien Alkalis ist dabei nur für die Fälle erforderlich, wo es durch Zurückdrängung der Dissoziation der Seife eine genügende Menge Seife wasserlöslich erhalten muß, die sich sonst bis zur völligen Wasserunlöslichkeit spalten würde. Angaben über die auf physikalischem Gebiete liegenden Ursachen des Schäumens schließen sich an. (Seifensieder-Ztg. **35**. 331—32. 1/4. 396. 8/4. 420—21. 15/4.) RÜHLE.

A. Peter, *Das Zentrifugieren der Fettkäsemolke zur Gewinnung des zurückgebliebenen Butterfettes.* Der Fettgehalt der Molke („Sirte") kann durch Aufrahmen, Vorbrechen oder Zentrifugieren gewonnen werden. Ersteres ist sehr unzweckmäßig und kommt nicht in Betracht; unter Vorbrechen versteht man das Erwärmen der Sirte auf 70—94° unter Zusatz von „Sauer"; der sich abscheidende „Vorbruch" wird abgenommen und verbuttert. Dies Verf. ist das übliche. Die in Gemeinschaft mit MÜLLER u. KOESTLER vorgenommenen Verss. sollten die etwa vorhandenen Vorzüge des neu aufgekommenen Zentrifugierens der Sirte und Verbutterns des Molkenrahms gegenüber dem Vorbrechen und die Möglichkeit seiner Einfügung in den bisherigen Käsereibetrieb erproben. Die Ergebnisse sind, daß das Zentrifugieren für Emmentaler Käsereien mit Dampfbetrieb sehr gut, für solche mit gewöhnlicher

Feuerung weniger gut geeignet ist. Die Ausbeute an Butter ist beim Zentrifugieren eher etwas günstiger als beim Vorbrechen. Die Qualität der Zentrifugenmolkenbutter ist im frischen Zustande besser als die der Vorbruchbutter, sie verschlechtert sich aber schneller als die der letzteren. Die beim Zentrifugieren erhaltene Molke scheint sich weniger gut zur Schweinefütterung zu eignen als die vorgebrochene Molke. (Milch-Ztg. **37**. 170—73. 11/4. Rütti-Zollikofen. Jahresbericht 1906 der Molkereischule.) RÜHLE.

Henri Muraour, *Schwefelfarbstoffe.* Bericht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 113—23. 5/4.) BLOCH.

A. Bouchonnet, *Leimen und Zurichten von Hanf und Jute für die Seilfabrikation.* Beschreibung der Seilfabrikation. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 131—32. 5/4. Paris.) GROSCHUFF.

H. Bunte, M. Mayer und **Teichel**, *Studien über Verbrennungsvorgänge bei Gasglühlichtlampen.* I. *Über Luftverteilung und Lichtstärke bei Starklichtlampen* (cf. BUNTE, HENSELING und KEMPER, Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 865; C. **1907**. II. 2092). Vff. besprechen zunächst kurz die Arbeiten, die sich mit den Beziehungen zwischen Leuchtkraft und Heizwert befassen. Für irgend einen Gaskonsum wird dann die größte Leuchtkraft erzielt, wenn die zu seiner Verbrennung theoretisch erforderliche Luftmenge als Primärluft zugesetzt wird. Aus den Geschwindigkeiten bewegter Gase an einer festen Wand ergibt sich in Anlehnung an NERNST und BRUNNER (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 52 u. 56; C. **1904**. I. 853 u. 911), daß für einen und denselben Gaskonsum beim kleinsten Flammenvolumen (resp. bei theoretischer Primärluftzufuhr) der höchste Lichteffekt erreicht wird. Der Lichteffekt kann durch Erhöhung des Gaskonsums (unter Beibehaltung des theoretischen Gas-Luftgemisches) bis zu einem Maximum, in welchem die Strumpftemperatur der Flammentemperatur gleichkommt, gesteigert werden; je näher die Strumpftemperatur der letzteren kommt, um so geringer wird die Temperaturerhöhung für gleiche Mehrzufuhr an Wärme. Da nach den vorliegenden Verss. der Glühstrumpf in vollkommen verbrannten Gasen hoher Temperatur glüht, sind die Theorien, welche dem Cer eine katalytische Wrkg. auf die Verbrennung zuschreiben, für die Erklärung des Zustandekommens des hohen Lichteffektes im Gasglühlicht ausgeschlossen.

Im experimentellen Teil werden die Verss. über die Luftverteilung der zur vollkommenen Verbrennung des *Leuchtgases* auf Primär- und Sekundärluft und die Unterss. über den Einfluß der Luftmenge und Luftverteilung auf die Lichtstärke der Lampen (Lukaslampen) ausführlich beschrieben. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 265—68. 28/3. u. 289—95. 4/4. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochsch.) GROSCHUFF.

Eine Verfälschung *der Gerbstoffextrakte.* Beim Konzentrieren von Gerbstoffextrakten scheiden sich größere Mengen Substanzen ab, wodurch eine Verringerung des Gerbstoffgehaltes des fertigen Extraktes bedingt wird. Um dies zu verhindern, werden gelegentlich einesteils Disulfite oder SO_2, anderenteils Soda oder Borax zugefügt. Im ersten Falle entsteht beim Trocknen des Leders H_2SO_4, die es korrodiert, im zweiten Falle bräunt sich das Leder beim Trocknen und wird streifig. (Le Cuir **1**. 13; Collegium **1908**. 124. 11/4.) RÜHLE.

P. Heermann, *Die Affinität der Gerbstoffe zur Seidenfaser.* Um festzustellen, wie sich Seide in den verschiedenen Stadien der Bearbeitung zu den verschiedenen Gerbstoffen verhält, wurde 1. reine Fibroinfaser (entbasteter Mailänder Organzin),

2. entbastete, dreimal mit Eisenbeize behandelte und mit Ferrocyankalium u. Salzsäure blaugemachte Seide, 3. entbastete, dreimal mit Zinnchlorid gebeizte und mit Na-Phosphat fixierte Seide der Einw. verschiedener Gerbstoffe unterworfen, und zwar wurden je drei Versuchsreihen angestellt mit 100, 300 und 1000% Gerbstoffzusatz. Die verwandten Gerbstoffe waren: Blockgambier, Gambierersatz, Aleppogallenextrakt, Sumachextrakt, Dividiviextrakt; die Seide wurde bei 90° in die Gerbstoffbäder eingebracht, unter häufigem Umziehen 3—4 Stdn. bis zum Erkalten darin gelassen, ausgerungen, gespült, bei Zimmertemperatur 3 Tage lang getrocknet und gewogen. Es zeigte sich, daß von den in Frage kommenden Gerbstoffen der Gambier die ausgesprochenste Gerbwrkg. zur unbehandelten, sowie zur eisen- und zinnvorbehandelten Seide besitzt, indem er aus verdünnteren Lsgg. die größten Mengen Gerbstoff auf der Faser zu fixieren vermag. In bezug auf reine unbehandelte Fibroinfaser kommen dem Gambier der Gallus- u. Sumachextrakt nahe; zu eisenerschwerter Seide zeigen die beiden letzteren geringere, zu zinnerschwerter Seide wesentlich geringere Affinität. Dividivi kommt dem Gambier nahe. Gambierersatz kommt nur bei sehr großem Überschuß zur Geltung. (Färber-Ztg. **19**. 4—7. 1/1.) HENLE.

Patente.

Kl. 12e. Nr. 197392 vom 9/7. 1901. [21/4. 1908].

Eduard Theisen, München, *Vorrichtung, Flüssigkeiten und Gase oder Dämpfe in Wechselwirkung treten zu lassen.* Um bei dem THEISENschen Zentrifugalverf., bei welchem die mit Gasen oder Dämpfen in Wechselwrkg. zu bringende Fl. infolge der Rotation von in einem Trommelmantel nach Art eines Ventilators rotierenden Flügeln auf der inneren Mantelfläche in dünner Schicht, über welche die Gase etc. unter Druck u. Reibung weggleiten, ausgebreitet wird (Pat. 78749, vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. R. 248), eine Aufwirbelung u. Zerstäubung der Fl. in die zentrifugierten Gase herbeizuführen, werden nun die Ventilatorflügel so weit verlängert, daß sie bis dicht an die Leisten heranragen, welche an der Innenseite des Zentrifugenmantels in das Innere ragend angeordnet sind, so daß im Augenblick des Vorbeistreichens eine Stoßwirkung der in ihrer normalen (rotierenden) Bewegung gehinderten Gase erfolgt, welche die Fl., welche sich vor der Leiste gestaut hat, trifft u. zerstäubt u. gegen den nächstfolgenden Flügel spritzt, um wieder von diesem auf die Mantelfläche zurückgeworfen zu werden, so daß auf diese Weise ein fortwährendes Hin- u. Hertreiben der Flüssigkeitsteilchen zwangsweise durch das Gas hindurch stattfindet.

Kl. 12r. Nr. 197713 vom 8/9. 1906. [24/4. 1908].

Paul Winand, Köln, *Mit Vakuummantel versehener Behälter zum Aufbewahren verflüssigter Gase.* Dieser mit Vakuummantel versehene Behälter zum Aufbewahren verflüssigter Gase ist dadurch gekennzeichnet, daß die zum Halten des inneren Behälters im luftleeren Raum angeordneten Stützen hohl ausgestaltet und mit dem inneren u. äußeren Behälter so verbunden sind, daß die aus ersterem entweichenden, kalten Gase durch die hohlen Stützen nach außen streichen müssen, zu dem Zwecke, deren Wärmeleitung zu verringern.

Kl. 12i. Nr. 197393 vom 14/1. 1905. [21/4. 1908].

Leonhard Roth, Canth b. Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Nitriden.* Die Ausbeute bei der Darst. von *Nitriden* durch Einw. von Luftstickstoff auf nitrid-

bildende Gemische (Metalle, bezw. Metalloide u. Carbid) bei hoher Temperatur ist infolge der schädlichen Einw. des den Stickstoff begleitenden Sauerstoffs nicht erheblich; um diesen schädlichen Einfluß des Sauerstoffs zu verhindern, wird nach vorliegendem Verf. die zu benutzende *Luft*, bevor sie mit dem nitridbildenden Gemisch in Berührung gebracht wird, der *Dialyse* unterworfen, indem man sie durch feste Membranen diffundieren läßt. Infolge des verschiedenen Diffusionsvermögens von *Sauerstoff* u. *Stickstoff* kommt der Stickstoff eher zur Einw. als der spezifisch schwerere Sauerstoff, der erstere wird daher von der jenseits der Membran lagernden M. unter Nitridbildung gebunden, ehe der erst später folgende Sauerstoff einwirken u. schaden kann, indem er nur noch den vorhandenen Kohlenstoff verbrennt. In der Praxis erhitzt man z. B. ein fein gepulvertes Gemisch von amorphem *Siliciumcarbid* (Abfall der Carborundumfabrikation) und *Eisen* (1 : 2 Teilen) unter Luftabschluß in geeigneten Öfen, in welche wenigstens 60 mm starke *Membranen aus gebranntem Ton* eingebaut sind, auf welche obige Mischung gebracht und durch welche Luft von unten her hindurch gepreßt wird, so daß sie in die M. hindurchdiffundiert.

Kl. 12k. Nr. 197394 vom 29/4. 1906. [18/4. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bariumcyanid aus Bariumcyanamid.* Das neue Verf. stellt eine weitere Ausbildung der von MARGUERITTE und SOURDEVAL angegebenen Methode zur B. von Bariumcyanid durch Erhitzen eines Gemenges von Bariumoxyd oder Bariumcarbonat und Kohle im Stickstoffstrom dar und beruht auf der Beobachtung, daß durch Steigerung der Temperatur zwar der Stickstoffgehalt, nicht aber der Cyanidgehalt des Endproduktes gesteigert wird, indem dabei primär gebildetes Bariumcyanid gemäß der Gleichung $Ba(CN)_2 = BaCN_2 + C$ in Bariumcyanamid übergeht, daß aber, trotzdem die Rk. reversibel ist, beim Sinken der Temperatur nur Cyanamid und Kohle, kein Cyanid entsprechend der Phasengleichung $Ba(CN)_2 \rightleftharpoons BaCN_2 + C$ zurückgebildet wird, da die ausgeschiedene Kohle entsprechend ihrer hohen Entstehungstemperatur und ebenso etwa noch vorhandene überschüssige Kohle bei dieser hohen Temperatur wohl in die graphitische Modifikation übergegangen sind und daher nicht mehr „aktiv" ist, daß aber bei dieser niederen Temperatur frisch zugeführter (aktiver) Kohlenstoff diese Umwandlung des Cyanamids in Cyanid leicht u. mit sehr guter Ausbeute bewirkt. Danach besteht das neue Verf. entweder darin, daß man überhaupt vom *Bariumcyanamid* ausgeht und dieses durch Behandeln mit *kohlenstoffhaltigen Gasen*, wie *Methan*, *Äthylen*, *Acetylen*, *Benzol* usw., sowie *Kohlenoxyd* für sich oder gemischt mit indifferenten Gasen bei Temperaturen unter 1200° (etwa 600—800°) in *Bariumcyanid* überführt, oder daß man ein Gemisch von *Bariumcarbonat*, bezw. *-oxyd* mit *Kohle* gemäß MARGUERITTE und SOURDEVAL bei Ggw. von *Stickstoff*, aber zur Erzielung eines möglichst stickstoffreichen Prod. auf möglichst hohe Temperaturen erhitzt u. das hierbei entstehende Gemisch von Bariumcyanid und Bariumcyanamid zwecks Umwandlung des letzteren in Cyanid während der Abkühlung mit kohlenstoffhaltigen Gasen behandelt.

Kl. 12q. Nr. 197520 vom 10/1. 1907. [21/4. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkylthiosalicylsäuren.* Während G. MÜLLER („Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe", Inaug.-Dissert., Zürich 1905, S. 34) durch Einw. von Dimethylsulfat auf o-rhodanbenzoesaures Natrium den Methylester der o-Rhodanbenzoesäure erhielt, entstehen nun bei der Einw. von Halogenalkylen oder den sauren Alkylestern der Schwefelsäure auf alkal. Lsgg. der *o-Rhodanbenzoesäuren* (Homologe oder Substitutionsprodd.) in der Wärme *Alkylthiosalicylsäuren* der allge-

meinen Formel $R<^{COOH}_{S\cdot Alkyl}$ (R = Aryl oder substituiertes Aryl) neben wechselnden Mengen des Alkylesters dieser SS. — *Methylthiosalicylsäure*, aus o-Rhodanbenzoesäure und Methylschwefelsäure, F. 168—169°. — *Äthylthiosalicylsäureäthylester* wird aus dem alkoh. Reaktionsprod. von o-Rhodanbenzoesäure und Jodäthyl, nach Abdestillierung der flüchtigen Prodd., mittels Wasserdampf abgetrieben; in der Kälte erstarrendes, bei 152—153° 10 mm destillierendes Öl, das beim Erhitzen mit wss. Alkalien zu *Äthylthiosalicylsäure* verseift wird. Der bei der Wasserdampfdest. verbleibende Rückstand wird, wenn nötig, filtriert u. die Äthylthiosalicylsäure mittels einer Mineralsäure ausgefällt. Die Äthylthiosalicylsäure ist äußerst wl. in k. W., leichter l. in A. u. Essigsäure; F. 134—135°. — Ersetzt man die o-Rhodanbenzoesäure durch ihre Homologen oder Substitutionsprodd., so erhält man homologe oder substituierte Alkylthiosalicylsäuren. Die Alkylthiosalicylsäuren finden Verwendung zur Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe und dienen pharmazeutischen Zwecken.

Kl. 12q. Nr. 197649 vom 11/2. 1904. [21/4. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren, um in den Anthrachinon-α-sulfosäuren die Sulfogruppen ganz oder teilweise durch Hydroxylgruppen zu ersetzen.* Das Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß durch Erhitzen der *Anthrochinon-α-sulfosäuren* mit Alkalicarbonaten in wss. Lsg. auf höhere Temperatur ein Austausch der Sulfogruppen durch Hydroxyl stattfindet. Aus *Anthrachinon-α-monosulfosäure* erhält man so *Erythrooxyanthrachinon*, aus *Anthrachinon-1,5-*, bezw. *1,8-disulfosäure* erhält man *Anthrarufin*, bezw. *Chrysazin.* Als Zwischenstufe treten hierbei *1,5-*, bezw. *1,8-Oxyanthrachinonsulfosäure* (vgl. Pat. 197607, siehe später) auf; letzteres erhält man als Hauptprod. der Rk., wenn man weniger lange erhitzt.

Kl. 12q. Nr. 197714 vom 12/8. 1905. [23/4. 1908].

O. Dieffenbach, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Azoxyverbindungen.* Bei der Reduktion von Nitro- zu Azo- u. Hydrazoverbb. findet nebenher stets eine mehr oder weniger erhebliche B. von Aminen statt, insbesondere wenn man die Reduktion auf elektrolytischem Wege vornimmt. So liefern z. B. Nitrotoluol und Nitroanisol bis zu 30% und mehr von den entsprechenden Aminokörpern u. noch höher steigt deren Gehalt bei o-Nitrobenzoesäure u. a. Es ist nun bereits bekannt, daß diese B. von Aminen bei der Dest. von Azoxybenzol durch Einw. von Hydrazobenzol auf Nitrobenzol ausgeschlossen ist, u. es hat sich nun ergeben, daß dies auch bei den Homologen und Derivaten des Nitrobenzols, sowie bei den *Polynitrokörpern* u. dem *α-*, bezw. *β-Nitronaphthalin* und ihren Derivaten der Fall ist, wenn man sie mit Hydrazokörpern in neutraler oder alkal. Lsg. oder Suspension unter starkem Umrühren und Erwärmen so lange behandelt, bis der gewünschte Grad der Umwandlung erzielt ist. So ergibt *o-Nitrotoluol*, mit *Hydrazotoluol* behandelt, ein Gemenge von *Azoxy-* und *Azotoluol*, die frei von Toluidin ist und auch frei davon bei der Reduktion zu Hydrazotoluol bleibt.

Die fragliche Rk. zwischen Nitro- und Hydrazokörpern findet nicht nur statt, wenn beide das gleiche, sondern auch, wenn sie ein verschiedenes Radikal haben. So setzt sich z. B. *o-Nitrobenzoesäure* mit Hydrazobenzol zu *o-Azoxybenzoesäure* u. *Azobenzol*, *α-Nitronaphthalin* mit Hydrazobenzol zu *α-Azoxynaphthalin* u. *Azobenzol* um etc. Diese Rkk. können nun auch gleichzeitig mit der Weiterreduktion der entstehenden Azoxykörper in demselben App. vor sich gehen, wenn auch der erzielte Effekt kein so vollkommener ist wie bei der Trennung beider Vorgänge. Verfährt man z. B. bei der *elektrolytischen Herst. von Hydrazotoluol* so, daß

das Bad von vornherein reichliche Mengen der letzteren Substanz sowie auch von Azoxytoluol enthält, während das Nitrotoluol nur allmählich u. in kleinen Portionen zutritt, so wird jedesmal der frisch eingetragene Nitrokörper, ehe er in erheblichem Maße der Einw. des Stromes unterliegen kann, durch das Hydrazotoluol zum Azoxykörper reduziert; die Stromwirkung dagegen erstreckt sich hauptsächlich auf das Azoxy-, bezw. Azotoluol. In analoger Weise kann man auch bei der chemischen Erzeugung von Hydrazotoluol das Verf. zur Reindarst. des Azoxykörpers mit dem zu seiner Weiterreduktion verbinden. Außer den genannten Nitrokörpern können auch ihre Chlor-, Sulfo-, Oxy- und andere Derivate in gleicher Weise und mit dem gleichen Erfolg der Reduktion mit Hydrazokörpern unterworfen werden.

Kl. 18a. Nr. 197497 vom 9/6. 1907. [18/4. 1908].

Alfons Jerusalem, Köln, *Verfahren zur Erhärtung und Silicatbildung von aus Erzfeinem oder sonstigen verhüttbaren Stoffen gebildeten kieselsäure- und kalkhaltigen Formlingen durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf im Härtekessel.* Nach Pat. 167109 geschieht die Härtung derartiger Formlinge nach Art der Kalksandsteinfabrikation sowohl bezüglich der Herst. und Form der Preßlinge (Mauerziegel), als auch der Arbeitsweise nach (Einschieben der mit den Formlingen beladenen Wagen in den Härtekessel etc.); diese Arbeitsweise wird nun dadurch vereinfacht, daß die Formlinge Eiform (nach Art mancher Kohlenbriketts) erhalten und dadurch befähigt werden, selbsttätig in den entsprechend gestalteten, bezw. gelagerten, eventuell rotierenden *Härtekessel* eingeführt und während eines für die Einw. des gespannten Dampfes geeigneten Zeitraumes (etwa 8 Stunden lang) durch mechanische Fördermittel, eventuell durch ihr Eigengewicht weiter befördert und selbsttätig aus ihm entleert zu werden. Eintritt und Austritt in, bezw. aus dem Härtekessel erfolgt ununterbrochen unter Aufrechterhaltung des Dampfdruckes im Härtekessel und unter Benutzung von Luftschleusen; die Beschickung des Härtekessels erfolgt besonders einfach, wenn die Formgebung durch eine Strangpresse nach Art der Braunkohlenpresse erfolgt, welche direkt in den Kessel einmündet.

Kl. 18b. Nr. 197591 vom 15/7. 1906. [24/4. 1908].

Eisenhütten-Aktien-Verein Düdelingen, Düdelingen, Luxemburg, *Verfahren zur Behandlung heißgehender Einsätze in der basischen Bessemerbirne durch Zusatz von eisenoxydhaltigen Stoffen und Kalk zwecks Abkürzung des Nachblasens.* Um die unverhältnismäßig große Menge Abbrand, die beim Nachblasen entsteht, wenn die Charge zu heiß geht, zu verringern, pflegt man bisher schon die Charge durch Kalk- und Schrottzusatz abzukühlen. Von der eingesetzten Schrottmenge werden aber kaum mehr als drei Viertel wiedergewonnen, und mit Rücksicht auf die hohen Schrottpreise wird nun ein *Gemenge von eisenoxydhaltigen Stoffen* (Hammerschlag oder Walzensinter od. dgl.) *und Kalkhydrat*, am besten in Ziegelform, zum Zweck des Fertigmachens der Charge gegen Ende der Entkohlungsperiode oder später zugesetzt. Hierdurch wird die Oxydation des *Phosphors* sehr schnell beendigt, und man braucht den Wind nur noch einige Sekunden durch das Bad zu schicken, worauf die Charge fertig ist. Besonders günstig ist hierbei die Wrkg. des Kalkhydrats.

Kl. 21c. Nr. 197821 vom 1/12. 1905. [21/4. 1908].

Fabrik elektrischer Zünder, G. m. b. H., Köln, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Widerstandskörper aus einem Gemisch aus guten und schlechten Leitern.* In den bisherigen gemischten elektrischen Widerstandskörpern wird infolge ihrer Herst. durch Schmelzen, Gießen, Formen, Pressen, Brennen, Binden, Verdampfen, bezw. Verdunsten der Binde- oder Lösungsmittel, Einwirken von SS. etc. und der

dadurch bedingten unregelmäßigen Vermengung der einzelnen Teilchen eine Menge ganz unregelmäßiger Nebenschlüsse zueinander gebildet, und es ist der elektrische Widerstand solcher Körper demgemäß stets unverhältnismäßig hoch. Um nun solche Widerstandskörper herzustellen, bei denen der Widerstand nach Wunsch dauernd geregelt, bezw. herabgesetzt werden kann, werden die leitenden Teilchen des Gemisches, bevor dieses bindet oder vor seiner endgültigen Erstarrung, durch den elektrischen Strom oder durch elektrische Stromstöße oder elektrische Wellen gerichtet, ähnlich wie dies bei dem bekannten Fritter stattfindet. Hierdurch setzt man, event. stufenweise durch Wiederholung des Vorganges, den elektrischen Widerstand der Masse herab, und dieser Zustand wird durch das nachträgliche Erstarren oder Binden der M. dauernd festgelegt. Solche Widerstandskörper können für Regelungs-, Meß-, Vergleichs-, Zünd-, Glüh-, Wärm-, sowie alle anderen in Frage kommenden Zwecke benutzt werden.

Kl. 21f. Nr. 197861 vom 28/10. 1906. [21/4. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus Wolfram oder Legierungen desselben.* Zur Herst. der *Wolframglühfäden* dienen die sich wie Gummi arabicum verhaltenden *kolloidalen Lsgg. der Wolframverbb.* mit W., welche zu Fäden gespritzt und darauf reduziert werden; zu dem Zwecke wird nun eine solche Lsg. mit oder ohne Zus. von anderen Verbb. des Wolframs oder anderer Metalle oder von Metallpulvern auf einen Faden aus verkohlbarem Faserstoff aufgetragen und beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes durch den Kohlenstoff der Faser reduziert; hierbei wird das Verhältnis von Kohlenstoff und Metallverb. derart gewählt, daß die Kohle bei dem Reduktionsprozeß vollständig aus dem Faden entfernt wird, während ein Überschuß an reduzierbaren Metallverbb. durch andere Reduktionsmittel nachträglich beseitigt wird. Dabei wird der Faden vor der Reduktion auf einem Traggestell derart ausgespannt, daß er annähernd seine endgültige Form erhält, und hierauf auf dem Traggestell reduziert.

Kl. 21h. Nr. 197525 vom 16/9. 1906. [11/4. 1908].

Alfred Schatzmann, Schaffhausen, Schweiz, *Elektrischer Reduktions- und Schmelzofen.* Dieser elektrische Reduktions- u. Schmelzofen ist von der bekannten Art, bei welcher eine im Herd des Ofens befindliche Schlackenschicht als Leiter und Wärme liefernder Widerstand u. das Schmelzgut selbst als Leiter eines in sich geschlossenen elektrischen Stromkreises dient; neu ist die Anordnung der Elektroden. Während diese bisher unter dem Elektrolyten angebracht waren u. in Berührung mit der im Herd des Ofens liegenden Schlackenschicht oder mit dem Elektrolyten waren, wobei das Schmelzgut in den Elektrolyten, der flüssig eingeführt werden mußte, untergetaucht werden mußte, um es zur Reduktion und Schmelzung zu bringen, und wobei die Elektroden schmolzen, so daß nicht mehr sie, sondern das Schmelzgut selbst als Elektrode dienen mußte, ragen nunmehr die verschiebbaren Elektroden je mit ihrem einen Ende in seitlich vom Herd angeordnete, besondere, Schmelzgut enthaltende Elektrodenräume hinein, welche ihrerseits durch ebenfalls Schmelzgut enthaltende Kanäle mit dem Herd in Verbindung stehen. Dieser nimmt die den Heizwiderstand bildende Schlackenschicht auf, über welche sich der mit dem Gemisch aus Erz, Kohle und Zuschlägen gefüllte Ofenschacht sich erhebt.

Kl. 21h. Nr. 197764 vom 11/1. 1906. [21/4. 1908].

Società italiana dei forni elettrici und Arturo Paoloni, Rom, *Elektrischer Dreiphasenstromofen, insbesondere für die Herstellung von Calciumcarbid.* Dieser

insbesondere für die Darst. von *Calciumcarbid* geeignete *Dreiphasenstromofen* ist dadurch gekennzeichnet, daß von den drei Elektroden zwei wagerecht auf der Sohle des Ofens und parallel zueinander befestigt sind, während die dritte Elektrode beweglich und in der senkrechten Mittelebene zwischen den beiden festen, die Längswände des Ofens bildenden Elektroden angeordnet ist, um unter Benutzung von *Drehstrom* sowohl reine *Widerstandsheizung* als auch *gemischte Widerstands- und Lichtbogenheizung* anwenden zu können.

Kl. 30g. Nr. 197620 vom 4/6. 1907. [21/4. 1908].

Josef Coumont, Freiburg i. Br., *Apparat zum genauen Abmessen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge.* Der App. besteht aus einer im Stopfen einer Flasche verschiebbaren *Pipette*, die nahe ihrem unteren, massiven Teile eine seitliche Öffnung und an ihrem oberen Ende eine Ausbauchung besitzt, über der sich ein durch einen Stopfen verschließbarer, zylindrischer Teil befindet. Bei Benutzung des App. wird die Flasche gefüllt, die Pipette eingeschoben und oben verkorkt. Dann zieht man die Pipette durch den Stopfen so weit nach oben, daß ihre untere Öffnung innerhalb der Flasche in der Nähe von deren Stopfen liegt, kehrt die Flasche um und füllt dadurch die Pipette durch deren untere Öffnung mit Fl. Nun zieht man die Pipette aus der umgekehrten Flasche wieder heraus, und zwar so, daß sich deren untere Öffnung innerhalb des Flaschenstopfens befindet, so daß Fl. weder zu-, noch abfließen kann. Nun kann man nach Entfernung des Pipettenstopfens die Fl. in ein kleines Glas entleeren oder auch gleich aus der Pipette zu sich nehmen. Der kleine App. soll an Stelle der nicht immer gleichmäßig funktionierenden Tropfgläschen verwendet werden.

Kl. 42h. Nr. 197385 vom 19/10. 1906. [13/4. 1908].

G. Wilhelm Ruhmer, Berlin, *Selenphotometer mit schnell rotierender, abwechselnd der bekannten und der zu messenden Lichtquelle die lichtempfindliche Seite zukehrender Selenzelle (bezw. Selenzellen).* Während bei den Selenphotometern die Speisung der Selenzelle, bezw. Selenzellen bisher durch Gleichstrom bewirkt wird, wird nun hierzu *Wechselstrom* verwendet, dessen Periodenzahl der Umdrehungszahl der Selenzelle (bezw. Selenzellen) entspricht. Die Einstellung der Selenzelle auf der rotierenden Achse erfolgt in der Art, daß die Stromkurve des Wechselstromes in dem Momente, in dem die Selenzelle aus dem Beleuchtungsbereich der einen Lichtquelle in den Bereich der zweiten übergeführt wird, durch Null geht. Die Anwendung von Wechselstrom hat den Vorteil, daß die bei Gleichstrom notwendigen Kommutatoren fortfallen und durch einfache Schlußringe ersetzt werden. Bei Anwendung einer Selenquelle genügt bei dieser verbesserten Anordnung ein gewöhnliches Galvanometer, bei Anwendung zweier Selenquellen ist ein Differentialgalvanometer erforderlich.

Kl. 49f. Nr. 197510 vom 29/5. 1906. [16/4. 1908].

Martin Gruber, Berlin, *Lot zum Löten von Aluminium und seinen Legierungen.* Dieses feste Lötstellen ergebende Aluminiumlot besteht aus 10 Tln. *Kupfer*, 2 Tln. *Aluminium*, 25 Tln. *Zink*, 60 Tln. *Zinn* u. 3 Tln. *Cadmium*. Die Schmelztemperatur dieses neuen Lotes liegt niedrig, so daß sehr dünne Bleche gelötet werden können. Die bisher üblichen Lote bestanden aus einem Metall von sehr hoher Schmelztemperatur, wodurch beim Löten die Lötstelle so hoch erhitzt wurde, daß ihre Festigkeit nachließ.

Schluß der Redaktion: den 20. April 1908.