Chemisches Zentralblatt.

1907 Band II. Nr. 11. 11. September.

Apparate.

A. W. Browne u. M. J. Brown, *Ein neuer transportabler Gasentwickler.* Der in Fig. 26 abgebildete Gasentwickler ist eine Modifikation des von Browne und Mehling (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 838; C. **1906**. II. 738) beschriebenen größeren App. Er besteht aus einem tubulierten Glaszylinder *A B*, in dessen Einschnürung das Glasgefäß *C* eingeschliffen ist, und auf den oben die mit Flanschen versehene Flasche *D* lose aufgesetzt wird. Der untere Teil *A* wird mit der festen Substanz ($CaCO_3$, Zn, FeS) entweder durch den Tubus oder, wenn die Stücke sehr groß sind, von oben aus gefüllt. Das Einsatzgefäß *C* ist mit zwei einfach durchbohrten Kautschukstopfen versehen. Durch den oberen Stopfen führt ein Glasrohr *m* von 6 mm innerem Durchmesser, durch den unteren ein kürzeres Rohr *p*, das oben bis auf ca. 1,5 mm Durchmesser verengert und unten abgeschrägt ist. Bevor *C* eingesetzt wird, werden die Schliffflächen mit einem Gemisch aus 2 Teilen Hartparaffin und 10 Tln. Vaseline vollkommen eingefettet u. dann ohne zu großen Druck, aber doch so fest eingesetzt, daß das Einsatzgefäß bei plötzlicher Drucksteigerung nicht herausgeschleudert wird. Während die Hähne *q* u. *r* geschlossen sind, wird in *B* bis zur Höhe *a* S. eingegossen und die mit S. gefüllte Flasche *D* aufgesetzt. Wird dann der Hahn *q* geöffnet, so fließt S. durch *m* in *C* hinein und durch *p* nach *A*, wo sie mit der festen Substanz in Rk. tritt. Solange *q* geöffnet bleibt, tropft die S. in Intervallen auf die feste Substanz, doch kann das Niveau der S. in *B* nicht unter *a* fallen, da die verbrauchte S. automatisch aus *D* nachfließt. *D* ist mit einem Kautschukstopfen versehen, durch den ein Stück schwach gebogenes Glasrohr *k* geführt ist. Durch dieses Glasrohr soll einerseits das Ausfließen der S. während des Aufsetzens verlangsamt u. andererseits verhindert werden, daß bei anormalem Gasverbrauch Gasblasen aus *C* durch *m* nach *D* gelangen können. Soll der App. mit frischer, fester Substanz beschickt werden, so nimmt man die Flasche *D* ab, verschließt die Öffnung von *m* mit einem langen, mit einem Stückchen Kautschukschlauch überzogenen Glasstab, damit keine S. in *A* eintropfen kann, u. entfernt den Stopfen mit dem Hahn *q*. Wird *q* geschlossen, nachdem der App. einige Zeitlang im Gange war, so wird die S. durch das überschüssige Gas aus *C* durch *m* nach *B* gedrängt, und das Niveau der S. in *B* steigt etwas über *a*, während es in *C* unter *b* fällt. Ist die S. in *C* vollkommen verdrängt, so entweichen weitere Mengen sich entwickelnden Gases an den lose aufsitzenden Flanschen von *D*. Der nach dem Schließen von *q* sich entwickelnde Gasüberschuß ist am kleinsten, wenn die Öffnung von *p* möglichst klein ist, wenn die S. auf die feste Substanz möglichst sicher einwirkt, und das Gas in gleichmäßiger, gewisse Grenzen nicht übersteigender Geschwindigkeit entnommen wird. Ist die Öffnung von *p* kleiner als 1 mm im Durchmesser, so wird der Säurezufluß durch die Capillarattraktion zu stark behindert. Die in *A* sich ansammelnde verbrauchte S. kann durch das Rohr *r* abgelassen werden. Soll aber der App. tagelang ohne Wartung im Gange bleiben, so benutzt man das seitlich abgebildete automatische

Ablaßventil. Dieses besteht aus dem gebogenen Rohr *r'*, das an jeder Stelle vom App. aus abwärts gerichtet sein muß und so tief als nötig in das im Rohr *F* befindliche Quecksilber eintaucht. Die verbrauchte S. fließt automatisch durch das Seitenrohr *s* ab.

Der beschriebene Gasentwickler besitzt folgende Vorzüge: 1. Er liefert einen mäßig schnellen Gasstrom bei im wesentlichen konstantem Druck. — 2. Die verbrauchte S. kann automatisch entfernt werden. — 3. Er kann, ohne daß die Gasentw. unterbrochen wird, mit frischer S., und 4. ohne daß die S. in *B*, *C* und *D* entfernt wird, mit neuer fester Substanz beschickt werden. — 5. Weder die Oberfläche der S., noch die der verbrauchten Lsg. kommt direkt mit der Luft in Berührung, so daß sich keine Dämpfe entwickeln. — 6. Die S. kann durch die Entw. von überschüssigem Gas nicht aus dem App. geschleudert werden. — 7. Der App. besitzt im Verhältnis zur Grundfläche ein außergewöhnlich großes Fassungsvermögen sowohl für S., als auch für feste Substanz. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 859 bis 864. Juni. [März]; Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **2**. 426—30. 15/8. Ithaca. Chem. Lab. d. CORNELL Univ.) ALEXANDER.

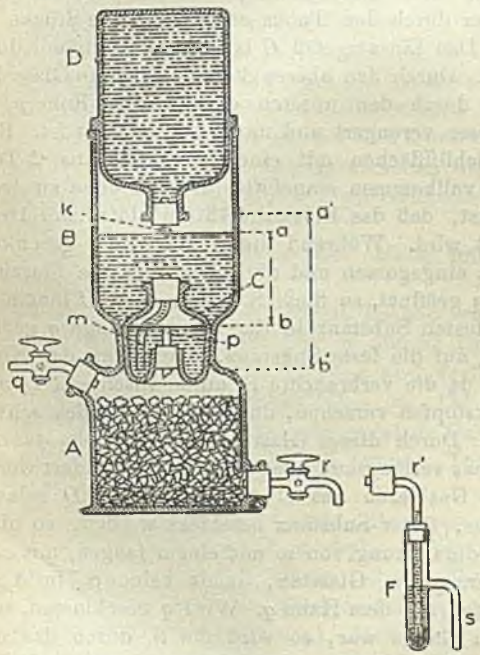


Fig. 26.

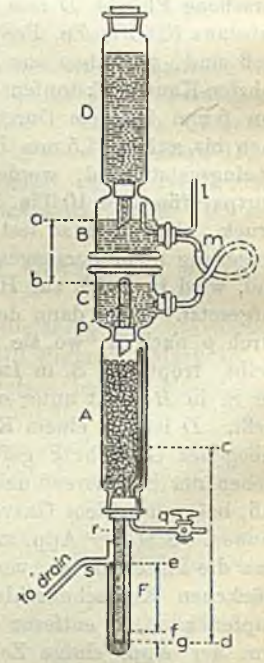


Fig. 27.

A. W. Browne und **M. J. Brown**, *Apparat zur Entwicklung von Gas unter konstantem Druck, der innerhalb weiter Druckgrenzen anwendbar ist.* Der in Fig. 27 abgebildete App. entspricht im Prinzip dem im vorst. Ref. beschriebenen Gasentwickler. Er wird von den Vff. für die Entw. von Gas unter nahezu konstantem Druck zwischen 5—270 mm Hg verwendet. Im wesentlichen besteht er aus 2 FRESENIUSschen $CaCl_2$-Türmen, deren Böden gegeneinander gerichtet sind. Durch Heben des Turmes *BD* wird der gewünschte Druck erzielt, der in jedem Falle nahezu konstant ist, weil die S. in *B* nicht unter das Niveau *a* fallen kann, solange sich S. in dem Reservoir *D* befindet. Wird der Hahn *q* geöffnet, so fließt S. durch *m* nach *C* u. dann

durch *p* nach *A*, wo sie mit der festen Substanz in Rk. tritt. Wird *q* geschlossen, so wird die S. aus *C* verdrängt, und weiter sich entwickelnde Gasmengen durchstreichen die S. in *B* und entweichen durch das Rohr *l*. Wird der App. für die Entw. von Gas unter starkem Druck verwendet, so muß die Entw. einer größeren Menge überschüssigen Gases sorgfältig vermieden werden; weil leicht große Gasmengen durch *C* entweichen, wenn die S. aus *m* verdrängt worden ist. Um dies zu verhindern, muß der Kautschukschlauch *m* am unteren Ende mit einer Klemmschraube verschlossen werden, bis der ganze App. vollkommen zusammengesetzt ist. Besonders wichtig ist, daß *r* tief genug in das in *F* befindliche Quecksilber eintaucht. Man läßt es deshalb am besten anfangs tiefer, als notwendig, eintauchen und zieht es, wenn der App. eine Zeit lang im Gange ist, vorsichtig so weit heraus, daß das Niveau *c* der verbrauchten Lsg. wenig über dem Kautschukstopfen steht. Der Hahn *q* muß allmählich geöffnet und allmählich geschlossen werden, wenn der App. eine Zeit lang einen schnellen Gasstrom geliefert hat. Die Öffnung in *p* darf nicht zu groß sein, der Durchmesser muß im allgemeinen ca. 1 mm betragen. Die S. darf nicht stärker, als 6-n. sein. Meist ist es sicherer, besonders bei der Entw. von CO_2, eine verdünntere S. zu verwenden. Die verbrauchte Lsg. aus *A* fließt durch *r* nach *F* und wird automatisch durch den Seitenarm *s* entleert. Bei der Auswahl der $CaCl_2$-Türme ist darauf zu achten, daß sich der Seitentubus bei einem Turm möglichst nahe am Boden, beim anderen näher an der Einschnürung befindet. Der innere Durchmesser der Einschnürung muß in allen Fällen kleiner sein, als der innere Durchmesser des Halses, damit die Kautschukstopfen und die Rohre eingeführt werden können. *D*, *A* u. *F* werden durch drei Klammern an einem gewöhnlichen Eisenstativ befestigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 864 bis 867. Juni. [März.] CORNELL Univ.) ALEXANDER.

A. H. Dewey, *Ein Apparat für ammoniakfreies Wasser.* Der vom Vf. zur *Darst. und Aufbewahrung von NH_3-freiem W.* konstruierte App. besteht aus einer 6 l fassenden Flasche, die mittels Ringes und Stativs umgekehrt über einem 2 l-Kolben angeordnet und mit diesem durch ein Glasrohr verbunden ist, das eben durch den Stopfen des Kolbens und fast bis auf den Boden der Flasche führt. Ein zweites, ebensoweit reichendes Glasrohr verbindet mittels Bunsenventils die Flasche mit einem mit konz. H_2SO_4 beschickten Waschfläschchen, während ein drittes mit Hahn versehenes Rohr dicht unter dem Stopfen der Flasche endigt und die Entnahme von W. aus ihr ermöglicht. In dem Kolben, der zum Zwecke des Nachfüllens mit einem bis auf den Boden reichenden Tropftrichter versehen ist, wird angesäuertes W. (5 ccm konz. H_2SO_4 auf 1 l W.) zum Sieden gebracht, und die Dämpfe werden dann in der Flasche, wenn nötig unter Abkühlung von außen, verdichtet. (Pharmaceut. Review **25**. 206—7. Juli. Washington. Pharmazie-Schule.) HELLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodore Williams Richards, *Neue Untersuchungen über die Atomgewichte.* (Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft.) Der Vortragende bespricht die Erwägungen, von denen ein Experimentator bei der Vornahme von Atomgewichtsbestst. ausgehen muß, und erörtert die Ursachen, aus denen von den älteren Forschern und selbst von STAS nicht ein so hoher Grad von Genauigkeit erreicht werden konnte, wie bei den neueren, speziell an der HARVARD Universität ausgeführten Atomgewichtsbestst. Als Beispiel für die Schwierigkeiten, die bei Atomgewichtsbestst. überwunden werden müssen, erläutert der Vortragende eingehender die vor kurzem vom Vortragenden und seinem Mitarbeiter FORBES neu ausgeführte

Synthese des Silbernitrats (vgl. S. 672). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2767—79. 22/6. [1/6.*].) ALEXANDER.

Wolfgang Pauli, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. 6. Mitteilung. Die Hitzekoagulation von Säureeiweiß.* Bei der Hitzekoagulation von Säureeiweiß ist die Wrkg. zugesetzter Salze zum weitaus überwiegenden Teil von den Anionen derselben bestimmt. Diese koagulierende Salzwrkg. ist eine direkte und beruht nicht auf einer Änderung des Wasserstoffionengehaltes. Ordnet man für geringe und mittlere Säure- und Salzkonzentrationen die Anionen steigend nach ihrer Beförderung der Hitzegerinnung, so resultiert die Reihe Chlorid, Bromid, Nitrat, Rhodanid, Sulfat, Oxalat, Acetat, Citrat. Die Ladung der Anionen ist nicht ausschlaggebend, da zwischen zwei- und dreiwertigen kein nennenswerter Unterschied besteht, und das einwertige Acetanion in unverhältnismäßiger Weise von den übrigen einfach geladenen Anionen absteht. Der geringfügige Einfluß der Kationen auf die Hitzegerinnung von Säureeiweiß dokumentiert sich in einem eben merkbaren Abfall der Koagulationsbeförderung in der Reihe Li, Na, K, NH_4. Die zweiwertigen Mg, Ca, Ba, Sr stehen dem NH_4 in ihrer Wirksamkeit sehr nahe. Die Gemeinschaft des Verhaltens von Säureeiweiß bei niederer und hoher Temperatur prägt sich aus in der Wanderung zur Kathode und deren Umkehr in alkal. Medien. Weitere Merkmale sind das mächtige Überwiegen der Anionenwrkg. bei der Ausflockung, die Irreversibilität des Gefällten bei Verdünnung, die Identität der Reihenfolge der Anionen nach ihrer Wirksamkeit bei entsprechendem Salzgehalt, das Bestehen einer direkten Salzwirkung und der stetige Übergang der Koagulationskurven von der Koagulation bei hoher bis zu der bei Zimmertemperatur. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 53—79. Juni. Wien. Biolog. Versuchsanstalt. Physik.-chem. Abteil.) BRAHM.

C. W. Lutz, *Elektrizitätserregung durch Reibung von Wasser an Paraffin.* Bei Reibung von W. an *Paraffin* wird das W. stets +, das Paraffin — elektrisch. Wesentlich dabei ist die Trennung der geladenen Körper nach der Reibung. So läßt sich zeigen, daß ein mit Metallgriff versehener Paraffinstab sich erst während des Herausziehens aus dem W. — ladet. Bei großer Feuchtigkeit der Luft ist daher das Paraffin ein guter Ersatz für Glas und Hartgummi. Bewegt man umgekehrt das W. gegen das Paraffin, indem man aus einem Wassergefäß einzelne Tropfen eine Paraffinrinne hinabrollen läßt, so tritt ebenfalls ein deutlich nachweisbarer Ladungseffekt auf, es findet gleichzeitig Reibung u. Influenz statt. Die —-Elektrizität geht nach dem Wassergefäß, die + wird einem unter der Rinne befindlichen Trichter zugeführt. Zur Herst. einer *Wasserelektrisiermaschine* dient ein weites Paraffinrohr, durch das und gegen dessen Innenfläche mittels einer brausenartigen Vorrichtung Wasserstrahlen gespritzt werden. Setzt man in einen der Zylinder einer Wasserinfluenzmaschine einen Paraffinring ein, an dem sich die Wassertropfen laden, so geht die Maschine von selbst an. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 234—37. Juli 1907. [Dez. 1906.] München. Erdmagnet. Observat.) BLOCH.

A. Hantzsch, *Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie.* Nach ROHLAND (vgl. S. 202) basiert die chemische Theorie der Indicatoren (Farbänderung durch Veränderung der Konstitution) auf Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades wie die Annahme der Ionenindicatorentheorie, nach der diese an sich farblosen Stoffe nur infolge der Dissoziation farbige Ionen bilden. Die Grundlagen der chemischen Theorie der Indicatoren sollen nach demselben Autor keine Erfahrungstatsachen sein. Wenn aber $KMnO_4$, $HMnO_4$, MnO_4-Ion oder Cuprisulfat u. Cupriion das gleiche Absorptionsspektrum besitzen, so zeigt diese „optische Iso-

morphie" — es ist die einfachste und einzig mögliche Annahme —, daß die Komplexe MnO_4, $Cu(H_2O)_x$ als wahre Chromophore die Körperfarbe tragen, und daß diese durch B. von Salzen nicht merklich beeinflußt wird. Wenn also bei vielen anorganischen u. organischen Stoffen die Unabhängigkeit der Körperfarbe von der Ionisation nicht vorhanden ist ($CuCl_2$, Helianthin und die Indicatoren), so bedeutet das, daß sich solche Moleküle bei der Lsg., Dissoziation, Salzbildung chemisch verändern (B. von Pseudosäuren, Pseudobasen, Anlagerungen, B. von Hydraten etc.), daß farblose Stoffe durch Dissoziation farbige Ionen bilden, ist nicht bewiesen, wohl aber, daß farblose Stoffe durch Isomerisation farbige Ionen liefern und umgekehrt.

Das Verhalten des Phenolphthaleins erklärt sich angeblich am einfachsten durch die Annahme, daß das nicht dissoziierte Phenolphthalein farblos, das negative Ion farbig sei, dagegen spricht, daß dessen Salze auch im festen Zustande (undissoziiert) farbig sind, daß ein farbiger, chinoider Phenolphthaleinäther existiert, u. daß eine durch Alkali entfärbte Lsg. beim Abstumpfen des Alkalis auch bei starker Verdünnung anfangs farblos u. erst beim Erhitzen wieder rot wird, was nur chemisch erklärt werden kann.

Zum Schluß wird auf eine Bemerkung E. Baurs Bezug genommen (Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie), daß die Geschwindigkeit der nach der chemischen Theorie anzunehmenden Umlagerung von der Größenordnung der Ionenrk. sein muß, was auffallend sein möchte. Daß die Indicatoren schnell umschlagen müssen, ist einfach eine Forderung der Praxis, nur solche Stoffe, bei denen die Umlagerungsgeschwindigkeit groß genug ist, sind brauchbar. Beweisend sind die Änderungen dieser Größe beispielsweise bei chinoiden Anilinfarbstoffbasen, die bei geringer konstitutiver Änderung von sehr kleinen Werten zu großen gehen (Hantzsch u. Ossw ald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 752; C. **1900**. I. 595). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3017—20. 6/7. [20/6.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) Meusser.

P. D. Innes, *Über die Geschwindigkeit der Kathodenteilchen, die von verschiedenen Metallen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen abgegeben werden, und ihre Bedeutung für die Theorie der Atomzersetzung.* Während die Energieabgabe bei der der Zers. der radioaktiven Atome von den äußeren Bedingungen unabhängig zu sein scheint, wird die Intensität und Geschwindigkeit von Sekundärstrahlen durch die Natur der erregenden Röntgenstrahlen bedingt. Es ist zu hoffen, daß man durch die nähere Unters. dieser Erscheinung einen Aufschluß über den Mechanismus des Atomzerfalles gewinnen kann. Daher wurden die von Blei, Silber, Zink, Platin u. Gold unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen abgegebenen Sekundärstrahlen mit Hilfe der photographischen Methode im Vakuum genauer untersucht. Aus der Ablenkung der Strahlen in einem starken Magnetfelde konnte dann die Geschwindigkeit der negativ geladenen Teilchen berechnet werden. Stets erwiesen sich die Sekundärstrahlen als zusammengesetzt aus einer Anzahl von Strahlen verschiedener Geschwindigkeit. Der Maximalwert der Geschwindigkeit, bei Blei z. B. $8{,}3 \times 10^9$ cm/sek. für die härtesten Primärstrahlen, ist bei jedem Metall unabhängig von der Intensität der Primärstrahlen, nimmt aber mit deren Härte zu. Die Geschwindigkeit nimmt mit dem Atomgewicht des bestrahlten Metalles ein wenig ab, doch ist die Differenz zwischen den durch harte und weiche Strahlen erzeugte Geschwindigkeiten bei allen Metallen die gleiche. Die Anzahl der abgegebenen Elektronen steigt mit wachsender Intensität der Primärstrahlen ebenso wie mit wachsender Härte, sinkt dagegen mit abnehmendem Atomgewicht des bestrahlten Metalles.

Alle Ergebnisse sprechen dafür, daß die Aussendung von Sekundärstrahlen auf einer Atomzersetzung beruht. Im besonderen ist die Geschwindigkeit der fortgeschleuderten Elektronen zu groß, als daß sie als eine rein elektrische Wirkung der

erregenden Röntgenstrahlen aufgefaßt werden könnte. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 442—62. 2/8. [27/6*.] Cambridge. Trinity Coll.) SACKUR.

G. A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Über eine neue Methode zur Herstellung der Flammenspektra von metallischen Körpern.* Um die Flammenspektra von Metallen, z. B. der Edelmetalle oder von Silicium untersuchen zu können, ohne dieselben in Verbb. überführen zu müssen, empfehlen die Vff. folgende Methode: Die Luftzufuhr zu dem Bunsenbrenner erfolgt durch einen Glasballon, in welchem sich zwei Elektroden aus dem zu untersuchenden Metall befinden. Zwischen diesen Elektroden läßt man mittels eines Kondensators von großer Kapazität Funken überspringen. Der Verlust an Metall ist bei dieser Methode nur minimal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1338—40. [17/6.*].) BRILL.

Gervaise Le Bas, *Die Beziehung zwischen Wertigkeit und Verbrennungswärmen.* Vorläufige Mitteilung. Nach BARLOW u. POPE (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1675; C. **1907**. I. 2) ist die Wertigkeit eine Volumeneigenschaft des Atoms. Aus der *Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen* ergibt sich, daß sie auch eine Energieeigenschaft ist. Die Verbrennungswärme kann aufgefaßt werden als Summe der Dissoziationswärme einer Verb. in die Atome (a) und die Verbrennungswärme dieser Spaltstücke (b). a ist gegen b im allgemeinen zu vernachlässigen, denn die normalen Paraffine und ihre Carboxylderivate haben, gleichen Aggregatzustand vorausgesetzt, auch gleiche Verbrennungswärme, ferner haben assoziierte und polymere Stoffe und ihre isolierten Spaltstücke ebenfalls gleiche Verbrennungswärme. Daraus ergibt sich, daß die Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen proportional ihre Wertigkeitszahl W ist, z. B. für $C_nH_{2n+2} = (6n + 2) \cdot c = W \cdot c$. c ist eine Konstante, nämlich die Verbrennungswärme eines H-Atoms in großen Calorien. Für die Reihe Methan-Propan berechnet sich c im Mittel zu 26,46. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 134—35. [2/5*.].) SACKUR.

A. Stroman, *Versuche zur Farbenzerstreuung.* Der zu Demonstrationszwecken geeignete App. besteht aus einer Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork u. zwei Glasröhren, von denen die eine, rechtwinklig gebogene, der Leuchtgaszufuhr dient. Die andere Röhre ist zu einer Spitze ausgezogen, die in eine andere, 1 cm weite und 20 cm lange Röhre hineinragt und mit dieser einen Bunsenbrenner bildet. In die Flasche gießt man eine Lsg. von $NaNO_3$ und $LiNO_3$ und fügt Marmor nebst roher HNO_3 hinzu, so daß CO_2-Entw. eintritt. Entzündet man das aus dem oberen Ende der weiten Röhre strömende Leuchtgas, so werden die Nitrate von Na, Li und Ca mitgerissen. In den Mantel der Flamme schiebt man einen Platindraht. Betrachtet man die Flamme durch das CS_2-Prisma bei 3—4 m Abstand im Dunkeln, so sieht man vier einzelne Flammen mit den Farben für Li, Na und Ca, zu denen man durch Einbringen von Zigarrenasche noch eine sehr schöne K-Flamme fügen kann. Auch Absorptionsspektra lassen sich mit dem App. zeigen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **20**. 240—42. Juli. Friedberg i. Hessen.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Alfred Coehn, *Über die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung der Schwefelsäure.* Die Verss. führte Vf. gemeinsam mit **Hans Becker** aus. Zunächst wurde die Beobachtung von MORREN (Ann. Chim. et Phys. [4] **21**. 323; C. **71**. 562), daß SO_2 im Licht (Sonnenlicht) in SO_3 und S zerfällt, bestätigt, wobei als Lichtquelle eine Quecksilberbogenlampe aus Quarz der älteren Form diente. Auch die

Oxydation von SO_2 durch Luft erfolgt im Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit. Trocknen der Gase mit Phosphorsäure ließ die Rk. in beiden Fällen ausbleiben, Trocknen mit konz. H_2SO_4 beförderte den Eintritt derselben, weitere Zuführung von Feuchtigkeit setzte die Geschwindigkeit nicht herab.

Für die quantitativen Verss. wurde eine Quecksilberlampe (Beschreibung s. im Original) ähnlich der von F. FISCHER (Ztschr. f. physik. Ch. **6**. 575; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2630; C. **1905**. II. 589) konstruiert. Die Kühlung des Reaktionsraumes war nicht in dessen Zentrum, sondern zwischen den inneren Quarzwänden der Lampe angebracht, so daß die Temperatur des Reaktionsraumes vollkommen von der der Lampe unabhängig war. Für höhere Temperaturen konnte im Innern noch eine Heizvorrichtung angebracht werden. Der App. gestattete sowohl mit strömenden als mit ruhenden Gasen zu arbeiten. Einige Verss. wurden auch in Uviolglas von SCHOTT & Gen. in Jena ausgeführt. Der Erfolg war aber bedeutend geringer (bei 150° nach 8-std. Belichtung ca. 14% SO_3, nach 1-std. ca. 1%). Spektralaufnahmen zeigten, daß eine helle Hg-Linie 254 wohl durch Quarz, aber nicht mehr durch Uviolglas hindurchgeht. In Quarz ($SO_2 : O_2$ ca. 2 : 1) wurde bei 150° nach 5 Min. 20%, nach 1 Std. (ebenso nach 8) 65% SO_3 gebildet. Entsprechend wurde von SO_3 durch Belichtung bei 50° ca. 35% SO_3 zerlegt. Im Licht stellt sich also ein anderes Gleichgewicht als bei der Pt-Katalyse (fast 100% SO_3) ein. Bei der Sauerstoffkonzentration $SO_2 : O_2$ ca. 2 : 10 stieg die Ausbeute auf ca. 73% SO_3. Die Temperatur hat, wie zu erwarten, nur Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit; Temperaturkoeffizient für 10° ca. 1,2. Da in Uviolglas auch der SO_3-Zerfall (nach 8 Stunden nur ca. 8%) bedeutend herabgesetzt ist, so liegt das Wellengebiet für B. und Zerfall jedenfalls bei kürzeren, als den vom Uviolglas ohne besondere Absorption hindurchgelassenen.

Das Licht übt an dem Gleichgewicht zwei verschiedene Funktionen aus: Bei der B. des SO_3 wirkt es als Katalysator, bei der Zerlegung des SO_3 (des im Dunkeln stabilen Systems) leistet es (recht beträchtliche) Arbeit. Dementsprechend muß auch die Lichtstärke das Gleichgewicht beeinflussen. In der Tat fand Vf., daß die Gleichgewichtskonstante: $k = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2}$ sich in dem erwarteten Sinne (bei 9 Amp. $3{,}2 \cdot 10^{-6}$, bei 6 Amp. $1{,}4 \cdot 10^{-6}$; Ausbeute 65%, bezw. 73% SO_3) verschob. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**. 271—79. Mai. [6/7.*]; Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 545—48. 16/8. Göttingen. Inst. f. phys. Chemie.) GROSCHUFF.

Josef Messerschmitt, *Die Emissionsspektren des Selens.* Da sich in der Literatur widersprechende Angaben über die Spektren des *Selens* finden, wurde eine sorgfältige Unters. mit allen modernen Hilfsmitteln vorgenommen. Zur Erzeugung der verschiedenen Spektren diente ein eigens konstruiertes Geißlerrohr, das zur dauernden Entfernung der vom Selen abgegebenen Gase stets mit der Luftpumpe verbunden blieb, der Funken, der Bogen und verschiedene Flammen. Die in ausführlichen Tabellen niedergelegten Resultate führen zu folgenden Ergebnissen: In dem Vakuumrohre ist der Charakter der Linien wesentlich von der Größe der Funkenstrecke und der Kapazität, die Intensität der Linien dagegen vom Drucke in der Röhre bedingt. Bei starker Selbstinduktion geht das Linienspektrum in ein Bandenspektrum über. Beim Funkenspektrum bringt die Einschaltung einer Selbstinduktion die meisten Linien zum Verschwinden, ferner ist das Funkenspektrum vom Elektrodenmaterial abhängig. Dem Funkenspektrum mit Selbstinduktion ist das Bogenspektrum ähnlich, in dem nur 3 Linien, die erste Hauptgruppe des Serienspektrums auftreten.

In der Flamme und im Geißlerrohr treten im wesentlichen die gleichen Banden

auf, die im allgemeinen den DESLANDERSschen Gesetzen folgen. In Flammen sehr hoher Temperatur wird das Spektrum allerdings kontinuierlicher. Von den in käuflichem Se auftretenden Verunreinigungen lassen sich Chlor und Schwefel leicht spektroskopisch nachweisen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 249—78. Juli. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

G. D. Hinrichs, *Über das absolute Atomgewicht des Chlors.* (Vgl. S. 125.) Vf. legt dar, daß die Resultate, welche STAS u. DUMAS bei der Synthese des AgCl auf trockenem Wege und RICHARDS (S. 672) bei der Synthese des gleichen Salzes auf nassem Wege erhalten haben, die Richtigkeit der von ihm für Cl u. Ag berechneten absol. At.-Geww. 35,5 u. 108 bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 58—60. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. Urbain und Clair Seal, *Kathodische Phosphorescenz von komplexen Systemen. Über die paralysierende Wirkung, die einige Erreger aus der Gruppe der seltenen Erden auf andere Erreger derselben Gruppe ausüben.* Zur Erklärung der Phosphorescenzerscheinungen beim *Chlorophan* (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 30; C. **1907**. I. 687) untersuchen Vff. phosphorescierende Systeme aus Kalk als Verdünnungsmittel und einem binären Gemisch aus dem schwarzen *Praseodymoxyd* (resp. *Terbiumoxyd*) und einer anderen seltenen Erde (weiße Oxyde) als wirksamen Bestandteil. Die Mengenverhältnisse werden variiert, und es zeigt sich, daß die Ggw. der gefärbten Oxyde von Tb oder Pr die von den anderen Oxyden hervorgerufene Phosphorescenz herabdrückt. Andererseits maskieren zwar Sa_2O_3 oder *Dysprosiumoxyd* die Phosphorescenz, die das Praseodymoxyd erzeugt, aber nur zu einem geringen Grade. Die praktisch weißen Salze von Praseodym maskieren die Phosphorescenz des Sa, Tb oder Dysprosiums absolut nicht; dagegen verdecken die Salze von Sa oder Terbium fast vollkommen die Phosphorescenz von Praseodymoxyd.

Durch solche Maskierung lassen sich die Phosphorescenzerscheinungen beim Chlorophan erklären. Man kann ein Prod., das genau das Phosphorescenzspektrum des Chlorophans zeigt, herstellen, indem man zu Kalk einige Prozente des Gemisches der seltenen Erden zufügt, das man bei der rohen Extraktion des Gadolinits erhält, und das viel Pr, Ne, Er, aber wenig Te und Dysprosium enthält, und dann die ganze M. in Fluoride überführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1363—66. [17/6.*].) BRILL.

F. Bourion, *Einwirkung von Chlor und Chlorschwefel auf einige Oxyde.* (Vgl. MATIGNON u. BOURION, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 631; C. **1904**. I. 1056.) Zirkonerde geht etwas unterhalb Rotglut im Cl-S_2Cl_2-Strom in *Zirkoniumchlorid*, $ZrCl_4$, über, welches gewöhnlich durch zurückgehaltenes S_2Cl_2 rötlich gefärbt ist, von diesem aber durch Sublimation im Cl- oder H-Strom befreit werden kann. — Beryllerde liefert unter den gleichen Bedingungen *Berylliumchlorid*, $BeCl_2$, in weißen Nadeln, Titansäure zum geringeren Teil *Titanchlorid*, $TiCl_4$, zum größeren Teil ein gelbes, sehr flüchtiges Oxychlorid. — Völlig reine Ytterbiumerde ergab ein vollkommen weißes *Ytterbiumchlorid*; das früher von MATIGNON auf dem gleichen Wege dargestellte Chlorid besaß eine grüne Farbe. Lanthan-, Cer-, Europium-, Gadolinium-, Terbium- und Dysprosiumoxyd gaben, gleichviel von welcher Oxydationsstufe ausgegangen wurde, sämtlich Chloride von der Formel MCl_3. Das *Gadolinium-* und *Terbiumchlorid* ist weiß, das *Dysprosiumchlorid* hellgelb; das *Europiumchlorid* ist in der M. weiß, zeigt aber bisweilen eine oberflächliche schwarze Färbung. Diese 4 Chloride sind bei ihrem F. kaum flüchtig u. geben Lsgg., welche in genügend verd. Zustande farblos sind, gegen Methylorange neutral reagieren u. mit Lackmus eine weinrote Färbung geben.

Durch langsames Überleiten von trockener Luft über geschmolzenes Dysprosium- und Gadoliniumchlorid erhielt Vf. die Oxychloride DyOCl und GdOCl. Ersteres bildete grünlichgelbe Schuppen, letzteres eine anscheinend amorphe, völlig weiße M. Diese Oxychloride sind bei lebhafter Rotglut nicht flüchtig und lösen sich in verd. H_2SO_4 und HNO_3 erst im Laufe mehrerer Tage; das *Gadoliniumoxychlorid*, welches sich beträchtlich schwerer löst, als das *Dysprosiumoxychlorid*, wird vor der Auflösung langsam, aber deutlich krystallinisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 62—64. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. F. Weinland und **Theodor Schumann**, *Über Monochlorochromsulfat* $\left[Cr^{Cl}_{5\,H_2O}\right]SO_4 \cdot 3\,H_2O$. WEINLAND und KREBS hatten ein grünes u. ein violettes Salz der Zus. $CrClSO_4 \cdot 8H_2O$ beobachtet (Ztschr. f. anorg. Ch. **48**. 251; C. **1906**. I. 901). Zur Darst. des grünen Salzes wurde die H_2SO_4 zu einer konz. Lsg. von grünem Chromchloridhydrat sofort hinzugesetzt. Es wurde nun gefunden, daß sofort ein grünes Sulfat in plattenförmigen Krystallen entsteht, wenn H_2SO_4 zu einer Lsg. gesetzt wird, die schon einige Zeit gestanden hat. In dieser Verb. ist das Cl komplex gebunden, SO_4 außerhalb der Koordinationssphäre. Die drei H_2O verliert das Salz über H_2SO_4 im Vakuum. Durch die B. des Salzes ist bewiesen, daß die Umwandlung des grünen Dichlorochromchlorids in das violette über das Monochlorosalz verläuft. Diesen Übergang hatte zuerst PFEIFFER vermutet, BJERRUM, LAMB aus physikalisch-chemischen Unterss. abgeleitet. Aus einer Lsg. von 49,74% grünem Chromchlorid, die nach OLIE bei 25° in $1^1/_2$ Tagen etwa eine gleiche Anzahl grünes und violettes Salz enthalten soll, wird beim Einleiten von HCl keines von beiden, sondern ein grünes, sehr zersetzliches, noch nicht untersuchtes Salz abgeschieden. Erwärmt man die Lsg. des grünen Dichlorochlorids zum Sieden, so wird der Punkt, bei dem nur Monochlorochromchlorid vorhanden ist, viel schneller erreicht. Eine solche Lsg. gibt mit Benzolsulfosäure oder Phenolsulfosäure die entsprechenden Salze.

Monochlorochrombenzolsulfonat, $CrCl(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 8H_2O$, grüne, säulenförmige Krystalle. — *Monochlorochromphenolsulfonat*, $CrCl(C_6H_4OHSO_3)_2 \cdot 8H_2O$, fein krystallinisches, zers. Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3091—95. 6/7. [25/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Gerald Tattersall Moody, *Der Mechanismus des Rostens von Eisen*. In einen Glaszylinder wurden blanke Eisennägel, teils in vertikaler, teils in schräger Lage aufgestellt, mit reinem W. überschichtet und der Zylinder durch Papier gegen Staub und Verunreinigungen geschützt, derart, daß jedoch Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft in das W. hinein diffundieren konnten. Nach einigen Tagen trübte sich das W., und es schied sich braunes Ferrihydroxyd aus. Der Nd. bildete sich nur an den Köpfen der senkrecht aufgestellten und den oberen Teilen der schräg gestellten Nägel, während die übrigen Teile völlig blank blieben. Werden die Nägel durch eine Schicht von gehärtetem Filtrierpapier von den oberen Wasserschichten getrennt, so bildet sich auch oberhalb des Papiers eine Ablagerung von Ferrihydroxyd. Diese Verss. bestätigen die Theorie des Vfs. (Journ. Chem. Soc. London **89**. 720; C. **1906**. I. 1690), daß das Rosten des Eisens in einer primären Auflösung zu Ferrosalz bei Ggw. von S. (CO_2) und einer nachherigen Oxydation des gelösten Ferrosalzes besteht. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 84—85. [21/3.*].) SACKUR.

Wyndham Rowland Dunstan, *Das Rosten von Eisen*. Der Vf. hat die Theorie aufgestellt, daß Eisen auch bei Abwesenheit von freier S., nur durch W. und Sauerstoff, oxydiert wird (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1548; C. **1905**. II.

1777). Der schützende Einfluß von z. B. Alkali und Chromat wurde durch eine intermediäre B. von H_2O_2 und dessen Zerstörung durch diese Stoffe erklärt. MOODY dagegen hatte angenommen, daß das Rosten nur in Ggw. von S. (CO_2) auftritt (cf. vorst. Referat). Die Wiederholung einiger Verss. unter besonderen Vorsichtsmaßregeln lehren jedoch dem Autor, daß in Übereinstimmung mit seinen früheren Anschauungen Eisen auch bei völliger Abwesenheit von CO_2 rosten kann. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 63—64. [21/2.*].) SACKUR.

E. Isaac und G. Tammann, *Über das Verhalten von Eisen zu Blei, Wismut, Thallium und Cadmium.* Fe und Pb, sowie Fe und Bi lösen sich weder in festem, noch in fl. Zustande ineinander, auch bilden sich keine Verbb. In Th löst es sich in krystallisiertem Zustande nicht auf; ob es sich in fl. löst, kann man bei Verss. unter gewöhnlichem Druck nicht entscheiden, da der F. des Fe über dem Kp. des Th (1515 $\pm$ 2°) liegt. Auch der Kp. des Cd (ca. 770°) liegt unterhalb des F. des Fe. Cd löst sich nicht in geschmolzenem Fe; ob aber, wenn man Fe in geschmolzenes Cd einträgt, das Fe selbst in Cd unl. ist oder eine unl. Verb. bildet, ließ sich nicht entscheiden: der F. des Cd war unverändert, doch hatte sich das ursprüngliche Fe-Pulver zu nierenförmigen Aggregaten zusammengeballt; $CuSO_4$-Lsg. erzeugte auf ihnen keinen roten Überzug. Die Verhältnisse könnten hier ähnlich wie bei Zn-Fe (cf. v. VEGESACK, Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 34; C. **1907**. I. 620) liegen; dies könnte nur durch Aufnahme von Abkühlungskurven bei Drucken, die den Dampfdruck der Mischung übersteigen, entschieden werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 58—62. 7/8. [10/6.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie.) GROSCHUFF.

E. Isaac u. G. Tammann, *Über die Legierungen des Eisens mit Platin* (S. 26). Zur Aufnahme des Zustandsdiagramms wurden die Legierungen von 0—50% Pt zu je 20 g in Porzellanröhren, die von 50—100% Pt zu je 30 g in Magnesiaröhren unter N_2 aus reinem Flußeisen (F. 1527°) und technisch reinstem (0,2% Ir) Pt zusammengeschmolzen. Der F. des Pt wurde zu 1760° angenommen.

Fe und Pt bilden bei höheren Temperaturen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen (Minimum bei 20% Pt und 1500°). Bei tieferen Temperaturen treten Umwandlungen ein, durch welche diese Reihe in zwei weitere Reihen von Mischkrystallen zerfällt, von denen die eine von 0 bis etwa 50% Pt und die andere von 60—100% Pt sich erstreckt. Das Feld der Mischkrystalle von β-Eisen mit Pt ist eng begrenzt und wird leicht ganz übersprungen. Von 10% Pt an wandelt sich das γ-Eisen immer direkt in α-Eisen um (bei 10% Pt ca. 700°, bei 40% Pt von 289—243°). Mit diesen Umwandlungen beim Abkühlen fällt das Auftreten des Magnetismus zusammen (der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen fand bei sehr viel höheren Temperaturen und in unregelmäßiger Weise [bei 40% Pt ca. 500° höher] statt). Die Stärke des Magnetismus scheint proportional dem Fe-Gehalt bis etwa 80% Pt abzunehmen und fällt dann bei 90% Pt auf einen sehr kleinen Wert. Die Angaben von DAUBRÉE (Experimentalgeologie [1880] S. 91), daß die Legierung mit 17% Fe einen sehr starken Magnetismus besitzt und außerdem polarmagnetisch ist, fanden Vff. nicht bestätigt.

In Pt-reicheren Legierungen ist der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen (in Legierungen mit 60 und 70% Pt bei ca. 500°, Wiederkehr derselben bei 300, resp. 380°) nicht an die thermisch nachweisbare Umwandlung der γ-Mischkrystalle (in Legierungen mit 70% Pt bei 989—959°, mit 80% ein Haltepunkt bei 1271°) gebunden. Bei 90% ist der thermische Effekt dieser Umwandlung (1347 bis 1327°) sehr gering; ob das Pt eine analoge Umwandlung zeigt, könnte nur durch genaue Best. der Volumenisobare des Pt (bei etwa 1400°) entschieden werden.

Die Farbe der Reguli wird mit steigendem Pt-Gehalt heller. Der Regulus

mit 50% Pt ist der sprödeste und grobkrystallinisch. Die Härte nimmt von 4,5 beim reinen Fe ab und sinkt bis etwas unter 4 bei 5% Pt, beträgt bei 10% wieder 4,5 und steigt dann bis auf 6 bei 40%, um bis 90% konstant zu bleiben.

Die Mikrostruktur eines natürlichen Platinerzes (9,4% Fe, 88,4% Pt und Ir) war der der künstlichen Legierung mit 80% Pt sehr ähnlich.

Zum Schluß weisen Vff. auf die Analogien und die Unterschiede im Zustandsdiagramm der Fe-Pt-Legierungen zu dem der Ni-Fe-Legierungen (GUERTLER und TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 205; C. **1905**. II. 108) hin. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 63—71. 7/8. [10/6.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie.) GROSCHUFF.

J. Aloy u. **Auber**, *Neue Methode zur Darstellung der Uranosalze.* Das Verf. beruht auf der Reduktion der Uraniverbb. durch Natriumhydrosulfit. Zur Darst. von Uranosulfat, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, trägt man in eine 5—10%ige Uranisulfatlsg., welche keine überschüssige S. enthält, in kleinen Portionen Hydrosulfit als Pulver oder in konz. Lsg. ein, bis ein Nd. entsteht, den man durch einige Tropfen H_2SO_4 wieder zum Verschwinden bringt. Die schön grün gefärbte Lsg. versetzt man mit dem gleichem Volumen 90%ig. A., wäscht den blaßgrünen Nd. zur Entfernung nicht in Rk. getretenen Uranisulfats und überschüssigen Hydrosulfits mehrmals mit alkoholhaltigem W., löst den Rückstand in verd. H_2SO_4 und dunstet die Lsg. bei gelinder Wärme ein. Das Uranooxalat, -phosphat u. -arseniat kann entweder durch doppelte Umsetzung der schwefelsauren Lsg. des Uranosulfats oder durch Reduktion der betreffenden Uranisalze mittels Hydrosulfit erhalten werden. Das Uranooxalat ist ein amorphes Pulver von der Zus. $U(CO_2)_4 \cdot 6H_2O$. Uranylchlorid u. -nitrat ließen sich durch Hydrosulfit ebenfalls zu den korrespondierenden Uranosalzen reduzieren, doch gelang es nicht, dieselben aus ihren grünen Lsgg. in krystallinischer Form abzuscheiden.

Zum Nachweis von Uraniverbb. in Uranosalzen läßt sich die Eigenschaft der Uranisalze, beim Beleuchten mit Bogenlicht durch violettes Glas lebhaft zu fluorescieren, mit Vorteil verwenden. Auf diese Weise konnten Vff. feststellen, daß das nach den alten Methoden dargestellte, anscheinend homogene Uranosulfat stets Uranisulfat enthielt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 569—71. 5/6.) DÜSTERB.

Guinchant, *Silbernitrat. Calorimetrie bei hoher Temperatur.* Vf. fand nach der gewöhnlichen calorimetrischen Methode für die Schmelzwärme des Silbernitrates L = 17,6 Cal. Der daraus berechnete Wert (5,8) für den Quotienten LM/T weicht sehr von der Zahl 10 ab, welche die Regel von FORCRAND voraussehen läßt. Vf. studierte deshalb eine andere direkte Methode: Man bestimmt für einen App. (z. B. ein DEWARsches Gefäß) die Temperaturen, welche sich nach Zufuhr bekannter Wärmemengen auf elektrischem Wege in der Minute einstellen. Zur Messung führt man die Rk. in diesem „Elektrocalorimeter" bei bestimmter elektrisch regulierter Temperatur aus. Die zu messende Wärmemenge ist gleich der Differenz der in beiden Fällen für die Versuchstemperatur benötigten Wärmemengen. Schmelzwärme (elektrocalorimetrisch) für Zinn 14,3 (statt 13,6—14,6), für Quecksilberjodür 9,6 (statt 9,8), für Silbernitrat 17,9. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 320—22. 29/7.) GROSCHUFF.

Arrigo Mazzucchelli, *Über ein neues Derivat des Molybdänperoxyds.* (Vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 429; C. **1907**. I. 303.) *Ammoniummolybdooxalat*, $MoO_3, C_2O_4(NH_4)_2$, das leicht aus einer w. konz. Lsg. von Ammoniumoxalat durch die ber. Menge von $MoO_3, 2H_2O$ erhalten werden kann, wird durch MERCKsches Perhydrol im Verhältnis von 1 Mol. zu 1 Mol. des Salzes quantitativ in eine neue Verb. umgewandelt, deren gelbe Lsg. selbst durch einen Zusatz von

4—5 Vol. 95°ig. A. nicht mehr gefällt wird. Zur Darst. des entsprechenden Ba-Salzes der neuen komplexen Verb. wurde eine Lsg. von Ammoniummolybdooxalat k. mit überschüssigem $BaCl_2$ gefällt, der krystallinische Nd. gewaschen, abfiltriert, mit wenig W. in einem Mörser angerührt, mit etwas überschüssigem Perhydrol behandelt u. mit 1—2 Vol. 95%ig. A. der größte Teil des gebildeten Salzes gefällt. Das so erhaltene *Salz*, gelbe Flocken, entsprach der Zus. $BaC_2O_4MoO_4 + 2^1/_2H_2O$; nur zum Teil l. in k. W., swl. in w. W., ll. in SS., beim allmählichen Erhitzen sich unter schwachem Verpuffen zers. — Die B. einer derartigen Verb. zeigt, wie außer den Fluorperoxysalzen von PICCINI u. den Peroxymolybdaten von PÉCHARD, sowie von MUTHMANN und NAGEL noch andere komplexe Verbb. von Molybdän existieren können, die aktiven Sauerstoff in ihrem Mol. enthalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 963—66. 16/6. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. v. **Wartenberg**, *Der Schmelzpunkt des reinen Wolframs.* Durch Benutzung eines GEISSLERschen Rohres mit WEHNELTscher Kathode (Ann. der Physik [4] **14**. 425. [1904]; **19**. 138. [1906]; eine solche erniedrigt den in gutem Vakuum mehrere Tausend Volt betragenden Kathodenfall auf 1—2 Volt) kann man sehr hohe Temperaturen erzielen, indem man sozusagen eine beliebige Wattzahl auf die beliebig kleine Anodenfläche konzentriert. Vf. benutzte zur Best. des F. von reinem Wolfram (von R. J. MEYER hergegeben) folgenden App.: Die Kathode bestand aus zwei innen von W. durchflossenen Cu-Röhren mit Klemmen am Ende, in die ein 1 cm breites, 6 cm langes, 0,04 mm dickes mit CaO (aus Nitrat) überzogenes Pt-Blech eingeklemmt war, die Anode aus einem 4 mm starken, durch übergeschobenes Glasrohr isolierten Fe-Draht, welchem mit Wasserglas-Magnesiakitt ein Magnesiarohr aufgesetzt war, in das verschieden lange Magnesiaröhrchen von 5 mm Weite gesteckt werden konnten, die einen 4 mm dicken, lose auf der Eisendrahtkuppe ruhenden Wolframstab (hergestellt aus reinem Wolframpulver mit 10% Wolframsäure durch Verreiben mit W. zu einer steifen Paste, Pressen in Stäbe und Reduzieren im H_2-Strom bei heller Rotglut) so bedeckten, daß nur ca. 5 mm heraussah; beide Elektroden ragten durch Quecksilberschliffe in ein 10 cm weites Glasrohr, das einerseits in eine GAEDEsche Pumpe, andererseits in ein Schauglas endete. Bei mindestens Röntgenvakuum wurde erst das Pt-Blech durch Wechselstrom (25 Ampère und 2,5 Volt für ca. 1300°) zum Glühen gebracht und dann der Gleichstrom (zuerst ca. 1 Amp., dann nach Ausglühen der Anode unter fortwährendem Pumpen 10, zuletzt 20 Amp.) eingeschaltet (da sich beim Schmelzen die wirksame Oberfläche verkleinert, gerät das Metall schließlich ins Kochen).

Die Best. des F. von Wolfram geschah mit einem WANNERschen Pyrometer (als Konstante c_2 des WIEN-PLANKschen Gesetzes diente 14600). Die Helligkeit war an einer blanken, schon einmal geschmolzenen Kuppe erheblich niedriger als an einem frischen grauen Wolframstab. „Schwarze Temperatur" des schmelzenden blanken Wolframs 2650 ± 20°, wahrer F. des Wolframs 2800—2850°. Das Wolfram verunreinigt sich nicht; leichter flüchtige Verunreinigungen (z. B. Fe im Handelswolfram) verdampfen dabei.

Die erhaltenen Kugeln von reinem Wolfram sehen wie hochpoliertes Pt aus, lassen sich eindrücken, zerspringen aber bei größerem Druck und schlossen Hohlräume ein (D. 17,6—18,3, grob gepulvert 19,0—19,2; großblätterig, radialkrystallinisch). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3287—91. 20/7. [9/7.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

G. T. **Beilby**, *Der harte und weiche Zustand in duktilen Metallen.* Der Vf. berichtet über eine Reihe von Verss., die er an Drähten von *Gold*, *Silber* und *Kupfer* gemacht hat, und die die verschiedenen Veränderungen der mechanischen

Eigenschaften, der Mikrokrystallstruktur und der thermoelektrischen Kraft beim Härten festzustellen geeignet sind. Besonders beim Silber tritt zwischen dem weichen und dem harten Metall eine relativ hohe Thermokraft auf. Die Einzelheiten der Messungen und Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 463—80. 2/8. [27/6.*].) SACKUR.

A. v. **Vegesack**, *Über die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn.* Allgemeiner Teil. In der Mitteilung von SAHMEN u. v. VEGESACK (S. 5) sind binäre Verbb. noch nicht berücksichtigt worden. Vf. gibt zunächt im Anschluß an ROOZEBOOM (Ztschr. f. physik. Ch. **12**. 359; C. **93**. II. 963) eine Übersicht über die möglichen Arten der Kurven des univarianten und der Punkte des nonvarianten Gleichgewichtes in einem ternären System mit binären Verbb. Mit Rücksicht auf die nachfolgende experimentelle Unters. betrachtet Vf. eingehend an der Hand von Kurvendarstst. den Fall, daß in einem ternären System $A\,B\,C$ zwei binäre Verbb. $A_m\,B_n$ (= D) und $A_{m1}\,C_{n1}$ (= E) auftreten, die unzersetzt schmelzen; es wird vorausgesetzt, daß die Komponenten A, B u. C im fl. Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, u. daß weder ternäre Verbb., noch ternäre Mischkrystalle vorkommen. Vf. beschränkt sich auf folgende Spezialfälle:

I. Es treten keine binären Mischkrystalle auf; die Rkk. bei den Temperaturen der varianten Punkte mit drei festen Phasen verlaufen nach der Gleichung:

$$\text{Schmelze} \rightleftharpoons \text{Krystall I} + \text{Krystall II} + \text{Krystall III}.$$

Das Raumdiagramm läßt sich durch senkrechte Schnitte (durch D u. E und durch C u. D, bezw. B u. E) in Prismen teilen, die sich in derselben Weise auf Grund von Abkühlungskurven untersuchen lassen, wie es von SAHMEN u. v. VEGESACK für einfache ternäre Systeme, in welchen weder Verbb., noch Mischkrystalle auftreten, gezeigt wurde.

II. Die beiden binären Verbindungen D und E sind isomorph. Das Diagramm läßt sich durch einen senkrechten Schnitt durch D und E in zwei gesondert zu untersuchende Teile trennen. Während $A\,D\,E$ sich als selbständiges Dreistoffsystem, in welchem 2 Komponenten feste Lsgg. miteinander bilden, in deren Bestand die dritte (A) nicht eintritt, auffassen läßt, zeigt $B\,C\,D\,E$ noch nicht erörterte Verhältnisse.

1. D und E bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, die bei Temperaturen zwischen den FF. von reinem D und reinem E schmelzen. Befindet sich die Konzentration (o') des nonvarianten Punktes o innerhalb des Dreieckes $B'\,C\,\mu_1'$, dessen Ecken die Zus. der drei festen Phasen B, C u. μ_1 (ein Mischkrystall der Reihe $D\,E$) angeben, welche mit der Schmelze o im Gleichgewicht sind, so zeigen die Abkühlungskurven zwei Knicke mit an den zweiten Knick sich anschließendem Krystallisationsintervall, an welches sich noch ein Haltepunkt anschließt, wenn die Anfangskonzentration sich innerhalb des Dreieckes $B'\,C'\,\mu_1'$ befindet. Befindet sich o' außerhalb des Dreieckes $B'\,C'\,\mu_1'$, so kommen drei Typen von Abkühlungskurven vor: mit zwei Knicken u. anschließendem Krystallisationsintervall, mit zwei Knicken, Intervall und anschließendem Haltepunkt, mit zwei Knicken, Intervall, Haltepunkt und einem zweiten anschließenden Intervall. In beiden Fällen sind im Konzentrationsgebiet $B'\,C'\,D'\,E'$ drei Flächen der primären u. sechs (davon zwei nach der primären Krystallisation der Mischkrystalle $D\,E$) der sekundären Krystallisation. In dem ersteren Fall erstreckt sich die Ebene der eutektischen Krystallisation über das Gebiet des Dreieckes $B'\,C'\,\mu_1'$, und der Scheitelpunkt der Zeitpyramide befindet sich über o'; in dem anderen erstrekt sich die eutektische Ebene über das Gebiet des Viereckes $B'\,C'\,o'\,\mu_1'$, und der Scheitelpunkt befindet sich über dem Schnittpunkt der Diagonalen desselben.

2. In der Reihe der Mischkrystalle von D u. E tritt eine Lücke auf. Die Diagramme der beiden hierher gehörigen typischen Fälle lassen sich durch geeignete Schnitte (außer durch D u. E z. B. durch B und den Maximalpunkt der Kurve des univarianten Gleichgewichtes, auf welcher gleichzeitig B u. Mischkrystalle der an E reicheren Reihe krystallisieren) in einzelne Teile zerlegen, die wie die Fälle I. u. II. 1. behandelt werden können.

Spezieller Teil. Für die binären Systeme sind die Angaben von GRUBE (Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 117; **46**. 76; C. **1905**. I. 1000; II. 747), sowie von KURNAKOW und STEPANOW (Ztschr. f. anorg. Ch. **46**. 177; C. **1905**. II. 959) über die Pb-Mg- und Sn-Mg-Legierungen, ferner von KAPP (Dissert., Königsberg 1901) über Pb-Sn Legierungen benutzt worden. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei GRUBE; es wurde stets ein gleiches Volumen der Metalle abgewogen.

Der wichtigste untersuchte Schnitt ist der Schnitt $SnMg_2 \longleftrightarrow PbMg_2$. In Übereinstimmung mit der Theorie läßt sich dieser als binäres System betrachten, dessen Komponenten die beiden Verbb. sind. Letztere sind miteinander isomorph, jedoch im festen Zustand nur begrenzt ineinander l.; bei 570° (der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes) findet die Rk.:

$$\text{Mischkrystall } \alpha_1 + \text{Schmelze } q \rightleftharpoons \text{Mischkrystall } \beta_1$$

statt (α_1 gesättigter Mischkrystall der $SnMg_2$-reicheren Reihe, β_1 gesättigter Mischkrystall der $PbMg_2$-reicheren Reihe; Zus. von α_1 22% Mg, 21% Sn und 57% Pb, von β_1 fast $= q$, von q 19,3% Mg, 1,2% Sn u. 79,5% Pb).

Außer diesem Schnitt wurde noch eine größere Anzahl anderer untersucht. Bezüglich derselben muß auf das Original verwiesen werden. Es ergab sich aus ihnen, daß im ganzen ternären System außer den Verbb. $SnMg_2$ und $PbMg_2$, ihren Mischkrystallen (als α-, bezw. β-Krystalle unterschieden) und den reinen Komponenten Pb, Mg, Sn keine weiteren festen Phasen auftreten. Vf. hat in einem aus Gips angefertigten u. im Original photographisch wiedergegebenen Raummodell die verschiedenen Flächen der primären Krystallisation und die Kurven des univarianten Gleichgewichtes, die diese Flächen begrenzen, dargestellt. — Binäre Punkte: F. von $SnMg_2$ (29,05% Mg, 70,95% Sn) 783°; F. von $PbMg_2$ (19,06% Mg, 80,94% Pb) 551°; Eutektikum Mg und $SnMg_2$ (39% Mg, 61% Sn) 565°; Eutektikum Sn und $SnMg_2$ (2,5% Mg, 97,5% Sn) 209°; Eutektikum Sn u. Pb (65,5% Sn, 34,5% Pb) 189°. — Ternäre Punkte: Eutektikum Sn, Pb und α-Mischkrystalle (1,5% Mg, 68,5% Sn, 30% Pb) 166°; Eutektikum Pb, α- und β-Mischkrystalle (3% Mg, 97% Pb; fällt praktisch mit dem binären Eutektikum Pb und $PbMg_2$ zusammen) 248°; Eutektikum Sn, α- und β-Mischkrystalle (33% Mg, 67% Pb; fällt praktisch mit dem binären Eutektikum Mg u. $PbMg_2$ zusammen) 467°. — Die Grenzkurve für Pb u. α-Mischkrystalle zeigt ein Maximum bei 1,0% Mg, 2,5% Sn, 96,5% Pb und 300°, die Grenzkurve für α- und β-Mischkrystalle ein Maximum bei q.

Die mkr. Unters. bestätigte die aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Schlüsse. Die Legierungen aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $SnMg_2 \longleftrightarrow PbMg_2$ waren von vielen großen Poren durchsetzt, sehr spröde und brüchig u. oxydierten sich schnell an feuchter Luft, ebenso wie die beiden reinen Verbb. (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 367—416. 31/7. [18/5.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chem. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Robert S. Williams, *Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silicium und Zinn, des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei.* Zur thermischen Analyse nach TAMMANN wurden gleiche Volumina der Mischungen (ca. 20 g) unter N_2 (meist in Porzellanröhren) im elektrischen Ofen

zusammengeschmolzen. Die Temperaturen sind auf die FF. des Sn (231,9), Pb (326,9), Sb (630,6), Cu (1084,0), Ni (1451,0°) bezogen.

Sb-Mn-Legierungen. Sb und Mn mischen sich im fl. Zustande in allen Verhältnissen und geben zwei (silbergraue) Verbb., Sb_2Mn_3 (Härte 2—3), u. $SbMn_2$ (Härte 3—4; wird von 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. stärker angegriffen u. stärker gelb gefärbt als die andere Verb.). Sb_2Mn_3 bildet mit Sb Mischkrystalle von 50—60 At.-% Mn; der gesättigte Mischkrystall mit 50 At.-% Mn krystallisiert bei 577° (17,8 At.-% Mn) eutektisch mit Sb, der Mischkrystall mit 60 At.-% zers. sich beim Erhitzen bei 852° in den gesättigten Mischkrystall mit 65 At.-% Mn der Verb. $SbMn_2$ und Schmelze. $SbMn_2$ schmilzt unzers. bei 919°, nimmt sowohl Sb als auch Mn auf unter B. von Mischkrystallen mit 65—69 At.-% Mn; der Mischkrystall mit 69 At.-% Mn krystallisiert bei 899° (72,7 At.-% Mn) eutektisch mit Mn.

Nach HEUSLER (Ztschr. f. anorg. Ch. **17**. 260; C. **1904**. I. 1181) bilden Sb und Mn magnetisierbare Legierungen. Vf. fand die stärkste magnetische Permeabilität bei der Legierung der Zus. $SbMn_2$; die Verb. Sb_2Mn_3 ist etwas weniger magnetisierbar. Nach der Methode von TAMMANN (cf. GUERTLER u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **42**. 359; C. **1905**. I. 215) fand Vf., daß die Temperatur, bei der die Permeabilität beim Erhitzen verschwindet u. beim Abkühlen wieder eintritt, für $SbMn_2$ bei 250—260° und für Sb_2Mn_3 bei 320—330° liegt, und durch die isomorphe Beimischung von Sb, bezw. Mn anscheinend nicht verändert wird. Eine Verb. MnSb, der WEDEKIND (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 850; C. **1906**. I. 124; Ber. Dtsch. Physik. Ges. **4**. 412; C. **1907**. I. 936; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1259; C. **1907**. I. 1566) die Magnetisierbarkeit zuschrieb, existiert nicht.

Sb-Cr-Legierungen. Die Cr-reicheren Legierungen (von 70 At.-% Cr ab) mußten in Magnesiagefäßen zusammengeschmolzen werden, da geschmolzenes Cr Porzellan angreift. Die Schutzröhren des Thermoelementes wurden mit Pt-Blech und einer Magnesiaschicht (cf. LEVIN u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **47**. 136; C. **1905**. II. 1316) umgeben.

Cr und Sb mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen u. bilden zwei Verbb., Sb_2Cr (silberweiß, außerordentlich spröde, wird von verd. SS. wenig angegriffen u. gelb gefärbt; Härte 2—3; zers. sich beim Erhitzen bei 675° in SbCr und Schmelze mit 10,8 At.-% Cr), u. SbCr (Bruch dunkelgrau, kann zwischen den Fingern zerdrückt werden, wird von verd. SS. leicht angegriffen und schwarz gefärbt; Härte 3—4; F. ca. 1111°). Eutektikum Sb_2Cr und Sb (4,5 At.-% Sb) 620°. SbCr u. Cr bilden miteinander Mischkrystalle mit einer Lücke von 52,5 bis 94/95 At.-% Cr (Eutektikum 1098° und 58 At.-% Cr).

Die Legierungen sind alle sehr spröde und zwischen 40 u. 85 At.-% Cr kaum zu polieren; zur mkr. Unters. wurden sie mit verd. HNO_3 geätzt.

Sb-Sn-Legierungen. Sb u. Sn (wurden in Glasröhren zusammengeschmolzen) mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen und bilden miteinander drei Reihen von Mischkrystallen, von 0 bis ca. 8, von 49,8—52,8 und von 90 bis 100 At.-% Sb. Das Endglied der ersten Reihe (mit 8 At.-%) zers. sich beim Erhitzen bei 243° in den Mischkrystall mit 49,8 At.-% (kann wegen seiner einfachen Zus. auch als chemische Verb. SbSn aufgefaßt werden) und Schmelze (ca. 8 At.-%), ebenso der Mischkrystall mit 52,8 At.-% bei 420° in den Mischkrystall mit 90 At.-% und Schmelze (49,8% Sb). Den von REINDERS (Ztschr. f. anorg. Ch. **25**. 113; C. **1900**. II. 709), sowie von GALLAGHER (Journ. of Physical Chem. **10**. 93; C. **1906**. I. 1690) angegebenen kleinen thermischen Effekt bei 310, bezw. 313 u. 319° konnte Vf. selbst mit 130 g Legierung nicht wahrnehmen. Zur mkr. Unters. wurden die Schliffe von 0—20 At.-% Sb mit verd. HCl, die übrigen mit 10%ig. alkoh. $FeCl_3$-Lsg. geätzt. Zuletzt wird noch gezeigt, daß die von REINDERS u. von GALLAGHER

gegebenen Diagramme nicht in jeder Hinsicht den vom Vf. ermittelten Tatsachen gerecht werden.

Sb-Si-Legierungen. Verbb. sind nicht vorhanden. Die Schmelzkurve fällt mit abnehmendem Si-Gehalt langsam vom F. des Si, bis etwa 6% Si und 1200°, um dann steil zum F. des Sb herabzufallen. Primär scheiden sich Mischkrystalle von Si (gesättigter ca. 1,0% Sb) ab; der Rest krystallisiert erst beim F. des Sb u. muß praktisch reines Sb sein.

Bi-Si-Legierungen. Si u. Bi sind beim F. des Si nicht miteinander mischbar. Si bildet die leichtere Schicht; Bi ist in ihr nicht nachweisbar. Bei 1414° lösen sich nicht mehr als 20% Si in Bi; die geringe (ca. 3°), vom Vf. gefundene Erniedrigung des F. des Bi durch Si-Zusatz kann auch von den Verunreinigungen des Si herrühren.

Bi-Cr-Legierungen. Die gegenseitige Löslichkeit der geschmolzenen Metalle ist beim F. des Cr so gering, daß sie nicht festgestellt werden konnte.

Mn-Sn-Legierungen. Mn und Sn mischen sich im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen u. bilden die Verbb. $SnMn_4$, $SnMn_2$ und SnMn. Mn krystallisiert nicht rein, sondern als Mischkrystall mit einem Gehalt bis zu 4 Atom-% Sn. Bei 989° setzt sich der gesättigte Mischkrystall mit der restierenden Schmelze in die Verb. $SnMn_4$ (Härte 4—5) um, diese bei 898° in $SnMn_2$ (Härte 3—4; beide Verbb. sind in der Farbe poliertem Stahl ähnlich) und die letztere bei 541° in die Verb. SnMn (silberweiß; infolge von Umhüllungen der primär ausgeschiedenen Verbb. findet die Umsetzung nicht vollständig statt; die Formel ist infolge dessen nicht sicher erwiesen). Beim Schleifen brechen die Krystalle von SnMn leicht heraus. Die Angreifbarkeit der Verbb. durch verd. SS. nimmt ab von Mn zu SnMn. Für die mkr. Unters. wurden die Schliffe von 0—60 Atom-% Mn mit dem Dampf von konz. HNO_3 (Sn wird in Ggw. von $SnMn_2$ dunkelbraun gefärbt), von 60—80 mit $FeCl_3$-Lsg., von 80 Atom-% ac mit verd. HNO_3 geätzt.

$SnMn_4$ ist polarmagnetisch (der Nordpol befand sich bald am oberen, bald am unteren Ende der Reguli), $SnMn_2$ schwach magnetisierbar, SnMn nicht merklich magnetisierbar.

Mn-Pb-Legierungen. Aus Schmelzen von 0—10% Pb scheidet sich primär Mn aus; der F. des Mn wird dabei von 1228 auf 1197° erniedrigt. Zwischen 10 und 88% Pb bei 1197° befindet sich im flüssigen Zustand eine Mischungslücke; es tritt Schichtenbildung ein. Wenn während der Krystallisation die Mn-reichere Schicht aufgezehrt ist, scheidet sich der Rest des Mn aus der Mn-ärmeren Schicht bis zum F. des Pb allmählich vollständig aus. Die Mn-Pb Legierungen sind nicht magnetisierbar. (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 1—33. 7/8. [1/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

J. Sand und F. Breest, *Zur chemischen Statik und Kinetik der Quecksilberäthylenverbindungen.* Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur *Äthylen* in wss. $HgCl_2$-Lsg., so tritt bald stark saure Rk. auf unter B. von *Quecksilberäthanolchlorid* (vgl. SAND, LIEBIGS Ann. **329**. 135; C. **1903**. II. 1413). Übergießt man andererseits das Äthanolchlorid mit konz. HCl, so entsteht unter Aufbrausen C_2H_4. Beide Rkk. verlaufen gleichzeitig bis zu einem Gleichgewichtszustand nach dem Schema:

$$HgCl_2 + C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OHgCl + H^{\cdot} + Cl'.$$

Dieses Gleichgewicht wird von den Vff. untersucht, und zwar zunächst, indem die Zunahme der Leitfähigkeit von $HgCl_2$-Lsg. beim Einleiten von C_2H_4 von dem

kleinen, der Hydrolyse von $HgCl_2$ entsprechenden Anfangswert bis zu dem dem obigen Gleichgewicht entsprechenden konstanten Maximalwert verfolgt wird. Aus diesem Wert lassen sich die Endkonzentrationen berechnen, indem die Komplexbildung zwischen $HgCl_2$ und Cl' passend berücksichtigt wird. Es wird so die Gleichgewichtskonstante der obigen Rk. (von links nach rechts gelesen) bei 25° zu $k = {}^1/_\alpha \cdot 2{,}81 \cdot 10^{-7}$ bestimmt, worin α die molare Konzentration des Äthylens beim Partialdruck 1 mm Hg ist.

Die Gleichgewichtskonstante wird von der anderen Seite her, durch Zers. von Quecksilberäthanolchlorid mit HCl in geschlossenen Gefäßen, durch Messung der Druckzunahme während des Ablaufes der Rk. zu $k = {}^1/_\alpha \cdot 1{,}28 \cdot 10^{-7}$ bei 25° gemessen. Die beiden k-Werte stimmen der Größenordnung nach gut überein.

Die gefundenen Leitfähigkeitskurven geben auch Werte für die Geschwindigkeit der Rk., woraus sich Schlüsse auf die Reaktionsordnung ziehen lassen. Es könnte sein, daß die Rk. der B. von Äthanolsalz dimolar, die Gegenrk. monomolar verläuft, oder daß die Hauptrk. trimolar, die Gegenrk. dimolar vor sich geht. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten erlauben die bisherigen Verss. aber nicht.

Was die Nebenrk. zwischen Quecksilberchlorid und Salzsäure anbelangt, die bei den obigen Verss. berücksichtigt werden mußte, zeigen die Vff., daß die Ansicht SHERILLS (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 705; C. **1904**. I. 571), daß diese Rk. nach dem Schema $HgCl_2 + 2Cl' = HgCl_4''$ erfolgt, unrichtig ist, daß vielmehr die Komplexbildung nach der Gleichung $HgCl_2 + Cl' = HgCl_3'$ vor sich geht. Aus den Messungen SHERILLS selbst läßt sich dies bestätigen und die Gleichgewichtskonstante dieser Komplexbildung zu $K_1 = 11{,}5$ (25°) ableiten. (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 424—43. 11/6. München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.) BRILL.

Louis Henry, *Über die Synthese des sekundären Isoamylalkohols*, $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_3$. Läßt man Isobutylenoxyd, $(CH_3)_2\overline{C \cdot O \cdot CH_2}$, auf CH_3MgBr in Ggw. von Ä. einwirken, so erhält man an Stelle des erwarteten primären oder tertiären A. den sekundären Isoamylalkohol, $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_3$, Kp. 113—114°, in einer Ausbeute von 80%. Allem Anschein nach lagert sich also das Isobutylenoxyd in Ggw. der Organomagnesiumverb. zuvor in den isomeren Isobutylaldehyd um. — Die B. des sekundären Isoamylalkohols aus Monobromacetylbromid, bezw. Monochloracetylchlorid und Zinkmethyl nach WINOGRADOW und BOGOMOLEZ läßt sich nunmehr wie folgt erklären: Die COBr-, bezw. COCl-Gruppe reagiert zuerst auf die Zinkverb. unter B. des Komplexes $(CH_3)_2C(OZnCH_3) \cdot CH_2Br$, beziehungsweise $(CH_3)_2C(OZnCH_3) \cdot CH_2Cl$; hierauf bildet die CH_2Br-, bezw. CH_2Cl-Gruppe mit dem v. Komplex $COZnCH_3$ vorübergehend Isobutylenoxyd, welches sogleich mit dem Zinkmethyl unter B. des sekundären Isoamylalkohols weiter reagiert.

Die B. des Isobutylenoxyds u. dessen Einw. auf CH_3MgBr (B. von sekundärem Isoamylalkohol) läßt sich in einer einzigen Operation ausführen, wenn man Monochloraceton auf 2 Mol. CH_3MgBr einwirken läßt, doch verläuft die Rk. nicht sehr glatt. — Aus Monochloracetylchlorid und 3 Mol. CH_3MgBr in Ggw. von Ä. entsteht bei genügend langer Einw. ebenfalls sekundärer Isoamylalkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 21—25. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, *Über das Tetramethyläthylenoxyd*. Vf. zeigt an einigen vorläufigen Verss., mit welchen Schwierigkeiten die Darst. von reinem Tetramethyläthylenoxyd verbunden ist. Studiert wurde ein Prod., welches durch Sättigen von wasserfreiem Pinakon mit trockenem HCl-Gas u. Dest. des gebildeten Chlorhydrins über KOH erhalten worden war. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 586—90. 5/6. [3/5.] Gent.) DÜSTERBEHN.

G. Ponzio, *Über die Chlormethylnitrolsäure.* Entgegen GLUTZ (Journ. f. prakt. Ch. **1.** 141 [1870] und BARBAGLIA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6.** 321; **7.** 467) erhielt Vf. bei Einw. von HNO_3 auf reines Monochloraceton neben *Oxalsäure* eine von Chlorisonitrosoaceton verschiedene Verb. $CHClO_3N_2$, die sich als *Chlormethylnitrolsäure*, $CCl(NO_2):NOH$, erwies. Zur Darst. dieser S. werden 20 g Monochloraceton und 50 g HNO_3, D. 1,48, in einem 1500 ccm-Kolben am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt (Ausbeute 6—7 g S.). Auch unter den verschiedensten Bedingungen wurde die B. von Chlorisonitrosoaceton nicht beobachtet. Letzteres (4 g) geht beim 15—20 Minuten langen Erhitzen mit 10 g HNO_3, D. 1,48, im Wasserbade ebenfalls in Chlormethylnitrolsäure über, so daß also anzunehmen ist, daß bei Einw. von HNO_3 auf Monochloraceton sich Chlorisonitrosoaceton intermediär bildet, das von der überschüssigen HNO_3 sofort weiter in Oxalsäure und Chlormethylnitrolsäure gespalten wird:

$$CH_3COCH_2Cl \longrightarrow CH_3COC(Cl):NOH \begin{cases} COOH\cdot COOH \\ CCl(NO)_2:NOH \end{cases}.$$

Chlormethylnitrolsäure, $CCl(NO_2):NOH$, gelbliche, oft mehrere cm lange Nadeln (aus Chlf.), F. 101° unter Zers. und Entw. roter Dämpfe, in zugeschm. Gefäßen haltbar, an der Luft sich allmählich zers. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Essigsäure 128 und 124, ber. 124,5, sll. in k. Ä. und Eg., swl. in k. Chlf., CCl_4 u. Bzl., unl. in PAe., mit W. sich in CO_2, HCl und N_2O zers., auch in verd. Alkalien und Erdalkalien zerfallend, in Ggw. von SS. ziemlich beständig; so kann eine Lsg. in verd. HNO_3 bis zum Kochen erhitzt werden, doch tritt bei längerem Kochen auch mit HCl Zers. ein. Reagiert nicht in äth. Lsg. mit $AgNO_2$ und macht aus Silberbenzoat Benzoesäure frei. (Gaz. chim. ital. **37.** II. 40—48. 27/7. [April.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio u. G. Charrier, *Über die Brommethylnitrolsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. von *Bromisonitrosoaceton*, $CH_3COC(Br):NOH$, werden gleiche Vol. von Aceton u. HNO_3, D. 1,4, unter Wasserkühlung vorsichtig mittels einer bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Pipette mit 10—12 Tropfen HNO_3, D. 1,52, versetzt, nach einigen Tagen nach Zusatz des gleichen Vol. W. mit Ä. extrahiert und der Ä.-Rückstand mit dem gleichen Vol. HBr, D. 1,94, unter Eiskühlung behandelt (Ausbeute 40 g aus 100 g Aceton). Weiße Prismen, $C_3H_4O_2NBr$ (aus Bzl.), F. 123 bis 124°, ll. in A. und Ä., l. in W., swl. in k., ll. in w. Bzl. u. Chlf., unl. in PAe. Liefert mit der gleichen Menge HNO_3, D. 1,48, beim $^1/_4$-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade etwa 10% *Brommethylnitrolsäure*, 50% *Dibromdinitromethan*, *Oxalsäure* und Spuren von *Tetrabromkohlenstoff*. Es ist wohl anzunehmen, daß ein Teil der Brommethylnitrolsäure von der überschüssigen HNO_3 in Monobromdinitromethan, $CHBr(NO_2)_2$, umgewandelt wird, das sich bekanntlich von selbst, besonders bei Ggw. von SS., in Dibromdinitromethan, $CBr_2(NO_2)_2$, dem Hauptprod. der obigen Rk., und in CBr_4 verwandelt. Da man nun vom Dibromdinitromethan mittels alkoh. KOH leicht das K-Salz des Monobromdinitromethans, $CKBr(NO_2)_2$, erhalten kann, so bietet die Rk. zwischen Bromisonitrosoaceton und HNO_3 ein gutes Verf. zur Darst. von $CBr_2(NO_2)_2$ und $CKBr(NO_2)_2$ dar. — *Brommethylnitrolsäure*, $CBr(NO_2):NOH$. Gelbliche Nadeln (aus Chlf.), F. 93° unter Entw. roter Dämpfe, weit weniger stabil als die entsprechende Chlorsäure, selbst im trockenen Vakuum nur einige Tage haltbar und an feuchter Luft einen stechenden Geruch annehmend. Unl. in PAe., sll. in k. Ä. und A., wl. in k. Bzl. und Chlf., aus Chlf. nur unter baldiger Eiskühlung nach vorherigem Erhitzen auf 50° umkrystallisierbar; in W. sich zu CO_2, HBr und N_2O zers. L. in verd. Alkalien unter Rotfärbung und Zers., in SS. dagegen ziemlich beständig. — *Dibromdinitromethan*, $CBr_2(NO_2)_2$, schwach gelbliches Öl mit

stechendem Geruch, mit Dämpfen flüchtig. — *K-Salz des Monobromdinitromethans*, $CBrK(NO_2)_2$, gelbe, glänzende Prismen (aus sd. W.). (Gaz. chim. ital. **37**. II. 99 bis 104. 27/7. [Juni.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Marcel Delépine, *Über das Äthylidenimin (Aldehydammoniak) und das Hexaäthylidentetramin.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 590—95. 5/6. — C. **1907**. II. 33.) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler und **R. Reis**, *Über die Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf Chloralhydrat.* Ausgangspunkt der Unterss. war die in der Literatur (vgl. SCHAER-ZENETTI, Anl. z. analyt.-chem. Übungsarb. S. 93) zu findende Angabe, daß *Chlf.* beim Erhitzen mit gebr. Magnesia und W. nicht zers. werde, während *Chloral* durch diese Behandlung Chlf. und ameisensaures Mg bilde. Die Vff. stellen fest, daß Chlf. weder in der Kälte, noch bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade angegriffen wurde, wenn man es der Einw. eines Gemisches von $MgSO_4$ und Kalilauge oder anstatt dessen von gebr. Magnesia und W. aussetzte. In derselben Weise mit Chloralhydrat angestellte Verss. ergaben, daß die Resultate von Zeit u. Temperatur sehr abhängig sind, so daß das Verf. für eine quantitative Chloralbest. nicht in Frage kommt. Bei der Zers. des Chlorals durch das $Mg(OH)_2$ tritt außer der zu Chlf. und Formiat führenden Hauptrk. noch eine Nebenrk. auf, die mehr Alkali verbraucht, als die Hauptrk., und CO und Cl′ bildet (vgl. BELAHOUBEK, C. **98**. I. 598). (Apoth.-Ztg. **22**. 678—79. 14/8. Straßburg i. Els. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) BLOCH.

A. E. Arbusow, *Über die Darstellung von Ketonacetalen.* (Vorläufige Mitteilung.) Veranlaßt durch die Veröffentlichung von REITTER, HESS (S. 683) über aliphatische Orthoketonäther und Orthosäureester, teilt Vf. kurz seine bisherigen Erfahrungen über die *Darst. von Acetalen durch Einw. von Orthoameisensäureester auf Ketone* mit. — Aus Orthoameisensäureester, A. u. Aceton erhält man neben *Ameisensäureäthylester*, $HCOOC_2H_5$, Kp. 54,5—55,5°, den intensiv pfefferminzartig riechenden *Orthoacetondiäthyläther*, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$; Kp. 114—115°. Derselbe entsteht auch aus Orthoameisensäureester und Aceton bei Ggw. geringer Mengen H_2SO_4. — *Acetophenonacetal*, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$, aus Acetophenon, Orthoameisensäureester u. A.; Kp_{17}. 103,5—104°. — *Monochloracetonacetal*, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2Cl$, aus Chloraceton, Orthoameisensäureester, A. und wenig konz. H_2SO_4. Fl. von angenehmem Geruch; Kp_{12}. 57°; Kp. 162—163°; D^{14}_0. 1,0002. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3301—4. 20/7. [11/7.] Nowo Alexandria. Chem. Lab. d. Landw. Inst.) STELZNER.

E. E. Blaise u. **M. Maire**, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organometallderivate des Zinks. Ungesättigte, α,β-acyclische Ketone.* Zur Darst. der ungesättigten α,β-acyclischen Ketone geht man von den β-Oxysäuren aus, welche man durch Kondensation der α-halogensubstituierten Fettsäureester mit Aldehyden oder Ketonen in Ggw. von Zn erhält, acetyliert sie, falls die Alkoholgruppe eine primäre oder sekundäre ist, behandelt das Acetylderivat mit Thionylchlorid, läßt das gebildete Säurechlorid auf die gemischte Organozinkverb. einwirken und verseift die resultierenden β-acetoxylierten Ketone:

$$R \cdot CHOH \cdot CHR' \cdot COOH \longrightarrow R \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CHR' \cdot COCl$$
$$\longrightarrow R \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CHR' \cdot CO \cdot R'' \longrightarrow R \cdot CH : CR' \cdot CO \cdot R''.$$

Ist die Alkoholgruppe der Oxysäure eine tertiäre, so geht die S. bei der Acetylierung in die korrespondierende ungesättigte S. über; das Chlorid dieser ungesättigten S. reagiert in diesem Falle mit der gemischten Organozinkverb. unter B. des korrespondierenden ungesättigten Ketons. In den anderen Fällen ist dieses

nicht der Fall; wenn die Kohlenstoffkette nicht genügend substituiert ist, wird die Säurechloridgruppe durch die Organozinkverb. in eine tertiäre Alkoholgruppe verwandelt, welche das vorhandene Säurechlorid esterifiziert:

$$CH_2 : C(C_2H_5)\cdot COCl \longrightarrow CH_2 : C(C_2H_5)\cdot CR_2\cdot O\cdot CO\cdot C(C_2H_5) : CH_2.$$

Die Konstitution der intermediär entstehenden acetoxylierten Ketone scheint nicht die n. zu sein.

Ungesättigte acyclische Ketone bilden sich auch bei der Einw. der Organomagnesiumverbb. auf den Semiorthooxalsäureester u. den β-Äthoxycrotonsäureester. Im ersteren Falle verläuft die Rk. im erwarteten Sinne:

$$C_2H_5OOC\cdot C(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (R\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C(OC_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot R$$
$$\longrightarrow (R\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot R \longrightarrow R\cdot CH : C(CH_2\cdot R)\cdot CO\cdot CH_2\cdot R,$$

doch sind 5 Mol. der Organomagnesiumverb. erforderlich, ferner entstehen nur Ketone von einem gewissen Typus, u. endlich ist das Ausgangsmaterial schwer zu beschaffen. Im zweiten Falle verläuft die Rk. in anormaler Weise, indem nur ein Mol. der Organomagnesiumverb. auf die Estergruppe reagiert und diese in eine Ketongruppe verwandelt, während ein zweites Mol. die Äthoxylgruppe gegen eine Alkylgruppe ersetzt:

$$CH_3\cdot C(OC_2H_5) : CH\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3\cdot CR : CH\cdot CO\cdot R.$$

Die Ausbeuten sind im letzteren Falle nicht gut, auch bildet sich eine beträchtliche Menge von Polymerisationsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 73—75. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier u. A. Mailhe, *Über die direkte Hydrierung der Säureanhydride der Methanreihe.* Wird *Essigsäureanhydrid* zusammen mit überschüssigem H über reduziertes, auf 180° erhitztes Ni geleitet, so spaltet es sich zunächst in 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Essigsäure:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot OC\cdot CH_3 + H_2 = CH_3\cdot CHO + CH_3\cdot COOH.$$

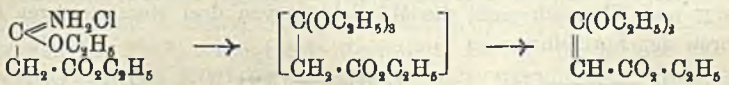
Der größte Teil des Aldehyds wird sodann zu A. reduziert, welch letzterer sich teilweise zu Äthylacetat esterifiziert, wobei das freiwerdende W. einen entsprechenden Teil des Anhydrids in Essigsäure verwandelt. Eine zweite Möglichkeit zur Erklärung der Rk. besteht in der Annahme, daß nur eine der beiden CO-Gruppen des Anhydrids reduziert und der entstehende Ester weiter z. T. in A. u. Aldehyd zerlegt wird:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot OC\cdot CH_3 + H_4 = H_2O + CH_3\cdot COOC_2H_5,$$
$$CH_3\cdot COOC_2H_5 + H_2 = C_2H_5OH + CH_3\cdot CHO.$$

Die letztere Erklärung ist deshalb unannehmbar, weil *Äthylacetat* sich beim Überleiten über 180—200° h. Ni noch nicht merklich verändert, bei höherer Temperatur aber völlig unter B. gasförmiger Prodd. gespalten wird. — Das Ni wird übrigens durch die Essigsäure in keiner Weise angegriffen.

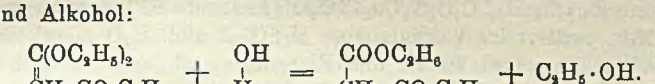
Die übrigen von den Vff. studierten Anhydride verhielten sich dem Essigsäureanhydrid völlig analog, indessen nahm die Estermenge mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, die Alkoholmenge zu. So lieferte das *Isovaleriansäureanhydrid*, Kp. 212°, nur sehr wenig Isovaleriansäureisoamylester, Kp. 190°, u. Isovaleraldehyd, Kp. 92°, dagegen in der Hauptsache Isovaleriansäure, Kp. 176°, u. Isoamylalkohol, Kp. 131°. — Kupfer wirkt bei 200—210° wie das Ni, aber langsamer. Ebenso wird das Cu durch die Rk. sehr viel rascher angegriffen, als das Ni. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 18—21. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

H. Reitter u. A. Weindel, *Versuche zur Darstellung von Orthosäureestern.* Vff. haben das Studium der Orthosäurreester (vergl. S. 683) auch auf die *mehrbasischen Säuren* ausgedehnt. Bei Verss., vom *Cyanessigsäureäthylester* über dessen *Imidoätherchlorhydrat* zum *Halborthomalonester* zu gelangen, erhielten sie eine Substanz, die vorläufig als *β-Diäthoxyacrylsäureester* angesprochen wird:



Imidoätherchlorhydrat — hyp. Halborthomalonester — β-Diäthoxyacrylsäureester.

Imidoätherchlorhydrat des Cyanessigsäureäthylesters, $C_7H_{14}O_3NCl$, aus Cyanessigester, A. und HCl. Die reine Substanz riecht angenehm u. ist im Exsiccator ohne Zers. haltbar. — Durch 14-tägige Einw. von A. entsteht daraus *β-Diäthoxyacrylsäureester* (?), $C_9H_{16}O_4$, ziemlich stark lichtbrechende Fl., wird beim Stehen schwach grünlichgelb; Kp_{12}. 127,8—128,2°; D^{12}. 1,0350. Für die angenommene Konstitution spricht das Verhalten des Körpers gegen Br und W. 1 Mol. Br wird glatt addiert, ein zweites führt unter HBr-Abspaltung zum *Dibrommalonsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_4Br_2$; Kp_{14}. 126—131°; Kp. 246—250°. — Durch Einw. von W. entstehen *Malonsäureäthylester* und Alkohol:



Zur Umsetzung ist 2-tägiges Schütteln erforderlich. Kp_{18}. 88—89°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3358—61. 20/7. [8/7.] Köln. Chem. Inst. d. Handelshochsch.)

STELZNER.

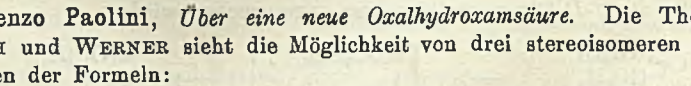
E. Jungfleisch u. M. Godchot, *Über die Diglykolsäure und ihre Homologen.* (Vgl. S. 136.) *Diglykolsäurediäthylester*, $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus 1 Mol. der Na-Verb. des Glykolsäureäthylesters und 1 Mol. Monochloressigester in Ggw. von Ä., Kp_{20}. 129—130°, liefert bei der Verseifung die bereits von HEINTZ dargestellte Diglykolsäure. — *Methyldiglykolsäurediäthylester*, $C_2H_5COO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, aus der Na-Verb. des Glykolsäureesters u. *α*-Brompropionsäureester oder aus der Na-Verb. des Milchsäureesters u. Chloressigesters, Kp_{20}. 122—125°, unl. in W., D^{20}. 1,0743. Durch Verseifung dieses Esters in der l. c. angegebenen Weise erhält man die freie *Methyldiglykolsäure*, die beim langsamen Konzentrieren der sirupösen Lsg. krystallisiert; F. ca. 30°, äußerst hygroskopisch, ll. in Ä. u. A., wl. in Bzl. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in W. ll., in A. unl. Die S. verliert beim Erhitzen, selbst im Vakuum, W. unter teilweisem Übergang in das Anhydrid. Leichter und glatter erhält man das *Anhydrid*, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O}$, durch Erhitzen der trockenen S. mit überschüssigem Acetylchlorid; sirupöse Fl., Kp_{25}. 122 bis 125°, D^{20}. 1,2729, regeneriert in Berührung mit W. die Methyldiglykolsäure.

Bei längerer Einw. von konz. wss. NH_3 auf den Methyldiglykolsäurediäthylester geht dieser allmählich in Lsg.; wird die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 eingedunstet, so hinterbleibt das *Diamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, kleine Prismen aus A. + Aceton, F. 126°, ll. in W., geht beim Erhitzen auf 150° unter Verlust von NH_3 in unreines *Methyldiglykolsäureimid* über. Letzteres erhält man in der Form einer harten, durchscheinenden, glasigen M., wenn man trocknes NH_3-Gas auf eine Benzollsg. des Methyldiglykolsäureanhydrids einwirken läßt.

Der Dilactylsäurediäthylester (l. c.) löst sich allmählich in k. konz. wss. NH_3 u. verwandelt sich dabei in das *Dilactylsäurediamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, breite, dünne Tafeln aus A. + Ä., F. 156°, ll. in W. und A., wl. in Ä. und Bzl. Beim Erhitzen auf 160—170° geht das Diamid unter Verlust von NH_3 in

das korrespondierende *Dilactylsäureimid*, $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O$, farblose, voluminöse Prismen aus Bzl., F. 122°, l. in W. u. A., swl. in Ä., über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 70—73. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Vincenzo Paolini, *Über eine neue Oxalhydroxamsäure.* Die Theorie von HANTZSCH und WERNER sieht die Möglichkeit von drei stereoisomeren Oxalhydroxamsäuren der Formeln:



voraus. Durch Einw. der PILOTYschen S. $C_6H_5SO_2NHOH$ auf Glyoxal gelang es Vf., eine neue, von den zwei bisher bekannten verschiedene Oxalhydroxamsäure darzustellen.

Experimenteller Teil. Zu einer wss. Lsg. von $^1/_2$ g Glyoxal fügt man 3 g PILOTYsche S. und nach dem Abkühlen tropfenweise 25 ccm einer doppelt n. KOH. Nach $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade neutralisiert man die vollständig abgekühlte Lsg. genau mit Essigsäure u. fügt eine gesättigte Kupferacetatlsg. hinzu. Das so bereitete Kupfersalz, $C_2O_4N_2Cu_2 \cdot 3H_2O$ (Ausbeute 80% des Glyoxals), grüner, voluminöser Nd., verliert im Vakuum über H_2SO_4 3 Mol. H_2O u. erleidet auch bei 110° keine weitere Zers.; wl. in W. und Essigsäure, wl. in verd. HCl und H_2SO_4, mit konz. HNO_3 sich zers. Die aus dem Cu-Salz in absolut alkoh. Lsg. durch H_2S gewonnene freie *Säure* $C_2O_4H_4N_2$, weiße, glänzende Blättchen (aus alkoh. Lsg. durch Ä.), F. 82—83°, bei 90° sich zers., bei schnellerem Erhitzen auf dem Platinblech explodierend, ist hygroskopisch und unterscheidet sich von den zwei bekannten Isomeren durch ihre große Löslichkeit in W., durch ihren verhältnismäßig niedrigen F. und durch ihre Nichtfällbarkeit mit Ca-, Ba-, Zn- u. Ag-Salzen. Die wss., sauer reagierende Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung und liefert bei ganz kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Zusatz von H_2SO_4 Hydroxylamin und Oxalsäure. (Gaz. chim. ital. **37**. II. 87—91. 27/7. [29/5.] Rom. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Frank Tutin, *Die Reaktion zwischen Methylenchlorid und Natriummalonester.* Bei der Synthese des *Propantetracarbonsäureesters* aus *Methylenchlorid* und *Natriummalonester* (PERKIN, PRENTICE, Journ. Chem. Soc. London **59**. 991) wurden folgende Beobachtungen gemacht: Das Gemisch von 64 g Malonester, 9,2 g Na in 200 ccm A. gel. und 17 g Methylenchlorid wird in Seltersflaschen 2 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Beim Fraktionieren des abdestillierten A. wird die Hälfte des angewandten CH_2Cl_2 zurückgewonnen; die nach Zusatz von Wasser mit Ä. ausgezogenen Ester werden bei 80 mm fraktioniert, die Hälfte derselben ist unveränderter Malonester, die Ausbeute an *Propantetracarbonsäureester*, Kp_{80}. 244°, betrug nie mehr als 20%, während PERKIN und PRENTICE ca. 60% vom Kp_{80}. 234—236° erhielten. Während des Ausätherns schied sich eine größere Menge des schon von PERKIN und PRENTICE beobachteten *gelben Natriumsalzes* ab. Aus der wss. Fl. fällt H_2SO_4 ein schweres Öl, aus welchem sich nach dem Entfernen des zum Ausziehen verwandten Ä. eine *krystallisierte Substanz*, Nadeln aus Essigester, F. 132°, abscheidet. Führt man die Synthese so aus, daß das Na nur in 150 ccm A. gel. wird, und mit den weiteren 50 ccm A. der Malonester vor dem Zusetzen verd. wird, so bleibt die B. des gelben Salzes aus, und aus dem mit H_2SO_4 gefällten Öl erhält man, neben der vom F. 132°, eine neue in Essigester unl. *Substanz.* Da auch hier Methylenchlorid und Malonester in größerer Menge unverändert blieben, so empfiehlt es sich, nach dem Neutralwerden des Gemisches noch einmal Natriumäthylat zuzusetzen u. zu erhitzen. GUTHZEIT u. DRESSEL (LIEBIGS Ann. **256**. 171) haben Propantetra-

carbonsäureester in 84% Ausbeute erhalten, als sie Methylenchlorid durch das Jodid ersetzten und unter Rückfluß kochten. Erhitzt man das Jodid mit Natriummalonester in Druckflaschen auf 100°, so entsteht ein Prod., das zu fast gleichen Teilen aus Malonester und *Methylenmalonester* besteht, Propantetracarbonsäureester wurde nicht erhalten.

Das *gelbe Natriumsalz*, $C_{14}H_{21}O_6 \cdot CO_2Na$, bildet Blättchen aus A.; beim Zers. mit H_2SO_4 entsteht die fl. *Säure*, $C_{15}H_{22}O_8 = C_{14}H_{21}O_6 \cdot CO_2H$, welche einbasisch und monomolekular ist, $FeCl_3$ erzeugt eine tiefviolette Farbe. Kocht man das Na-Salz mit überschüssigem wss. KOH, so vertieft sich in der ersten halben Stunde die gelbe Farbe; an diesem Zeitpunkt kann man nach dem Ansäuern eine bei 305° schm. Säure mit Ä. extrahieren. Nach 5 stdgem. Kochen ist die Lsg. farblos; durch Ansäuern und Ausäthern erhält man die *Säure* $C_{10}H_{12}O_8 = C_6H_8(CO_2H)_4$, Krystalle aus Essigester, F. 138—139°. Die vierbasische S. ist gesättigt, muß also einen Ring enthalten, sie hat zwar denselben F. wie die cis-Cyclohexan-1,2,4,5-tetracarbonsäure (GREGORY, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **83**. 787; C. **1903**. II. 439) ist aber von dieser verschieden, denn ihr Ba- und Ca-Salz sind ll. in W. und ihr Anilinderivat, F. 224°, ist unl. in wss. Alkalien. Die B. der Säure, $C_6H_8(CO_2H)_4$, scheint nicht durch einfache Hydrolyse von $C_{14}H_{21}O_6 \cdot CO_2H$ zu erfolgen. — Die bei 132° schm. Substanz ist eine zweibasische *Säure* $C_{20}H_{26}O_{10} = C_{18}H_{24}O_6(CO_2H)_2$, flache Nadeln aus einem Gemisch von A. und Essigester, etwas mit Wasserdampf flüchtig; $FeCl_3$ erzeugt eine weinrote Farbe. Die Hydrolyse mit KOH liefert eine *Säure*, Tafeln aus A., F. 306° (Zers.). — Die in Essigester unl. Substanz bildet gelbe, fast völlig unl. Nadeln, welche sich beim Erhitzen orange färben und sich über 295° zers. Beim Kochen mit Na_2CO_3 geht sie in Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen das *Natriumsalz* $C_{32}H_{35}O_{20}Na_3 + 6H_2O$ in weißen Nadeln abscheidet; $C_{32}H_{35}O_{20}K_3$ ist unl. in W. und wird aus Eg. umkrystallisiert. Die *Säure* dieser Salze, $C_{32}H_{38}O_{20}$, erhält man durch Auflösen in w. konz. HCl und sofortiges Fällen mit W., Blättchen aus Essigester, F. 200°; $FeCl_3$ erzeugt eine rotbraune Färbung. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 158. 18/6. Journ. Chem. Soc. London **91**. 1141—46. Juli. London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

René Locquin, *Spaltung der α-Amino-β-methyl-β-äthylpropionsäure in ihre beiden optischen Antipoden (I.)*. (Vgl. BOUVEAULT und LOCQUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 115; C. **1905**. II. 615; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 965; C. **1906**. II. 1829.) Die Spaltung gelang nach vielen vergeblichen Verss. auf dem von E. FISCHER und O. WARBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3997; C. **1906**. I. 186) für das Leucin angegebenen Wege durch Formylierung der Aminosäure, Überführung des Formylderivates in die Brucinsalze und Trennung der letzteren durch fraktionierte Krystallisation. Zuerst wurde versucht, den Aminoester zu formylieren und nachher die Estergruppe zu verseifen, doch spaltete sich selbst beim Erhitzen mit W. auf 165—175° zugleich auch die Formylgruppe wieder ab. — *α-Formylaminomethyläthylpropionsäureäthylester*, $C_9H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(NHCOH) \cdot COOC_2H_5$, durch 3—4-stündiges Erhitzen des Aminoesters mit der $1^1/_2$-fachen Gewichtsmenge wasserfreier Ameisensäure auf 130°, Fl., Kp_{17}. 163°, D^0_4. 1,056. — Die Verseifung des *rac. α-Aminomethyläthylpropionsäureäthylesters* zur freien S. erfolgt am besten durch 4—5-stündiges Erhitzen mit der 7—8-fachen Menge W. auf 170°. Die Formylierung der S. wurde genau nach den Angaben von FISCHER u. WARBURG ausgeführt.

Die Vereinigung der α-Formylaminomethyläthylpropionsäure (l. c.) mit Brucin hat in stark konz., alkoh. Lsg. zu erfolgen; am besten löst man 28 g S. in 100 g absol. A. und gibt die Fl. zu einer w. Lsg. von 65 g Brucin in 650 g absol. A. Beim Abkühlen auf 0° krystallisieren etwa 42 g des Brucinsalzes der l-S. aus, wäh-

rend die Mutterlauge beim Konzentrieren im Vakuum das sll. Brucinsalz der d-S. liefert. Die beiden Brucinsalze brauchen nicht weiter gereinigt zu werden; man zers. sie in üblicher Weise u. reinigt die beiden aktiven Formylaminosäuren durch Krystallisation aus W. Prächtige Krystalle, die unter vorherigem (154°) Sintern bei 156—157° (Hg-Bad) schm. Die Abspaltung der Formylgruppe wurde ebenfalls nach den Angaben von FISCHER u. WARBURG durch 10%ig. HCl bewirkt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 595—601. 5/6.) DÜSTERBEHN.

René Locquin, *Eigenschaften der optisch-aktiven α-Amino-β-methyläthylpropionsäuren und ihrer Derivate. Identifizierung mit dem Isoleucin von F. Ehrlich.* (Vgl. vorst. Ref.) *Aktive α-Formylamino-β-methyläthylpropionsäuren*, $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(NHCOH) \cdot COOH$, feine Nadeln aus W., prächtige, durchscheinende Krystalle aus A., F. 156—157° (Hg-Bad) unter vorherigem (154°) Sintern. $[\alpha]_D^{20}$ der l-Säure nach zweimaliger Krystallisation aus W. = —27° 76′ (in 10,06%ig. absol.-alkoh. Lsg.), der d-Säure nach zweimaliger Krystallisation aus W. = +28° 26′ (in 9,04%ig. absol.-alkoh. Lsg.). Das Formylderivat des d-Isoleucins von EHRLICH zeigte folgende Konstanten. F. 156° nach vorherigem (154°) Sintern, $[\alpha]_D^{20}$ nach einmaliger Krystallisation = +25° 41′ (in 8,98%ig. absol.-alkoh. Lsg.). — *Aktive α-Amino-β-methyläthylpropionsäuren*, $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, kleine glänzende Blättchen aus W., Geschmack fade, schwach bitter, schm. unter Sublimation zwischen 280 u. 290°. $[\alpha]_D^{20}$ der l-Säure in 3,10%ig. wss. Lsg. = —10° 55′, in 4,084%ig. salzsaurer Lsg. (20 g rauchende HCl + 80 g W.) = —31° 37′, in 4,18%ig. salzsaurer Lsg. = (20 g HCl-Gas + 80 g W.) = —40° 86′ der d-Säure in 3,08%iger wss. Lsg. = +11° 29′, in 4,64%ig. salzsaurer Lsg. (20 g HCl-Gas + 80 g W.) = +40° 61′. $[\alpha]_D^{20}$ des natürlichen Isoleucins von EHRLICH in 3,87%ig. wss. Lsg. = +9° 74′, in 4,57%ig. salzsaurer Lsg., D. der HCl 1,094 = +36° 80′.

Benzoylderivat der l-α-Amino-β-methyläthylpropionsäure, $C_{13}H_{17}O_3N$, Nadeln aus Bzl., F. 118° (Hg-Bad), unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20}$ in 7,04%ig. Lsg. in ½-n. NaOH = —26° 03′. Benzoylderivat des natürlichen d-Isoleucins von EHRLICH: F. 117° unter vorherigem (114°) Sintern, $[\alpha]_D^{20}$ in 7,43%iger Lsg. = +26° 36′. — *Benzolsulfonate der rac. u. d-α-Amino-β-methyläthylpropionsäure*, $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(NH \cdot SO_2C_6H_5) \cdot COOH$, Derivat der rac. S., kleine Krystalle aus Bzl., F. 169°. Derivat der d-Säure, krystallisiert aus sd. Bzl. mit Krystallbenzol, welchen es an trockner Luft verliert, F. alsdann 149° (EHRLICH: 149—150°), $[\alpha]_D^{20}$ = —11° 63′ (in 7,37%ig. Lsg. in ⅓-n. NaOH). $[\alpha]_D^{20}$ des Benzolsulfonats des natürlichen d-Isoleucins von EHRLICH = —12° 04′ (in 7,62%ig. Lsg.). — Die vom Vf. aus Methyläthylketon u. Acetessigester aufgebaute d-α-Amino-β-methyläthylpropionsäure ist demnach identisch mit dem von EHRLICH aus der Zuckerrübenmelasse isolierten natürlichen d-Isoleucin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 601—7. 5/6. Lab. f. org. Chem. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

Orme Masson, *Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cyankalium.* Wasserstoffsuperoxyd und Cyankalium wirken bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentw. aufeinander ein; solange noch KCN vorhanden ist, findet keine O-Entw. statt, sondern es entsteht *Kaliumcyanat*, *Kalium-* und *Ammoniumcarbonat*; das letztere durch Hydrolyse des primär gebildeten Cyanats. ⅕ des ursprünglich vorhandenen Cyanids wird durch Hydrolyse in Formiat und Ammoniak umgewandelt und der Oxydation entzogen. Die Oxydation verläuft, solange noch Cyanid anwesend ist, nach einer Geschwindigkeitsgleichung der 2. Ordnung. Setzt man nach Beendigung der Rk. noch einmal die Ausgangsstoffe, KCN und H_2O_2, hinzu, so ist nunmehr der Reaktionsverlauf ein anderer, weil sich offenbar bisher unbekannte Zwischenprodd. bilden. Der Zusatz von KOH oder H_2SO_4 verlangsamt

die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend, NH_3 dagegen hat wenig Einfluß. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 117—18. [22/3.*].) SACKUR.

G. **Blanc**, *Einwirkung einiger γ- und δ-Bromester auf die Cyanessig-, Malon- und Methylmalonsäureester. Bildung von Cyclopropancarbonsäuren.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 879; C. **1905**. II. 755.) Während die sich von den Lactonen des Typus I. ableitenden γ-Bromester $(CH_3)_2CH \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ sich

I. $(CH_3)_2CH \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2}$ II. $(CH_3)_2CH \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2}$

mit den Na-Verbb. der Cyanessig-, Malon- oder Methylmalonester in normaler Weise kondensieren, tritt bei den γ-Bromestern $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot CH_2Br$ des Typus II. einfach Abspaltung von HBr unter B. eines Cyclopropancarbonsäureesters ein:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot CH_2Br + NaCH(COOC_2H_5)_2 =$$
$$NaBr + CH_2(COOC_2H_5)_2 + (CH_3)_2CH \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot COOC_2H_5.$$

2.2-Dimethylcyclopropancarbonsäureester, aus 3.3-Dimethyl-γ-brombuttersäureester und der Na-Verb. des Cyanessig-, Malon- oder Methylmalonsäureesters, Kp_{15}. 90°. *2.2-Dimethylcyclopropancarbonsäure*, $(CH_3)_2\overline{C \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot COOH$, Öl von stark hervortretendem Buttersäuregeruch, Kp_{10}. 100°, sehr beständig in der Kälte gegen $KMnO_4$. *Amid*, Tafeln aus A., F. 177°, zl. in W. — *2,1-Isopropylcyclopropancarbonsäureester*, $(CH_3)_2CH \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot COOC_2H_5$, Kp_{10}. 95—100°. *2,1-Isopropylcyclopropancarbonsäure*, Öl von unangenehmem Buttersäuregeruch, Kp_{15}. 115°, beständig gegen $KMnO_4$ in der Kälte. *Amid*, Tafeln F. 166—167°. *Anilid*, Nadeln, F. 117°, l. in A., swl. in PAe. Diese S. ist wahrscheinlich identisch mit dem von IPATJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 351; C. **1902**. II. 106) aus Isoamylenbromid und Natriummalonester erhaltenen Prod. — *Dimethyl-3,3-pentensäureester-4,5*, $CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2COOC_2H_5$, Kp_8. 90°, entsteht bei der Kondensation des Dimethyl-3,3-δ-bromvaleriansäureesters mit der Na-Verb. des Malon- oder Methylmalonesters in geringer Menge neben dem erwarteten Tricarbonsäureester. *Dimethyl-3,3-pentensäure-4,5*, Öl, Kp_{12}. 112—115°. *Amid*, F. 98°. Die S. wird bei —5° durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. sofort in der Hauptsache zu α,α-Dimethylbernsteinsäure oxydiert, ein Tetramethylenring hat sich hier also nicht gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 78—80. [1/7*.].) DÜSTERBEHN.

John Theodore Hewitt u. **Norman Walker**, *Dibromaminoazobenzol.* Fügt man langsam 2 Mol. Brom, in dem doppelten Gewicht Eg. gel., zu einer Lsg. von 1 Teil *Aminoazobenzol* und 1½ Teilen geschmolzenen Natriumacetats in 10 Teilen Eg., so scheidet sich *Benzolazo-o,o-dibromanilin*, $C_{12}H_9N_3Br_2$, ab, das nach dem Waschen mit verd. Essigsäure goldgelbe Nadeln aus Bzl, F. 168° (korr.) bildet. Es ist ll. in w. Aceton, KW.-stoffen oder Alkoholen; die rote Lsg. in h. konz. HCl wird durch W. dissoziiert; ein *Chlorhydrat* von violetter Farbe wird aus Bzl. beim Einleiten von HCl gefällt, es zers. sich aber sehr leicht. Die Verb. ist identisch mit BERJUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1403). *Dibromaminoazobenzol*, F. 152°, dessen niedriger F. am Rohprod. bestimmt ist. Die Konstitution wurde durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit zu *Anilin* und *2,6-Dibrom-p-phenylendiamin* bewiesen. Dibromaminoazobenzol gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein *Diacetylderivat*, $C_{16}H_{13}O_2N_3Br_2$, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 137°. Die *Dibenzoylverb.*, $C_{26}H_{17}O_2N_3Br_2$, entsteht beim Kochen der Base mit der dreifachen Menge Benzoylchlorid; man gießt in A. und kocht bis die M. krystallinisch wird; gelbe

Nadeln aus Bzl., F. 220°. — *2,6-Dibrom-p-phenylendiamin*, $C_6H_6N_2Br_2$, kann durch direkte Reduktion des *2,6-Dibrom-4-nitroanilins* gewonnen werden, wenn man letzteres mit $3^1/_2$ Teilen krystallisierten Zinnchlorürs u. 8 Teilen konz. HCl $^3/_4$ Stdn. unter Rückfluß kocht, das sich beim Abkühlen abscheidende Zinndoppelsalz mit H_2S zers. und das Filtrat mit NH_3 fällt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 161. 18/6. Journ. Chem. Soc. London **91**. 1138—41. Juli. East London College.) FRANZ.

Paul Ehrlich und **A. Bertheim**, *Über p-Aminophenylarsinsäure.* Das unter der Bezeichnung „*Atoxyl*" seit einigen Jahren im Handel befindliche Heilmittel hat sich als identisch erwiesen mit dem Na-Salz des von BÉCHAMP (C. r. d. l'Acad. des sciences **56**. I. 1172 [1863]) durch Erhitzen von arsensaurem Anilin erhaltenen „*Orthoarsensäureanilids*". Die gleiche Ansicht wurde bereits von FOURNEAU (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 332; C. **1907**. I. 1806) ausgesprochen, der die Verb. $C_6H_5 \cdot NH \cdot AsO(OH)(ONa) + 2H_2O$ formulierte. Nach MOORE, NIERENSTEIN u. TODD (Biochem. Journ. **2**. 324) enthält das Handelspräparat 3 Mol., nach Beobachtungen des Vfs. etwa 4 Mol. Krystallwasser. Durch seine Rkk. ist es als Mononatriumsalz der *p-Aminophenylarsinsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, charakterisiert. Beim Erhitzen mit SS. und Alkalien spaltet es kaum Anilin ab. Die primäre Aminogruppe läßt sich nachweisen durch Diazotieren des Atoxyls, sowie durch Darst. eines Acetylderivats. Ferner zeigt der Körper die charakteristischen Rkk. einer aromatischen Arsinsäure. Daß der Arsinsäurerest am Benzolkern sitzt, wird dadurch erwiesen, daß das Kondensationsprod. aus Atoxyl und β-Naphthochinonsulfosäure, ebenso wie die aus diazotiertem Atoxyl und basischen Komponenten erhaltenen Azofarbstoffe noch arsenhaltig und spielend leicht in Na_2CO_3 l. sind. Unter Einw. von HJ wird der Arsensäurerest glatt durch J ersetzt; das so entstehende *p-Jodanilin* beweist zugleich die p-Stellung des Säurerestes. — Wegen der analogen B. der Sulfanilsäure aus schwefelsaurem Anilin schlagen Vff. für die p-Aminophenylarsinsäure den Namen *Arsanilsäure* vor. Dieselbe läßt sich aus dem Handelsatoxyl durch HCl freimachen; sie ist ll. in Methylalkohol; wl. in A. und Eg.; fast unl. in Ä., Bzl. und Chlf. Die S. besitzt noch schwach basische Eigenschaften; $C_6H_8O_3NAs \cdot HCl$, l. in Methylalkohol und A.; wird durch Ä. daraus abgeschieden. — $Na \cdot C_6H_7O_3NAs$, Krystallpulver; ll. in W. u. Methylalkohol; fast unl. in A.; krystallisiert aus W. mit 6 Mol. W., aus verd. A. mit 2 Mol. W.; das Handelsprod. hat ca. 4 Mol. W. — *Acetyl-p-aminophenylarsinsäure*, $C_8H_{10}O_4NAs = C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, Blättchen; besitzt kaum noch basische Eigenschaften; kann unverändert über 200° erhitzt werden; leicht verseifbar. — $Na \cdot C_8H_9O_4NAs \cdot 5H_2O$, Nädelchen; ll. in W. u. Methylalkohol; das aus wss. Lsg. mit A. gefällte Prod. hat 4 Mol. W. — Die diazotierte Arsanilsäure gibt mit β-Naphthylamin einen roten, krystallinischen Nd. des *Azofarbstoffs* $H_2O_3As \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot HCl$; sll. mit roter Farbe in kalter Na_2CO_3-Lsg.; wird daraus durch S. wieder abgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3292—97. 20/7. [8/7.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. d. GEORG SPEYER-Hauses.) STELZNER.

Samuel Smiles u. **Alexander William Bain**, *Phenol-p-sulfoxyd.* Nach dem Verf. von SMILES u. LE ROSSIGNOL (Journ. Chem. Soc. London **89**. 696; C. **1906**. II. 112) erhält man aus Phenol u. Thionylchlorid *Phenol-p-sulfoxyd*, das verschieden ist von dem aus Rubbadin durch Kalischmelze neben Salicylsäure entstehenden (SCHALL, UHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1893). Das neue Phenol-p-sulfoxyd liefert mit Salicylsäure in Ggw. wasserentziehender Mittel ein Thetin. Zur Darst. des *Phenol-p-sulfoxyds* läßt man 25 g Thionylchlorid aus einem Tropftrichter unter Umschütteln langsam zu einer eiskalten Lsg. von 25 g $AlCl_3$ und 45 g Phenol in CS_2 fließen; nach 1-stdg. Stehenlassen zers. man das Prod. mit zerstoßenem Eis u. vertreibt Phenol und CS_2 mit Wasserdampf. Der Inhalt des Kolbens wird abge-

kühlt, die Fl. abgegossen und der feste Rückstand aus h. W. umkrystallisiert. $C_{12}H_{10}O_3S = (HO \cdot C_6H_4)_2SO$ bildet Nadeln aus Aceton, F. 195°, wl. in h. W., sll. in A. oder Aceton; es löst sich in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe, die auf Zusatz von Phenol verschwindet, wobei eine Sulfoniumverb. entsteht. Acetylchlorid erzeugt eine *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{14}O_5S$, Nadeln aus A., F. 84—85°; die *Dibenzoylverb.*, $C_{26}H_{18}O_5S$, bildet Nadeln aus A., F. 172°. $KMnO_4$ oxydiert in alkal. Lsg. zu *Phenol-p-sulfon;* C_2H_5J erzeugt *p-Phenetylsulfoxyd.*

Die Kondensation des Phenol-p-sulfoxyds mit Salicylsäure zum *Di-p-oxyphenylsalicylthetin*, $(HO \cdot C_6H_4)_2S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot O$, tritt ein, wenn man ein inniges Gemisch der beiden Körper in molekularen Mengen in die vierfache Menge konz. H_2SO_4 einträgt; nach ½ Stde. gießt man die grüne Lsg. in W., wobei sich das Thetinsulfat abscheidet. Dieses zers. man in wss., alkoh. Lsg. mit Barytwasser, filtriert, leitet CO_2 ein und verd. das Filtrat mit W.; durch Umfällen aus wss. A. mit W. wird das Thetin gereinigt. $C_{19}H_{16}O_6S, H_2O$ ist ein farbloser, fester Körper, F. 212°, unl. in W., l. in h. A.; verliert bei 108° $1 H_2O$, ein weiteres bei 130°. *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{14}O_5S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, lachsfarbiges Pulver, F. 182—183°. (Proceedings Chem. Soc. 23. 161. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London 91. 1118—21. Juli. London. Univ. College. Organ.-chem. Lab.) FRANZ.

G. Ponzio u. G. Charrier, *Einwirkung von Silbernitrit auf die Chlorisonitrosoketone.* Während noch PILOTY und STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3101; C. 1902. II. 1184) das Chlorid der Acethydroxamsäure, $CH_3C(Cl) : NOH$, mit Silbernitrit die Äthylnitrolsäure, $CH_3C(NO_2) : NOH$, liefert, geben die Chlorisonitrosoketone, statt der erwarteten Nitrolsäuren, mit $AgNO_2$ unter Abspaltung von 2 Mol. HCl Peroxyde, entsprechend dem Schema:

$$2RCOC(Cl) : NOH + 2AgNO_2 = \begin{matrix} RCOC : NO \\ | \qquad | \\ RCOC : NO \end{matrix} + 2AgCl + N_2O_3 + H_2O.$$

Experimenteller Teil. *Chlorisonitrosoacetophenon.* Statt, wie CLAISEN und MANASSE (LIEBIGS Ann. 274. 95) in Chlf.-Lsg., empfehlen Vff. zur Darst. des Chlorisonitrosoacetophenons das entsprechende Isonitrosoketon, in wenig Ä. gel., mit der berechneten Menge Cl, in CCl_4 gel., zu behandeln und dann im Vakuum das Lösungsmittel zu verdampfen (Ausbeute 80%). Das *Chlorisonitrosoacetophenon*, $C_8H_6O_2NCl$, weiße Prismen (aus Chlf.), F. 132°, liefert in absol. äth. Lsg. am Rückflußkühler mit etwas überschüssigem $AgNO_2$, bis zum Aufhören der Nitrosodämpfe erhitzt, das *Peroxyd des Dibenzoylglyoxims*, $C_{16}H_{10}O_4N_2$ (Formel I.), weiße Prismen (aus Eg.), F. 86—87°. Letzteres liefert bekanntlich mit Anilin in äth. Lsg. *Benzanilid*, $C_6H_5CONHC_6H_5$, F. 162°. — *Chlorisonitrosoaceton*, $CH_3CO(Cl) : NOH$. B. a) in einer Ausbeute von 50—60% aus Isonitrosoaceton in wenig Ä. durch Cl in CCl_4 oder b) in folgender abgeänderter Form der Methode von BEHREND und TRYLLER (LIEBIGS Ann 283. 224): Gleiche Vol. von Aceton und HNO_3, D. 1,4, werden unter Kühlung mit k. W. vorsichtig mittels einer auf den Boden des Gefäßes reichenden Pipette mit 10—12 Tropfen HNO_3, D. 1,52, versetzt, nach einigen Tagen mit dem gleichen Vol. W. behandelt, mit Ä. das abgeschiedene Öl extrahiert u. der Ätherrückstand unter Eiskühlung mit dem gleichen Vol. konz. HCl, D. 1,2, behandelt (Ausbeute 35—40 g Chlorprod. aus 100 g Aceton). Weiße Prismen.

$$\text{I.} \begin{matrix} C_6H_5COC : N—O \\ | \qquad | \\ C_6H_5COC : N—O \end{matrix} \qquad \text{II.} \begin{matrix} CH_3COC : N—O \\ | \qquad | \\ CH_3COC : N—O \end{matrix}$$

$C_8H_4O_2NCl$, F. 107°; liefert, in wenig W. gel., mit äquimolekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat das bereits bekannte *Chlormethylglyoxim*, $CH_3C(NOH)CCl :$

NOH, F. 182° unter Zers., und beim Erhitzen am Rückflußkühler mit etwas überschüssigem $AgNO_3$ das *Peroxyd des Diacetylglyoxims*, $C_6H_8O_4N_2$ (Formel II.), gelbliches Öl, langsam sich unter Gasentw. zers. — Vff. beschreiben noch folgende Derivate des Chlorisonitrosoacetons: *Hydrazon* (*α-Chlor-β-methylglyoxalhydrazoxim*), $CH_3C : NNHC_6H_5C(Cl) : NOH$. B. aus dem Aceton in alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Phenylhydrazin durch Fällen mit W. Gelbbraune, glänzende Nadeln (aus Chlf.), F. 124° unter Zers., l. in A. und Ä., wl. in k. Chlf. und Bzl., unl. in PAe. — *Semicarbazon*, $CH_3C : NNHCONH_2C(Cl) : NOH$, aus der konz., wss. Lsg. des Ketons durch die berechnete Menge Semicarbazidchlorhydrat. Weiße Prismen, F. 158° unter Zers., l. in A., unl. in PAe. u. Bzl., l. in W. unter Zers. — *Acetylphenylisuretin*, $CH_3COC(NHC_6H_5) : NOH$. B. aus dem Keton und Anilin in äth. Lsg. Gelbliche Tafeln (aus A.), F. 119°, l. in A., Bzl. und Chlf., wl. in k. Ä., unl. in PAe. Das analog erhaltene *Acetyl-p-tolylderivat*, $CH_3COC(NHC_6H_4CH_3) : NOH$, bildet weiße Blättchen aus A., F. 130°, l. in w. A., Bzl. und Chlf., Ä., unl. in PAe. — In einer Anmerkung weisen Vff. darauf hin, daß völlig reines *Isonitrosoaceton*, $CH_3COCH : NOH$, bei 69° [MEYER und ZUBLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11.** 696): 65°] schm. und l. in w., wl. in k. Chlf., Bzl., CCl_4, swl. in PAe. ist. (Gaz. chim. ital. **37.** II. 65—71. 27/7. [Mai.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

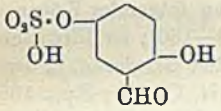
Otto Neubauer u. L. Flatow, *Synthesen von Alkaptonsäuren.* Bei der Alkaptonurie wird ein Harn ausgeschieden von der Eigenschaft, sich nach Zusatz von Alkali unter Aufnahme von Luft-O braun bis schwarz zu färben. Die Konstitution einer von KIRK (Brit. med. Journ. **1886.** 1017; **1888.** 232; Journ. of Anat. u. Physiol. **23.** 69) in solchem Harn aufgefundenen Säuren wurde von WOLKOW u. BAUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **15.** 228; C. **91.** I. 981), BAUMANN u. FRÄNKEL (Ztschr. f. physiol. Ch. **20.** 210; C. **94.** II. 974) u. HUPPERT (D. Arch. f. klin. Med. **64.** 138) als die der 2,5-Dioxyphenylessigsäure, Hydrochinonessigsäure oder *Homogentisinsäure* festgestellt. Die Formel der zweiten von KIRK in solchem Harn aufgefundenen Substanz, der *Uroleucinsäure*, kann noch nicht als definitiv festgestellt gelten; gegen die Annahme HUPPERTS (Ztschr. f. physiol. Ch. **23.** 412; C. **97.** II. 776), als sei sie 2,5-Dioxyphenyl-*α*-milchsäure, spricht ihre optische Inaktivität, wo es doch als Regel ausgesprochen werden kann, daß Substanzen mit einem asymm. C-Atom im Organismus stets in optisch-aktiver Form auftreten. Besonders wäre das bei einer Substanz zu erwarten, die im Organismus aus optisch-aktiven Vorstufen (l-Tyrosin, l-Phenylalanin) entsteht. Die Vff. haben nun Hydrochinon-*α*-milchsäure synthetisch dargestellt, ihre Eigenschaften mit denen der Uroleucinsäure verglichen und sind dabei zum Resultat gekommen, daß der Uroleucinsäure des Harns eine andere Formel zukommen muß, als bisher angenommen wurde. Trotzdem bleibt im Organismus Hydrochinon-*α*-milchsäure auch weiterhin als intermediäres Zwischenprod. zwischen aromatischen Aminosäuren u. Homogentisinsäure aufzufassen (vgl. NEUBAUER, FALTA, Ztschr. f. physiol. Ch. **42.** 81; C. **1904.** II. 607).

Die Verfasser beschreiben weiter eine neue Synthese der Homogentisinsäure und die Synthese aller Alkaptonsäuren (2,5-Dioxyphenylsäuren) mit einer Seitenkette von 1—3 C-Atomen (mit Ausnahme der Hydrochinon-*β*-milchsäure, der ihr entsprechenden Ketosäure und der Hydrochinonglycidsäure); keine von ihnen ist identisch mit der Uroleucinsäure. — Alle untersuchten Alkaptonsäure haben folgendes gemeinsam: 1. Die Dunkelfärbung mit Alkali bei Luftzutritt, 2. die Reduktion von ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte, 3. die Reduktion von FEHLINGscher Lsg., 4. die Schwärzung von OsO_4-Lsg., 5. die B. eines Nd. mit Bromwasser und 6. die Nichtfällung durch Bleizuckerlsg. in verd. ($^1/_4$%ig.) Lsg. — Zur Darst. dieser SS. benutzten die Vff. die Oxydationswirkung des Kaliumpersulfats in alkal. Lsg. *Kaliumpersulfat* in alkal. Lsg. ist ein allgemeines Mittel, um unter Schonung

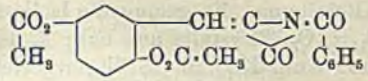
vorhandener Seitenketten in *Phenolsäuren* OH in p-Stellung zum vorhandenen OH einzuführen; es bildet sich primär der Schwefelsäureester, aus Salicylaldehyd z. B. der Dioxyphenolmonoschwefelsäureester (I.), der durch rauchende HCl bei 70° in den Dioxyaldehyd gespalten wird. Diese Art der Oxydation erinnert an Oxydationsvorgänge, wie sie im Tierkörper vielfach beobachtet worden sind.

Experimenteller Teil. I. Synthese der Hydrochinon-α-milchsäure (2,5-Dioxyphenyl-α-oxypropionsäure). Bei der Darst. von *Gentisinaldehyd* aus Hydrochinon, Chlf. und Alkali (nach TIEMANN u. MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1987) verwendet man besser KOH als NaOH. Eine ergiebigere Methode zur Darst. ist die Oxydation des Na-Salzes des Salicylaldehyds in alkal. Lsg. mit Kaliumpersulfat (10%ig. Lsg.) — Gentisinaldehyd kondensiert sich mit Hippursäure durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu *Diacetyldioxybenzoyliminozimtsäureanhydrid*, $C_{20}H_{14}O_5N$ (II.); prismatische Säulchen (aus sd. Eg.), F. 190°, unl. in verd. Alkalien; gibt mit h. konz. NaOH im H-Strom das *Anhydrid der Hydrochinonbrenztraubensäure*, $C_9H_6O_4$ (III. oder dessen Enolform); zu Büscheln vereinigte,

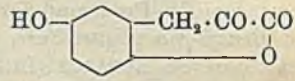
I.



II.

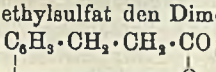


III.



krystallwasserhaltige Blättchen; das Krystallwasser entweicht bei 100°; zollange, wasserfreie Nadeln (aus sd. W.), F. über 220°; gibt mit $FeCl_3$, besonders in alkoh. Lsg., Grünfärbung; reduziert ammoniakal. Silberlösung in der Wärme; wird von 30%ig. NaOH im H-Strom aufgespalten zur *Hydrochinonbrenztraubensäure*, $C_6H_3 \cdot (OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$; entsteht auch aus m-Oxyphenyl-α-milchsäure in alkal. Lsg. und Kaliumpersulfat. Krystalle, geht in angesäuerter, wss. Lsg. in das Anhydrid über; l. in Alkali mit blaugrüner Farbe, die bald schwarz wird; gibt in 50%ig. A. mit $FeCl_3$ rotviolette, bald grün werdende Färbung. — *m-Oxyphenyl-α-milchsäure* entsteht durch Kondensation von m-Oxybenzaldehyd mit Hippursäure, darauffolgende Hydrolyse u. Reduktion (vgl. oben). — *Hydrochinon-α-milchsäure*, $C_9H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$; aus Hydrochinonbrenztraubensäure und Na_2Hg. Glasklare Prismen (aus W.), F. 87°, geht bei längerem Erhitzen auf 70—80° über in das *Anhydrid* (?; vierseitige, bitter schmeckende Blättchen, F. 155—157°, reagiert sauer gegen Lackmus, geht beim Kochen mit W. wieder in die S. über). Die S. ist wl. in Ä., sll. in W.

II. Synthese der Homogentisinsäure und anderer Alkaptonsäuren. *Hydrochinonacrylsäure, 2,5-Dioxyzimtsäure*, $C_6H_3(OH)_2CH : CH \cdot CO_2H$; aus o-Cumarsäure in alkal. Lösung und Kaliumpersulfat. Krystalle (aus W.), F. 207° unter Zersetzung; die wss. Lösung gibt mit $FeCl_3$ schmutzig grüne Färbung; gibt mit Dimethylsulfat den Dimethyläther. — *Hydrochinonpropionsäureanhydrid*, $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$; aus o-Hydrocumarsäure in NaOH u. Kaliumpersulfat; aus



Hydrochinonacrylsäure u. Na_2Hg; Krystalle (aus h. W.), F. 163°, wl. in Ä., reduziert ammoniakal. Silberlsg. — *Hydrochinonglyoxylsäure*, $C_8H_6O_5 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$; aus o-Oxyphenylglyoxylsäure, NaOH und Kaliumpersulfat. Gelbe (krystallwasserhaltige?) Nadeln (aus Ä. + Lg.); geht leicht in eine rote, hygroskopische Varietät über; diese geht mit sehr wenig W. wieder in die gelbe Modifikation über; F. 141°; sll. in W., A. und Ä., gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, mit thiophenhaltigem Bzl. und konz. H_2SO_4 blaue Indopheninrk.; mit Na_2Hg *Hydrochinonglykolsäure, 2,5-Dioxymandelsäure*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CHOH \cdot CO_2H$; Krystalle, F. 143° unter Zers.; ll. in W., A., wl. in Ä., unl. in Bzl., Lg. etc., die Lsgg. sind leicht zersetz-

lich; gibt mit $FeCl_3$ rein blaue Färbungen, mit einer Lsg. von OsO_4 rötliche, dann schwarze Färbung. — *Hydrochinonessigsäure*, *Homogentisinsäure*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus Hydrochinonglykolsäure oder einfacher aus Hydrochinonglyoxylsäure und rauchender HJ. (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 375—98. 14/7. [9/6.] München. II. Med. Klinik d. Univ.) BLOCH.

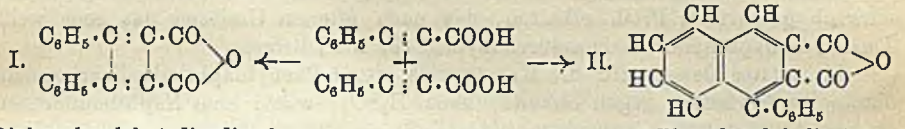
Julius Tafel u. **Hans Hahl**, *Vollständige Reduktion des Benzylacetessigesters.* Anschließend an frühere Arbeiten (TAFEL u. FRIEDERICHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3187; C. **1904**. II. 1108) haben Vff. die elektrolytische Reduktion des *Benzylacetessigesters*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, in Angriff genommen. Die aus der großen Zahl der entstandenen Reduktionsprodd. isolierten Substanzen zeigen, daß alle im Benzylacetessigester für den H vorhandenen Angriffspunkte auch tatsächlich von ihm angegriffen werden. — Die unter Verwendung von präparierten Pb-Kathoden elektrolysierte Fl. bestand aus Benzylacetessigester, 30%iger H_2SO_4 und A. Gearbeitet wurde bei ca. 25° mit 2,4 Amp. und ca. 20 qcm Kathodenfläche. Vff. geben eine genaue Beschreibung über Abtrennung der einzelnen Substanzen aus dem Rk.-Prod. und ihre Reinigung. Es gelang die Isolierung folgender Körper: *α-Benzyl-β-oxybuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, Krystalle aus Bzl.; F. 128—130°; ist identisch mit der von EHRLICH (LIEBIGS Ann. **187**. 26 [1877]) dargestellten S., deren F. irrtümlich zu 152—153° angegeben ist. — *α-Benzylbuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, Fl.; Kp_{36}. 195 bis 200°; wurde charakterisiert durch das swl. $Ag \cdot C_{11}H_{13}O_2$. — *β-Benzyl-α,γ-diketobutan*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CHO$; gelbes, leicht bewegliches Öl von scharfem, äth. Geruch. Kp. (im Vakuum durch Holzkohle und fl. Luft) 76—81°. Liefert mit Fuchsinschwefligsäure die violette Aldehydrk. — *β-Benzyl-α,γ-diphenylhydrazidobutan*, $C_{23}H_{24}N_4$, hellgelbe, lichtbeständige Krystallkörner aus A.; F. 149°; ll. in Bzl. und Ä.; wl. in h. A. u. PAe.; unl. in W. — *β-Benzylbutyläthyläther*, $C_{13}H_{20}O$, Öl von angenehmem, äth. Geruch; Kp. 156—162°. — *β-Benzylnormalbutan*, $C_{11}H_{16}$, farblose, leichtbewegliche Fl. von aromatischem Geruch; Kp_{750}. 203—204°. Alkal. $KMnO_4$ wird nicht entfärbt; Br wirkt rasch substituierend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3312—18. 20/7. [8/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Julius Tafel, *Über Zwischenprodukte bei chemischen Reaktionen.* Vf. unterzieht die Erörterungen von WOHL (S. 295) über die Möglichkeit des Auftretens von Zwischenprodd. bei chem. Vorgängen einer Besprechung. Er glaubt, die WOHLsche Ansicht: „daß eine chem. Verb. nur dann Zwischenprod. eines Vorgangs sein kann, wenn sich an ihr bei gleicher Temperatur u. im gleichen Medium der Endvorgang herbeiführen läßt", nicht unwidersprochen lassen zu dürfen, hält sie jedenfalls, auf Grund einer kinetischen Überlegung, in ihrer Allgemeinheit nicht für richtig. Z. B. darf bei der B. des im vorhergehenden Referat beschriebenen β-Benzylbutans die intermediäre *B. von β-Benzyl-β-oxybuttersäureester* nicht angenommen werden, weil dieser im isolierten Zustand unter den beschriebenen Rk.-Bedingungen nicht zum KW-stoff reduziert wird. Nur solche Moleküle des *β-Benzylacetessigesters* gehen in KW-stoffmoleküle über, bei welcher das erste Zusammentreffen mit entladenen H-Atomen in einer Situation erfolgt, die zur Reduktion der Carboxäthylgruppe oder vielleicht zur gleichzeitigen Reduktion der Carbonyl- u. Carboxäthylgruppe führt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3318—21. 20/7. [8/7.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Hans Stobbe, *Ein Produkt der Lichtwirkung auf Diphenylfulgid und der Polymerisation der Phenylpropiolsäure.* (In Gemeinschaft mit **Pokion Naóum**, **Viktor von Vigier** und **Willy Keding**.) Bei der Belichtung einer Bzl.-Lsg. des citronengelben Diphenylfulgids (Dibenzalbernsteinsäureanhydrids; vgl. STOBBE,

NAÓUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2244; C. **1904**. II. 328) entsteht neben mehreren anderen Prodd. ein farbloses Anhydrid, dem man die empirischen Formeln $C_{18}H_{12}O_3$ oder $C_{18}H_{10}O_3$ beilegen kann. Ein Anhydrid der letzteren Formel ist bereits von MICHAEL und BUCHER (Amer. Chem. Journ. **20**. 93; C. **98**. I. 731), LANSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2478; C. **99**. II. 768), MANTHEY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3083; C. **1900**. II. 1237), HALVORSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1407; C. **1902**. I. 1155) und von RUHEMANN und MERRIMAN (Journ. Chem. Soc. London **87**. 1389; C. **1905**. II. 1541) erhalten worden. Eine Prüfung der physikalischen Konstanten, sowie eine krystallographische Unters. hat ergeben, daß die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Prodd. identisch sind. Hiermit ist bewiesen, daß die Photoreaktion des Diphenylfulgids ein Oxydationsprozeß ist nach folgender Gleichung: $C_{18}H_{12}O_3 + O = C_{18}H_{10}O_3 + H_2O$.

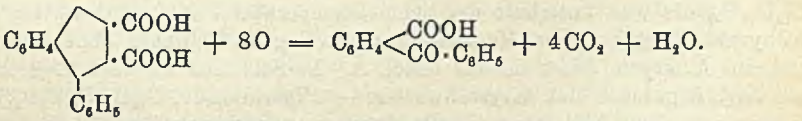
Vff. haben nun versucht, die von LANSER, MANTHEY u. HALVORSEN (Formel I.), bezw. von MICHAEL und BUCHER (Formel II.) angenommene Konstitution dieses Anhydrids aufzuklären:



Diphenylcyclobutadiendicarbonsäureanhydrid (Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid).

1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid.

Es hat sich gezeigt, daß die Säure $C_{18}H_{12}O_4$ oder besser ihr Anhydrid bei der Oxydation mit Chromsäure unter starker CO_2-Entw. o-Benzoylbenzoesäure liefert. Dieser Vorgang ist nur bei Zugrundelegung einer 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure und demnach nur durch folgende Gleichung zu deuten:

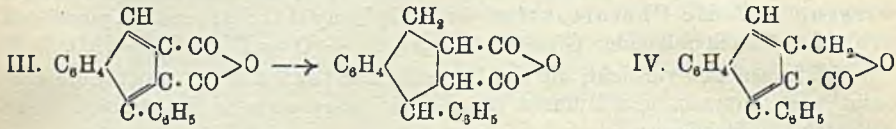


Nach der von LANSER, MANTHEY und HALVORSEN aufgestellten Formel einer Diphenylcyclobutadiencarbonsäure (I.) müßte Benzil als Oxydationsprod. entstehen. — Bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkal. Lsg. erhielten Vff. nur harzige SS., *Oxalsäure*, *Benzoesäure*, ein einziges Mal eine hochmolekulare, in W. ll. S. vom F. 200° und sogar *Benzaldehyd*. Letzterer ist nicht aus der ursprünglichen S. direkt, sondern aus einem ihrer Oxydationsprodd. entstanden. Weder die von MICHAEL und BUCHER bei dieser Art der Oxydation als Hauptprod. erhaltene *Diphenyltetracarbonsäure*, noch Phthalsäure, o-Benzoylbenzoesäure oder Benzil wurden beobachtet.

Bei der Reduktion der Phenylnaphthalindicarbonsäure durch Einw. von Natriumamalgam auf die wss. Lsg. des Na-Salzes erhielten Vff. in Übereinstimmung mit MICHAEL u. BUCHER die 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure (F. 204°, Zers.-Punkt 207°), die sich mittels Chromsäure leicht zu o-Benzoylbenzoesäure oxydieren ließ. Hierdurch ist nicht nur die Konstitution dieser hydrierten Säure $C_{18}H_{16}O_4$, sondern auch diejenige der ursprünglichen, nicht hydrierten Säure $C_{18}H_{12}O_4$ festgelegt und zugleich wiederum bewiesen, daß die letztere nicht etwa die erwähnte Formel I. haben kann. Eine Säure der Struktur I. müßte bei erschöpfender Reduktion β-Truxillsäure (F. 206°) liefern. Ein Gemisch beider SS. zeigt aber starke Schmelzpunktsdepression; β-Truxillsäure gibt bei der oxydativen

Spaltung Benzil und wird auch viel langsamer oxydiert als die tetrahydrierte und nicht hydrierte Phenylnaphthalindicarbonsäure. Bezüglich der näheren Daten und Tabellen sei auf das Original verwiesen.

Die 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure wird sehr leicht mit kaltem Acetylchlorid in ein Anhydrid vom F. 155° verwandelt, das auch von MICHAEL und BUCHER durch Erhitzen der Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde (F. 145—150°). Dasselbe Anhydrid läßt sich auch direkt durch Reduktion des 1-Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrids mit Zn und Essigsäure gewinnen (s. Gleichung III). Daß bei dieser Rk., wie MICHAEL und BUCHER beschreiben, ein Lacton $C_{18}H_{12}O_2$ (F. 135—137°) der Formel IV. entstehe, wurde nicht



beobachtet. Vielmehr wurde ein bei der angegebenen Temperatur schmelzendes, schwach gelbgrünes Prod. erhalten, das nach öfterem Umlösen das rein weiße Tetrahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid (F. 155°) liefert.

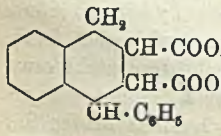
Als letzter Beweis für die Konstitution der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure diente ihr Verhalten gegen eiskalte, konz. H_2SO_4, wobei eine Naphthofluorenondicarbonsäure entsteht (s. nachstehendes Ref.).

Experimentelles. Durch Belichtung einer jodhaltigen, gesättigten Bzl.- oder Chlf.-Lsg. des Diphenylfulgids entsteht das *1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid*, $C_{18}H_{10}O_3$ (II.), das zur Trennung von anderen Stoffen zunächst in Chlf. gelöst u. der Verdampfungsrückstand aus Eg. oder Bzl. umgelöst wird. F. 255°. Mol.-Gew. (in sd. Chlf.) 288, bezw. 274. Es ist ll. in Chlf., unl. in W., l. in alkoh. Alkalien und Piperidin, wird von Sodalsg. nur langsam verändert. Beim Ansäuern ihrer Alkali- und Piperidinsalzlsgg. fällt die *1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_4$, die weit unterhalb der Schmelztemperatur 1 Mol. H_2O verliert u. in das Anhydrid übergeht. Sie fällt aus ihrer wss. Lsg. in Blättchen ohne Krystallwasser aus, aus Ä. krystallisiert sie mit 1 Mol. Ä. Na-Salz, aus w., konz. Lsg. mit 1 Mol., aus verd. Lsg. mit 3 Mol. Krystallwasser. — Piperidinsalz, $C_{18}H_{12}O_4(C_5H_{11}N)_2$, sternförmig gruppierte Nädelchen, F. 194—195° unter lebhafter Zers.; ll. in W. u. Chlf., weniger in A. und CS_2, swl. in Ä., PAe. und Bzl.

Gibt man zu einer k. Eg.-Lsg. von 5 g Anhydrid 7,5 g Chromsäureanhydrid, erwärmt, nachdem die stürmische Gas- und Wärmeentw. nachgelassen hat, bis auf 70°, versetzt mit weiteren 22,5 g Chromsäureanhydrid und führt durch 3-stdg. Erhitzen auf 100° die Rk. zu Ende, so erhält man eine grüne Fl., die durch Zusatz von A. von überschüssiger Chromsäure befreit und im Vakuum zur Trockne verdampft wird. Zum Rückstand wird H_2O und Ä. gegeben. Aus der äth. Lsg. läßt sich *o-Benzoylbenzoesäure* (Nadeln aus W., F. 94—95°) isolieren, die durch Erwärmen mit rauchender H_2SO_4 in *Anthrachinon* verwandelt wurde.

Was die Oxydation der 1-Phenylnaphthalindicarbonsäure mit Kaliumpermanganat anbelangt, so sei auf den theoretischen Teil (s. o.) und das Original verwiesen.

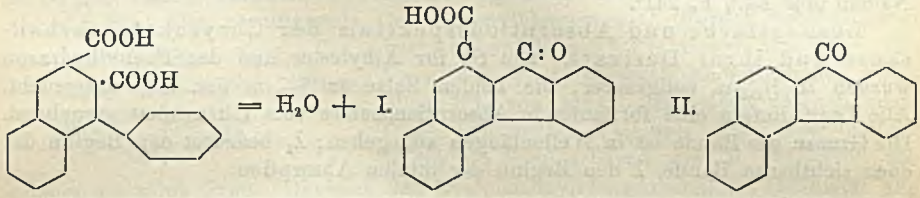
V.



Reduziert man 10 g Phenylnaphthalindicarbonsäure nach vorheriger Neutralisation mit Soda und Lösung in 800 ccm Wasser unter Zuleitung eines CO_2-Stromes mit 2000 g 4%ig. Na-Amalgam, so resultiert die *1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalindicarbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ (s. Formel V.); monokline Säulchen (aus Chlf. u. W.), F. 204°, Zers.-Punkt 207°. Beim Übergießen mit k. Acetylchlorid entsteht das *1-Phenyl-1,2,3,4-tetra-*

hydronaphthalindicarbonsäureanhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$ (F. 155°, aus Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe), das sich auch bei der Reduktion des Phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrids mit Zn und Eg. bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3372 bis 3382. 20/7. [25/6.*] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

Hans Stobbe, *Eine bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure und ihre gelben Derivate. Ein Beitrag zur Farbtheorie.* (In Gemeinschaft mit **Willy Keding** u. **Ferdinand Gollücke**.) Die farblose 1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäure (siehe vorsteh. Ref.) wird durch kalte, konz. H_2SO_4 nach folgender Gleichung in die bisher unbekannte bordeauxrote Chrysoketoncarbonsäure der Alloreihe verwandelt, deren Stammsubstanz Vff. als *Allochrysoketon* (II.) bezeichnen:



Ihre Farbe ist bedingt durch die dichte Gruppierung der 4 C-Ringe, ganz besonders aber durch das Vorhandensein des stark chromophoren Carbonyls in dem als „Halbchinon" fungierenden mittelständigen Fünfringe. Die Lsgg. der Ketoncarbonsäure in Cumol oder Eg. sind selbst in einer Verdünnung von 1 : 500 noch dunkelrot gefärbt. Ihr Phenylhydrazon ist hellgelb. Die Körper- und die Lösungsfarbe der S. ist wesentlich tiefer als die ihres Phenylhydrazons, ein Beweis dafür, daß mit der Umwandlung der Ketodoppelbindung $>C:O$ in die Imindoppelbindung ($>C:NH$ oder $>C:NAlk$) Farbaufhellung (*Hypsochromie*) verbunden ist. Das in einem ungesättigten C-Ringe befindliche Carbonyl ist also ein stärkerer Chromophor als die Imingruppe (vgl. auch WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2244; C. **1905**. II. 233). Der feste Äthylester der Chrysoketoncarbonsäure ist hellgelb, die festen Alkalisalze orange. Hieraus geht hervor, daß die S. sowohl in festem als auch in gelöstem Zustande tieferfarbig ist als ihr Ester und ihre Alkalisalze. Es liegt also ein Fall vor, bei dem — vom rein strukturchemischen Standpunkte aus — die Substitution des H-Atoms einer S. durch ein Alkyl oder durch ein farbloses Metallatom in gleicher Weise hypsochrom wirkt oder bei dem — im Sinne der Ionentheorie — die elektrolytisch undissoziierte S. sowohl beim Übergang in dem gleichfalls undissoziierten Ester, als auch beim Übergange in ihr Anion eine Farbaufhellung erfährt.

Die in diesem speziellen Falle entstandenen Widersprüche (s. Original) zwischen der experimentell gefundenen Tatsachen u. den zurzeit herrschenden Farbtheorien (Chromophor- u. Umlagerungstheorie; vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3080; C. **1906**. II. 1408) zu beseitigen und zu erforschen, ob hier überhaupt Isomerisierungsvorgänge stattfinden, soll die Aufgabe weiterer Verss. sein.

Experimentelles. Trägt man 10 g *1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid* im Verlaufe eines Tages unter beständigem Rühren in 500 ccm k. konz. H_2SO_4, so färbt sich die Lsg. zuerst gelbgrün, dann dunkelgrün, hellviolett, dunkelviolett und schließlich immer tiefer bis fast schwarz. Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur gießt man auf Eis. Die hierbei abgeschiedene, abfiltrierte und ausgewaschene ziegelrote M. wird zur Entfernung unverändert gebliebenen Anhydrids in Soda gelöst und die aus der filtrierten, gelben Fl. ausgefällte Säure nach vorherigem Trocknen aus viel Bzl. oder Cumol umgelöst. Die so erhaltene *Allochrysoketoncarbonsäure*, $C_{18}H_{10}O_3$ (I.) bildet bordeauxrote Nadeln, F. 285—286° unter

lebhafter Zers. — Mol.-Gew. in sd. Chlf. 252, bezw. 255. — Die S. ist wl. in fast allen Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe und gegen Oxydationsmittel sehr beständig. $KMnO_4$ liefert erst bei höherer Temperatur eine gelbe, mit viel Harz vermengte S., Chromsäureanhydrid in Eg. oxydiert zu einer weißen S. Die Chrysoketoncarbonsäure addiert kein Brom, wird aber durch Na-Amalgam zu einer weißen S. reduziert. Durch H_2SO_4 (7 % oder 33 % Anhydrid enthaltend) wird sie sulfuriert.

Na-Salz, $C_{18}H_9O_5Na$, orangerote Nädelchen (aus verd. Alkali). — K-Salz, 1 bis 2 cm lange, orangefarbene Nadeln. — Der durch Kochen des Ag-Salzes mit überschüssigem Jodäthyl in Bzl.-Lsg. dargestellte *Äthylester*, $(C_{17}H_9O)\cdot COOC_2H_5$, bildet gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 187—188°. — *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{16}O_2N_2$, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 241°.

Lösungsfarbe und Absorptionsspektrum der Chrysoketoncarbonsäure und ihrer Derivate. Die S., ihr Äthylester und das Phenylhydrazon wurden in $^1/_{128}$-n. essigsaurer, die beiden Salze in $^1/_{128}$-n. wss. Lsg. untersucht. Alle Lsgg. liefern eine fortlaufende Absorptionsbande vom Ultraviolett ausgehend. Die Grenze der Bande ist in Wellenlängen angegeben; λ_1 bedeutet den Beginn der eben sichtbaren Bande, λ den Beginn der totalen Absorption.

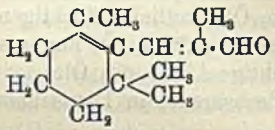
	Lösungsmittel	Lösungsfarbe	Grenze d. Absorptionsbande	
			λ_1	λ
Säure	Eisessig	dunkelrot	536	540
Ester	„	dunkelgelb	495	501
Phenylhydrazon . .	„	hellgelb	481	482
Natriumsalz	Wasser	orangegelb	519	521
Kaliumsalz	„	„	518	519

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 3383—89. 20/7. [25/6.*] Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.* (*Über die im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden Sesquiterpene.*) Bei der Fortsetzung der Unterss. über das Sandelholzöl (vgl. SEMMLER, BARTELT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 1363; C. **1907.** I. 1410) hat sich herausgestellt, daß die beiden Sesquiterpene α- u. β-Santalen, $C_{15}H_{24}$, zu den beiden Santalolen, $C_{15}H_{24}O$, in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung stehen, denn es gelang durch Abbau zu denselben Derivaten zu kommen. — *α-Santalen*, $C_{15}H_{24}$, durch wiederholte Fraktionierung, zuletzt über Na, aus dem Vorlauf des Sandelholzöles. Kp_9. 118—120°; D^{20}. 0,8984; n_D. 1,491; α_D. —15°; Mol.-Refr. 65,8. Berechnet für $C_{15}H_{24}$ F 266,15. — *β Santalen*, $C_{15}H_{24}$, aus den höher sd. Anteilen; Kp_9. 125—127°; D^{20}. 0,892; n_D. 1,4932; α_D. —35°; Mol-Refr. 66,55. — *Tricyclisches Eksantalal*, $C_{11}H_{16}O$; durch Behandeln von α-Santalen in Bzl. u. wenig W. mit Ozon. Kp_9. 112—116°; D^{20}. 1,00; n_D. 1,4872; α_D. + ca. 4°; Mol.-Refr. 47,18. Läßt sich in bekannter Weise in Oxim, Nitril und Säure überführen; schließlich ergibt sich eine *Eksantalsäure* $C_{11}H_{16}O_2$ vom F. 68°. — *Tricyclisches Exsantalamin*, $C_{11}H_{17}\cdot NH_2$, aus dem erwähnten Nitril durch Reduktion mit Na und A.; Kp_9. 113—116°; D^{20}. 0,94; n_D. 1,4895; α_D. +4° 30′; Mol.-Refr. 50,7. — Pikrat, $C_{11}H_{17}(NH_2)\cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln; F. 183–184°. — *Bicyclisches Eksantalal*, $C_{11}H_{16}O$, durch Oxydation von β-Santalen mit Ozon; gibt über das Oxim u. Nitril eine *Säure* $C_{11}H_{16}O_2$ vom F. ca. 62—64°; das Gemisch mit der tricyclischen Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ zeigt eine F.-Depression. Das Eksantalal konnte noch nicht im reinen Zustande gewonnen werden. — Nachdem nunmehr festgestellt ist, daß das α-Santalen tricyclisch einfach ungesättigt, dagegen das β-Santalen bicyclisch zweifach ungesättigt ist, und daß die beiden Santalole in die gleichen Systeme gehören, muß

man diese Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole von der tricyclischen *Teresantalsäure* trennen, die in naher Beziehung zum Campher steht, während die erstgenannten Körper wahrscheinlich dem Naphthalin verwandt sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3321—24. 20/7. [10/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ph. Barbier, *Synthese eines Aldehyds von Veilchengeruch: das Cyclolemonylidenpropenal.* Kondensiert man Citral mit Propylaldehyd in verd. alkoh. Lsg. mittels verd. Natronlauge, so erhält man ein Gemisch von 2 isomeren, ungesättigten Aldehyden der Zus. $C_{13}H_{20}O = CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$, geruchlose, ölige Fll., Kp_{13}. 147—148°, bezw. 158—160°, die sich äußerst leicht oxydieren. Zur Umwandlung in die cyclische Verb. löst man das Prod. in k. 60%ig. H_2SO_4, schüttelt, erwärmt die Lsg. einige Minuten auf 50—60° u. gießt sie auf Eis. Das resultierende Cyclolemonylidenpropenal (Formel nebenstehend)



besteht ebenfalls aus 2 Fraktionen, Kp. 123—125°, bezw. 132—133°, schwach ambrafarbene, etwas ölige Fll. von einem intensiven Geruch nach frisch gepflückten Veilchen. Das eine Isomere bildet ein Semicarbazon vom F. 174—175°, das andere ein zähfl. Prod. Obgleich das Cyclolemonylidenpropenal an Intensität und Feinheit des Geruches das Jonon bei weitem übertrifft, ist seine technische Verwendung wegen seiner leichten Oxydierbarkeit ausgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1442—43. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Lapworth, *Bildung und Zersetzung von Oximen in Gegenwart von Mineralsäuren.* Sehr beständige *Isonitrosoverbb.* können mit konz. HCl in Ggw. von *Formaldehyd* in Carbonylverbb. übergeführt werden. So erhält man *Campherchinon* in guter Ausbeute, wenn man 15 g *Isonitrosocampher* ½ Stde. lang mit 15 ccm 40%ig. Formaldehyd und zwei Tropfen konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt, darnach 30 ccm konzentrierte HCl zufügt und dann weiter erwärmt, bis das abgeschiedene Öl fast erstarrt ist. *Acetophenonoxim* und *Benzophenonoxim* werden in konz. HCl auf Zusatz von Formaldehyd sofort zers.; und selbst aus *Campheroxim* (50 g) kann man beim Erwärmen mit 50 ccm Formaldehyd und 150 ccm konz. HCl größere Mengen von Campher erhalten. Die Wrkg. des Formaldehyds kann nun nicht darauf beruhen, daß durch B. von Formaldoxim eine eventuelle Umkehrung der Hydrolyse des Oxims verhindert wird, denn Formaldoxim ist viel weniger beständig als die in Frage stehenden Oxime, u. ferner findet man neben den freigemachten Ketonen Ammoniak und Ameisensäure als Nebenprodd. Allerdings wird *Hydroxylamin*chlorhydrat durch *Formaldehyd* in Ggw. von konz. HCl zu *Ammoniak* neben etwas *Methylamin* reduziert, es bleibt aber immer eine relativ große Menge Hydroxylamin selbst bei überschüssigem Formaldehyd unverändert. Und ferner müßte man selbst bei nur geringer Hydrolyse von Campheroxim oder Isonitrosocampher in konz. HCl durch Vertreiben der flüchtigen Ketone zu einer völligen Spaltung kommen, was aber nicht der Fall ist. Es ist dagegen wahrscheinlich, daß die Oxime in konz. HCl wie Oxyoxaminoverbb. (I.) mit Formaldehyd reagieren, worauf das Additionsprod. (II.) eine der BECHMANNschen analoge Umlagerung erleidet, wobei Keton, Ammoniak und Ameisensäure entstehen:

$$\text{I. } \equiv C{<}^{NHOH}_{OH} \xrightarrow{CH_2O} \text{II. } \equiv C{<}^{N(OH)\cdot CH_2\cdot OH}_{OH} \longrightarrow \equiv C{<}^{N:CHOH}_{OH} \longrightarrow$$

$$\equiv C{<}^{NH\cdot CHO}_{OH} \longrightarrow \equiv CO + NH_3 + H_2CO_2.$$

Auf der anderen Seite ist aber die Hydrolyse der Oxime in Ggw. von konz.

HCl umkehrbar. Denn einmal werden Acetophenonoxim und Benzophenonoxim beim Erwärmen mit konz. HCl nur gespalten, wenn kein Hydroxylamin im Überschuß zugesetzt war und ferner entsteht aus *Benzaldehyd* u. NH_3OH in konz. HCl außerordentlich leicht Benzaldoxim. Die B. von Campherimid aus Campherchinon und die des Campholensäurenitrils aus Campher unter denselben Bedingungen beweisen gleichfalls die intermediäre Existenz der entsprechenden Oxime. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 168. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1133—38. Juli. New-Cross. Chemical Department. GOLDSMITHS College.) FRANZ.

F. C. J. Bird, *Bemerkung über Wacholderöl.* Vf. weist darauf hin, daß das aus Ungarn eingeführte *Wacholderbeerenöl* recht verschieden ist von dem in England aus Wacholderbeeren destillierten Öl, namentlich in der D., in den optischen Eigenschaften und im Verhalten beim Sieden. Er vermutet, daß diese Verschiedenheiten darauf zurückzuführen sind, daß das englische Öl sämtliche flüchtigen Bestandteile der Wacholderbeeren enthält, während das eingeführte Öl nur aus den leicht flüchtigen Anteilen besteht. Der schwerer flüchtige Anteil des Öles ist weit stärker im Geruch und wird als terpenfreies Wacholderbeerenöl in Deutschland in großen Mengen in der Likörfabrikation verbraucht.

Die von der britischen Pharmakopoe gemachten Angaben über Wacholderbeerenöl bedürfen der Berichtigung, besonders in bezug auf die D., die bei englischem Öl nie unter 0,871 liegt. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 130—31. 27/7.) HELLE.

John C. Umney und C. T. Bennett, *Was ist Wacholderöl?* Vff. besprechen ebenfalls den Unterschied der im Handel vorkommenden *Wacholderbeerenöle* (vgl. vorsteh. Ref.) und werfen obige Frage namentlich im Hinblick auf den wirksamen Bestandteil des Öles auf. Ist Pinen der wertvolle Bestandteil des Öles, dann sind offenbar die leichten, sonst wenig geschätzten Destillate vorzuziehen; wenn aber die höher sd. Fraktionen arzneiliche Wirkung haben, dann dürfte es wünschenswert erscheinen, das Öl aus teilweise getrockneten Beeren zu destillieren oder aber das importierte Öl zu fraktionieren, so daß die größte Menge des unerwünschten und vielleicht wirkungslosen Pinens beseitigt wird.

Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse, und bis die Frage nach dem wirksamen Bestandteil entschieden ist, wären an Wacholderbeerenöl folgende Anforderungen zu stellen: D^{15}. 0,860—0,885, $\alpha_D = -3^0$ bis -12^0 (100 mm); beim Fraktionieren sollen nicht mehr als 60% unter 165° übergehen. Der Brechungsindex ist für die Beurteilung des Öles von geringem Wert, doch sollen die beim Fraktionieren zurückbleibenden 20% mindestens $n_D = 1{,}4900^0$ haben. Das Öl sollte, wenn frisch destilliert, in 10 Vol. 90%ig. A. l. sein. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 131. 27/7.) HELLE.

J. Schindelmeiser, *Über d-Phellandren im Öle der Abies sibirica.* Der Vf. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 954; **35**. 1005; Apoth.-Ztg. **19**. 815; C. **1904**. II. 1308) destillierte aus dem Öle zuerst die bei 170—190° sd. Fraktion ab ($[\alpha]_D = -37{,}42^0$) u. gewann aus dieser zwei weitere Fraktionen, Kp. 169—172° u. 175 bis 182°, $[\alpha]_D = -17{,}20^0$ und $-14{,}31^0$. Aus der Fraktion Kp. 175—182° erhielt er eine Pinen-Camphenfraktion Kp. 162—164°, $[\alpha]_D = -49^0$, aus der Fraktion Kp. 169—172° stellte er das *Phellandrennitrit* dar, schneeweiße Krystalle, F. 106—107°, $[\alpha]_D = -46{,}16^0$ in 4,34%iger Chlf.-Lsg., $l = 1$ dm, D^{20}. 1,478. Das Phellandren selbst konnte aus der Fraktion nicht abdestilliert werden; es haftete ihr immer *Dipenten* an, das Vf. aus dem Dichlorhydrat darstellte: Kp. 176—178°; D. 0,847; $[\alpha]_D = 0$; $n_D = 1{,}47312$. Die Hauptmasse der Fraktionen 169—172° u. 175—182° bestandaus Dipenten. (Chem.-Ztg. **31**. 759—60. 31/7. Dorpat.) BLOCH.

Edward Kremers, *Phytochemische Notizen.* 66. *Harzbalsam von Pinus Sabiniana* von **Frank Rabak**. Der vom Vf. untersuchte, in Californien gesammelte *Harzbalsam von Pinus Sabiniana* (Diggers pine) war halbweich, schmutzigbraun, reichlich mit Rindenstückchen und anderen Fremdkörpern verunreinigt und roch sehr angenehm, eigentümlich; seine alkoh. Lsg. war optisch inaktiv. SZ. 127, EZ. 37. Das daraus durch Dest. mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 7,3% erhaltene, fast farblose, leicht bewegliche *ätherische Öl* roch sehr angenehm, orangeähnlich. Der Hauptanteil des Öles war ebenfalls optisch inaktiv, und sein spez. Gew. D^{28}. 0,677 und Kp. 100—101° stimmten leidlich überein mit den gleichen Konstanten des *normalen Heptans*, das jetzt wohl allgemein als Bestandteil des äth. Öles dieses Harzbalsams angesehen wird. Pinen ließ sich im Öle nicht nachweisen. Durch Ausschütteln mit 50%ig. A. suchte Vf. den riechenden Bestandteil des Öles zu isolieren; er erhielt auch eine geringe Menge eines goldgelben, sehr angenehm riechenden Öles, mit SZ. 42 und EZ. 124, das in alkoh. Lsg. optisch inaktiv war, dessen alkoh. Bestandteil aber nicht charakterisiert werden konnte; als zugehörige Säuren ließen sich Ameisen- und Essigsäure nachweisen.

Das beim Ausdestillieren des Balsams zurückbleibende *Harz* war hart, undurchsichtig und sehr zerbrechlich; seine alkoh. Lsg. erwies sich als optisch inaktiv. Trotz der hohen SZ. 142 lieferte eine Eisessiglsg. des Harzes bei mehrmonatigem Stehen keine Krystalle von Abietinsäure.

67. *Schafgarbenöle*, von **Arthur Sievers**. Vf. destillierte *Schafgarbenöl* 1. aus frischem, nicht getrocknetem Kraute; Ausbeute 0,234%. Das Öl war tief blau gefärbt, auch noch nach 2 Jahren. D^{18}. alsbald nach der Dest. 0,8687, nach etwa einem Jahre 0,8760; VZ. 37,7, entsprechend 13,2% $CH_3CO_2C_{10}H_{17}$ oder 10,27% $C_{10}H_{18}O$. VZ. nach der Acetylierung 75, also enthielt das Öl 10,08% A. $C_{10}H_{18}O$ in freiem Zustande. — 2. Aus frischem, getrocknetem Kraute; Ausbeute 0,237%. Das Öl war ebenfalls tief dunkelblau gefärbt; D^{18}. unmittelbar nach der Dest. 0,8873, nach etwa einem Jahre 0,8935. VZ. 29,3, entsprechend 10% $CH_3CO_2C_{10}H_{17}$ oder 8% $C_{10}H_{18}O$; VZ. nach der Acetylierung 66,4, also 11,25% A. $C_{10}H_{18}O$ in freiem Zustande. — 3. Aus frischen Blüten; diese ergaben ebenfalls ein dunkelblaues, beim Aufbewahren die Farbe nicht änderndes Öl.

Ein Teil des Öles aus der ganzen Pflanze wurde, um Aufschluß über den blau gefärbten Bestandteil zu erhalten, verseift; dabei behielt es die blaue Farbe. D^{18}. 0,864. Als es dann fraktioniert wurde, zeigte es sich, daß die niedrig sd. Fraktionen (bis 195°) bis auf eine mehr oder weniger schnell ihre blaue Farbe verloren, dafür aber meist eine gelbliche annahmen; gleichzeitig wurden die die Flaschen verschließenden Korke gebleicht. Vf. glaubte anfangs, diese Erscheinungen auf die Ggw. von Pinen im Öle, das als Oxydase wirken sollte, zurückführen zu müssen, jedoch ließ sich Pinen im Öle nicht nachweisen. Die bei der Verseifung erhaltene Säure war in größter, wenn nicht ganzer Menge Essigsäure. (Pharmaceut. Review 25. 212—18. Juli. Madison. Lab. v. Ed. Kremers.) Helle.

Leonhard Wacker, *Alkalisalze der Rhodamine. Ein Beitrag zur Konstitutionstheorie dieser Farbstoffe.* Die Alkalisalze der den Rhodaminen zugrunde liegenden Carbonsäuren dissoziieren leicht u. sind nur aus konz. alkal. Lsg. erhältlich. Zur Darst. des Na-Salzes des *sym. Diäthylrhodamins* löst man das Chlorhydrat bei Ggw. von überschüssiger HCl in h. W., filtriert h. u. trägt die w. Lsg. in NaOH (48° Bé.) ein; dunkelblaues bis schwarzes Pulver, blauviolett l. in W.; die Lsg. ist bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, beim Erhitzen wird sie gelbrot unter Abscheidung des Anhydrids der Aminosäure. Die CO_2 und Feuchtigkeit der Luft zersetzt das Salz allmählich. — Analog entsteht das Na-Salz des *Tetraäthylrhodamins*, NaO_2C·

$C_6H_4 \cdot C(OH)\left\langle\begin{matrix} C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2 \\ O \\ C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right.$; blauschwarzes Pulver, l. in k. W. mit blauer bis blauvioletter Farbe; die Lsg. zers. sich beim Erwärmen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 201—3. 1/7. [Juni.] München.) BLOCH.

Edgar Philip Perman und **John Hughes Davies**, *Molekulargewicht des β-Naphthols, in festem Naphthalin gelöst.* Vff. bestimmen den Dampfdruck des festen *Naphthalins* und der festen Lsg. von *β-Naphthol* in Naphthalin, indem sie über die zu untersuchende Substanz mittels eines Aspirators ein gemessenes Volumen Luft leiten u. die hierbei eintretende Gewichtsabnahme feststellen. Bei 70° werden gefunden für: Naphthalin: 3,751, β-Naphthol: 0,1134, für feste Lsgg. von 5, 10, 15 Tln. β-Naphthol in 100 Tln. Naphthalin: 3,592, 3,476, 3,380 mm Quecksilber. Aus diesen Zahlen berechnet sich für die drei Konzentrationen nach der Korrektur für den Dampfdruck des β-Naphthols das Mol.-Gew. des β-Naphthols zu 146,4, 168,5, 186,5 (theor. 144). Demnach hat das β-Naphthol in verd., fester Lsg. dasselbe Mol.-Gew. wie im Gaszustande, während es sich in konzentrierteren Lsgg. assoziiert (vgl. SPERANSKI, Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 70; C. **1904**. I. 424). (Proceedings Chem. Soc. **23**. 162. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1114—17. Juli. Cardiff. Univ. College.) FRANZ.

Otto von Fürth und **Emil Scholl**, *Über Nitrochitine.* Während der schrittweise Abbau von Chitin und Chitosan mit Oxydationsmitteln in wss. Lsg. sich nicht als tunlich erwies, gelang es, durch Einw. sehr starker rauchender HNO_3 (D. 1,525) zu oxydativen Abbauprodd. zu gelangen. Die durch diese S. in der Kälte, in der Wärme, sowie bei Ggw. von konz. H_2SO_4 bewirkte Oxydation geht mit Esterbildung (Anlagerung von Salpetersäuregruppen) einher. Durch Einw. der rauchenden HNO_3 auf Chitin wurden 2 Prodd. erhalten, von denen das eine in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. ist, während das andere von zahlreichen Lösungsmitteln, wie A., Aceton, Eg., Essigäther, leicht aufgenommen wird, nicht aber von Ä., PAe., Bzl. und Chlf. Die vom Chitin abgeleiteten Salpetersäureester zeigen in ihrem Verhalten gewisse Analogien mit den Nitrocellulosen. Sie verpuffen mit großer Heftigkeit unter Feuererscheinung und spalten den in den Nitrogruppen enthaltenen Anteil ihres Stickstoffs beim Schütteln der schwefelsauren Lsg. mit Hg, sowie beim Zusatz von Ferrosulfat zu denselben in Form von Stickoxyd, bei der hydrolytischen Einw. von SS. und Alkalien, in der Wärme in Form von HNO_3 ab. Sie werden von k. konz. HCl unter Entw. von Cl und Nitrosylchlorid und B. wasserunl. Prodd. angegriffen, von absol.-alkoh. HCl anscheinend unter Esterbildung gel. Durch Einw. von salpetriger S. auf das Chitosan gelangt man zu einer wasser-, säure- und alkalil., durch Ä. fällbaren, FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. reduzierenden Substanz. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 188—98. August. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) BRAHM.

I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe.* Vf. gibt eine Übersicht über die genetischen Beziehungen und die Eigenschaften der Hydrochinone, Chinone und Chinhydrone der aromatischen Reihe. (Pharmaceut. Review **25**. 208—11. Juli.) HELLE.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über das Chlorophyll. III. Über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Chlorophyll;* von **Richard Willstätter** und **Ferdinand Hocheder**. Theoretischer Teil. 1. Einleitung. Nach LIEBIGS Ann. **350**. 48; C. **1907**. I. 273 ist Chlorophyll eine komplexe Magnesiumverb. Durch gelinde Einw. von SS. geht es in ein Prod. über, das dem Chlorophyll selbst noch

ganz nahe steht; es ist aschefrei, ein Ester, der von Alkalien leicht verseift wird unter B. eines Alkohols $C_{20}H_{40}O$, der ein Drittel des Moleküls des Esters ausmacht. Das ist der Alkohol des Chlorophylls aller Pflanzenklassen, und die Vff. stellen das Ergebnis der vorliegenden Arbeit also zusammen: 1. Die erste Einw. von Säuren auf Chlorophyll besteht in der Eliminierung des Mg. Das Molekül des Chlorophylls ist noch nach der Rk. mit S. ein Ester ohne basische u. saure Eigenschaften, folglich auch das Chlorophyllmolekül im ursprünglichen Zustande. 2. Die Einw. von Alkalien auf Chlorophyll ist die Verseifung des Esters; dabei wird ein Alkohol $C_{20}H_{40}O$ abgespalten, während das Mg im Molekül bleibt.

2. Phäophytin. In dem Mg-freien, überhaupt aschefreien Prod. der Einw. von SS. auf die Chlorophyllsubstanz liegt diese so unversehrt vor, daß man an dem Derivat die Hydrolyse des Chlorophylls durch Alkalien gerade so gut untersuchen kann, wie an isoliertem, reinem Chlorophyll. Die Vff. verwendeten jetzt k. alkoh. Oxalsäurelsg., die sie in der eben erforderlichen Menge auf alkoh. Extrakte getrockneter Blätter in der Kälte einwirken ließen, und trennten das Prod. von den beigemischten Oxalaten durch Umfällen aus Chlf.-Lsg. mit A. — Nomenklatur: Mit der Endung „phyllin" bezeichnen die Vff. die Mg-haltigen Prodd. der alkal. Hydrolyse von Chlorophyll (*Chlorophyllin*, *Glaukophyllin*, *Rhodophyllin*); für das Prod. der gelinden Säureeinw. führen sie die Endung „phytin" ein u. bezeichnen das erste Umwandlungsprod. als *Phäophytin*; den N-haltigen, gefärbten Kern des Chlorophylls, dem der Alkohol u. das Mg fehlen, nennen sie *Phytochromin* (*Phytochlorine* u. *Phytorhodine* sind also Phytochrominderivate), den N-freien, ungesättigten Alkohol *Phytol* (statt Phytenol) und den hypothetischen Stammkohlenwasserstoff der Grenzreihe *Phytan*. — Phäophytin gibt weder mit verd. S., noch mit Alkalien Verbb.; es ist eine wachsartige Substanz, die im Aussehen sehr wenig an Chlorophyll erinnert, mit einem Schlage aber chlorophyllähnlich wird durch B. komplexer Metallsalze, z. B. von Zn, Cu, Fe. Diese komplexen Salze sind intensiv grün bis blau gefärbt, und manche von ihnen zeigen außerordentliche Fluorescenz. In der Form des Phäophytins gelingt es beinahe, den ganzen Chlorophyllgehalt der Extrakte abzuscheiden; die Vff. haben aus Brennesselblättern 2250 g reiner Substanz dargestellt; im günstigsten Falle betrug die Ausbeute 4,24 g aus 1 kg trockener Blätter. Zwischen rohem u. gereinigtem Phäophytin war kein Unterschied zu beobachten, es ist also leicht frei von Beimischungen zu erhalten.

3. Zur Geschichte der Spaltung des Chlorophylls durch Säure. Phäophytin ist zu vergleichen mit dem Phylloxanthin von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (Proc. Royal Soc. London **50**. 306; LIEBIGS Ann. **278**. 334; C. **94**. I. 1158) und dem Chlorophyllan von HOPPE-SEYLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1555; Ztschr. f. physiol. Ch. **3**. 339; **4**. 193; **5**. 75); bei der Darst. des Phylloxanthins ist jedoch ein großer Teil der Chlorophyllsubstanz säurelöslich abgetrennt worden. Phylloxanthin gibt auch keine komplexe Zinkverb. wie Phäophytin. Von dem dem Phäophytin näher stehenden Chlorophyllan unterscheidet es sich hauptsächlich durch die Krystallisationsfähigkeit des Chlorophyllans, durch die zum Teil geradezu entgegengesetzte Löslichkeit u. durch die aus Tabellen im Original ersichtliche Differenz in der Zus.

4. Verseifung des Phäophytins. Phäophytin wird als Ester durch alkoh. Kali schon in der Kälte leicht verseift. Der saure Bestandteil des Esters ist eine Mischung von zahlreichen, verschieden basischen, verschieden gefärbten und verschieden l. Verbb., aus welcher es mittels der Fraktionierung mit HCl von verschiedenem Prozentgehalt (LIEBIGS Ann. **350**. 1; C. **1907**. I. 267) gelang, reine Phytochlorine und Phytorhodine zu isolieren. Dagegen ist der Alkohol Phytol im wesentlichen einheitlich und von der Zus. $C_{20}H_{40}O$; er entsteht aus Dikotyledonen, Gymnospermen u. Kryptogamen zumeist mit ähnlicher Ausbeute; rohes oder mehrmals

gereinigtes Phäophytin geben die gleiche Menge Phytol (27,7—27,8 %). Nimmt man an, daß im Phäophytin ein Molekül des Alkohols enthalten ist, so ist das Molekulargewicht ein einfaches Multiplum des Phytoläquivalentgewichtes, desgleichen ein einfaches Multiplum des Stickstoffäquivalentgewichtes, und man erhält für die durchschnittliche Zus. der Phytolester von Phytochrominderivaten, die ein Präparat von Phäophytin zusammensetzen:

Ausgangsmaterial	Ernte	Phytoläquivalentgewicht	Stickstoffäquivalentgewicht	Formel
Gras . .	Juni 1905	916	219	$C_{50}H_{70}O_5N_4$ bis $C_{54}H_{72}O_5N_4$
Brennessel	Hochsommer 1905	1050	230	$C_{56}H_{76}O_6N_4$
Grünalgen	Juni 1906	993	215	—

5. Zur Frage der Einheitlichkeit des Chlorophylls. Das Chlorophyll in verschiedenen Pflanzenklassen stimmt überein im komplex gebundenen Mg u. im veresterten Alkohol. Doch gelangt man aus ungleichem Pflanzenmaterial bei der Verseifung zu verschiedenen, aber in der Zus. u. in Eigenschaften einander sehr ähnlichen Spaltungsprodd. der Phytochlorin- und Phytorhodinart. Es scheint, daß sich im großen Phytochrominkern, der mit Phytol verestert ist, viele kleine Unterschiede herausbilden, und daß es nicht einen bestimmten Stoff Chlorophyll, sondern eine Klasse von analogen Chlorophyllen gibt mit variierendem Photochrominkomplex u. übereinstimmendem Mg und Phytol.

6. Phytol. Phytol entsteht bei der Verseifung des Phäophytins im analysenreinen Zustand und stimmt, so gewonnen, in seiner Zus. mit dem durch Dest. gereinigten überein, kann also nicht aus beigemischten Wachsen entstanden sein. Auch Präparate verschiedener Herkunft geben gute Übereinstimmung. Zufolge der Geschwindigkeit der Esterbildung ist es ein primärer, dem Allylalkohol sich anreihender Alkohol. Merkwürdige Abweichungen bei Beobachtung nach der Methode von MENSCHUTKIN ergeben sich durch die Neigung des Phytols zur Abspaltung von W. Phytol ist ungesättigt und von verzweigter C-Kette.

Experimenteller Teil. Es sei hier auf den theoretischen Teil und wegen Einzelheiten auf das Original verwiesen. — Im 1. Abschnitt sind Darst. u. Eigenschaften von *Phäophytin* aus Gras, Brennesseln, Platanenblättern, Kiefernadeln u. Grünalgen beschrieben. — Rohprod. nennen die Vff. einmal aus der sorgfältig filtrierten Chloroformlsg. mit A. gefälltes Phäophytin im Gegensatz zu aus sd. A. umgeschiedenem Prod., wobei sie mit „*Umscheiden*" das Auflösen eines *festen Stoffes* und Abscheiden aus der Lsg. in nicht krystallisiertem Zustande verstehen. Diese Reinigungsoperation ist auch bei *Flüssigkeiten* oftmals anzuwenden. — Phäophytin ist ein schwarzes, schwach dunkelblau glänzendes Wachs; größere Stücke zeigen glatten, muscheligen, glasartig glänzenden Bruch; phytolreiches Präparat aus Gras ist zähe, sogar lederartig; N-reicheres, phytolärmeres aus Brennesseln ist spröder und leichter pulverisierbar. Auch der Schmelzpunkt ist abhängig vom Gehalt an Phytol; Phäophytin aus Gras schm. roh oder umgeschieden bei 133—138°, solches aus Brennesseln bei ca. 190°; bei höherem Erhitzen entwickelt es tabakähnlichen, rotbraunen Qualm und gibt ein hellbraunes, öliges Destillat; es ist unl. in W., zwl. in h. A., swl. in k. A. und Methylalkohol; beim Vermischen der sehr verd. alkoh. Lsg. mit W. entsteht eine in der Durchsicht klar und bräunliche, in der Aufsicht trübe u. bläulich opalescierende kolloidale Lsg., die an Ä. die gelöste Substanz abgibt. Phäophytin ist sll. in Chlf. und Bzl., ll. in Aceton, träge aber ll. in Ä., zll. in Eg., swl. in PAe. Verd. Lsgg. in Chlf. sind olivenfarbig, konzentriertere braun, sehr konzentrierte in der Aufsicht blauschwarz, in der Durchsicht

rot, in sehr dünner Schicht olivgrün. Die Lsg. in A. und anderen Solvenzien ist olivbraun, in der Durchsicht bei genügender Schichtdicke rot, die benzolische Lsg. ist auch in der Verdünnung braun, die verd. Lsgg. fluorescieren schwach rot. Ausnahmsweise beobachteten die Vff. Rosetten von kleinen, lanzettähnlichen Krystallen, häufig wärzchenförmige u. baumähnlich verzweigte Gebilde, beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg. kugelige, an Lecithin erinnernde Aggregate. Im Original beschreiben und skizzieren die Vff. auch das Absorptionsspektrum eines Präparates aus Brennesseln in äth. Lsg.

Konz. HCl (von 30%iger an) nimmt unter B. neuer basischer Verbb. den größten Teil gefärbter Substanz aus der äth. Lsg. heraus; konz. HCl löst die feste Substanz langsam und unvollständig mit blaustichig grüner Farbe; leichter u. ohne zähen Rückstand löst konz. H_2SO_4; beim Verd. wird die Lsg. entfärbt und ein blauschwarzes Pulver gefällt; konz. HNO_3 zerstört es beim Kochen unter B. einer von Phytol herrührenden, farblosen Ä.-Schicht. Charakteristisch ist folgende Rk.: Beim Schütteln der äth. Lsg. mit konz. HNO_3 färbt sich der Ä. blau, die S. nimmt nichts Gefärbtes auf. Beim Verd. mit Ä. oder Waschen mit W. nimmt die äth. Lsg. wieder die olive Farbe an. In Eg.-Lsg. entsteht mit etwas konz. HNO_3 eine blaue Färbung, die schnell rotbraun und dann gelbbraun wird. In Chlf.-Lsg. gibt es mit Br eine grüne Lsg. — Komplexe Metallsalze. Die Lsg. in Eg. gibt mit Ferriacetat (oder $FeCl_3$) eine grünstichig blaue, in Durchsicht rote, schwach fluorescierende Lsg., welche durch HCl grün wird. Mit Zinkacetat entsteht eine blaugrüne, in der Durchsicht rote, stark fluorescierende Fl., die durch HCl blau u. beim Kochen grün wird. Mit Cupriacetat entsteht ein intensives, gegen S. beständiges Grün; auch in Pyridinlsg. entsteht mit der wss. Lsg. eines Cu-Salzes eine tiefgrüne komplexe Verb.

2. Stickstoffhaltige Spaltungsprodukte des Phäophytins. Spaltung des Phäophytins aus Brennesseln. Phäophytine aus verschiedenen Ernten einer Pflanze und aus verschiedenen Pflanzenarten zeigen in physikalischer und chemischer Hinsicht die größte Ähnlichkeit, erst bei den Prodd. der Spaltung durch konz. SS. oder alkoh. Lauge treten Differenzen in den basischen Eigenschaften, Spektrum, Farbe u. Löslichkeit zutage. Die Unters. der so entstehenden schwach basischen Substanzen und die Zerlegung ihrer Gemische ist nur durch die Methode der Trennung und Best. von Chlorophyllderivaten (WILLSTÄTTER, MIEG, LIEBIGs Ann. **350**. 1; C. **1907**. I. 267) möglich. Differenzen in den Spaltprodd. treten auch bei ein und demselben Ausgangsmaterial unter verschiedenen Bedingungen der Spaltung auf (z. B. Konzentration und Menge des alkoh. KOH, Dauer des Erhitzens etc.). Diese Spaltprodd. sind Phytochlorine u. Phytorhodine. Nachstehend ist zum Vergleich mit den Spaltprodd. aus Gras die Zus. der Gemische aus Brennesseln angegeben mit der Zahl für den Prozentgehalt der HCl, die sie reichlich aus Ä. extrahiert. Mit konz. HCl in der Wärme entsteht hauptsächlich ein Phytorhodin 7, in der Kälte bei längerem Stehen Phytochlorin 11, daneben 17. Mit alkoh. KOH in der Hitze sind Hauptprodd. Phytochlorin 1, 3 und 11, Nebenprodd. Phytorhodin 7 und schwächer basische Verbb. Bei der kalten Verseifung von 50 g phytolarmem Phäophytin ergaben sich an Spaltprodd.: 3,7 g gingen aus Ä. in 4%ige HCl, 9,0 g danach in 13%ige HCl, 20,3 g waren schwächer basisch. Die angesäuerte Lauge enthielt nach Entfernung des Phytols und der gefärbten Prodd. keine organische Substanz, z. B. Glycerin mehr, sondern nur unorganische Salzmassen.

Phytochlorin e, $C_{30}H_{32}O_4N_4$ (?); entsteht mit dem Phytorhodin g bei der Verseifung von Phäophytin aus Gras in der Hitze; wird aus der äth. Lsg. von 3%ig. HCl reichlich, von 2%ig. beträchtlich extrahiert. Rechtwinklige, mattschwarze, in der Durchsicht hellgrüne Täfelchen (aus A.), schm. nicht bis 300°, sll. in h. A., wl.

in k. A., wl. in Ä., l. in Ä. u. etwas W., zll. in Chlf., unl. in Bzl.; die äth. Lsg. ist olivstichig grün, die Chlf.-Lsg. dunkelbraun, die HCl-Lsg. ist grünstichig blau u. wird beim Verd. reinblau; sll. in verd. NH_3 mit olivgrüner Farbe und dunkelroter Fluorescenz; ändert beim Aufbewahren u. Umkrystallisieren seine basischen Eigenschaften und erfordert dann zum Lösen 12—15%ige HCl; l. in Eg. mit violettstichig tiefblauer, in der Durchsicht roter Farbe, die beim Verd. rein blau, bei größerer Verd. fast farblos wird; die fast farblose Lsg. wird beim Erwärmen mit Kupferacetat intensiv grün durch B. einer komplexen Verb. — *Phytorhodin g*, $C_{30}H_{32}O_6N_4$ (?); wird aus äth. Lsg. von 9%iger HCl reichlich, von 6%iger spurenweise, von 11%iger fast vollständig extrahiert; dunkelrote, fast schwarze, metallisch glänzende, derbe Prismen mit schiefer Endigung (aus Ä.), mkr. rhombenförmige Blättchen beim langsamen Verdunsten einer verd. äth. Lsg.; sintert bei 250°; einmal auskrystallisiert, ist es unl. in Ä. und Chlf.; fast unl. in Bzl., Toluol u. Essigester, zll. in A., ll. in sd. Eg., ll., aber nicht unverändert, in h. Aceton; ll. in NH_3 mit dunkelroter Farbe; beim Ansäuern entstehen Flocken, die in Ä. gehen (Herst. einer äth. Lsg.). Die Lsg. in Ä. ist dunkelweinrot mit einem Stich ins Blaue, in A. und Eg. blaustichig tiefrot mit schwach dunkelroter Fluorescenz, die Lsg. in HCl smaragdgrün. Trockenes Phytorhodin löst sich erst in 17—20%iger HCl, geht aber beim Verd. und Extrahieren in Ä. mit der ursprünglichen Farbe und Basizität.

Phytochlorin f aus Grünalgen, $C_{31}H_{33}O_4N_4$ (?); entsteht mit Phytorhodin h beim Erhitzen des Phäophytins mit methylalkoh. Kali neben sehr viel schwach basischen, ätherunl., amorphen Substanzen; geht aus äth. Lsg. in 12%ige HCl. Längliche, oft trapezförmige, in der Durchsicht grüne, in der Aufsicht schwarze (blauglänzende) Täfelchen (aus Ä), sintert bei ca. 265—275° unter Zers.; swl. in Ä., wl. in A., ll. in Aceton, fast unl. in Bzl.; die äth. Lsg. ist olivstichig grün u. rot fluorescierend, die alkoh. Lsg. olivbraun und auch fluorescierend, wl. in k., zll. in h. Eg. mit violettstichig blauer Farbe und roter Fluorescenz: die Lsg. in HCl ist blaugrün. Löst sich nach dem Trocknen in 17—20%iger HCl, die Lsg. hat dann wieder die ursprüngliche Farbe und Basizität. — *Phytorhodin h*; aus äth. Lsg., mkr., blauglänzend schwarze, rosettenförmige, krystallinische Aggregate; l. in Ä. mit weinroter Farbe; aus der Lsg. extrahiert 5%ige HCl sehr wenig, 7%ige sehr reichlich; die Lsg. in HCl ist grün; ll. in h. Eg. mit braunroter, bei starker Verdünnung oliver Farbe.

3. Der Alkohol des Phäophytins. Die Vff. schildern zuerst die Verseifung von möglichst fein gepulvertem Phäophytin aus Brennesseln und aus anderen Pflanzen mit konz. methylalkoh. Kali in der Wärme und geben dann die Eigenschaften des Phytols an; *Phytol*, $C_{20}H_{40}O$, ist roh eine fast farblose, ziemlich dicke, ölige Fl. von sehr schwachem, an getrocknete Kräuter erinnerndem Geruch und schwachem, aber charakteristischem Geschmack; es verursacht Kratzen im Halse; mischt sich mit allen üblichen Lösungsmitteln klar u. erstarrt in fl. Luft zu einer glasigen M.; zersetzt sich beim Dest. im gewöhnlichen Vakuum vollständig, bei einem Druck von einigen Zehnteln mm zum Teil und wird dadurch zum Teil wl. in Methylalkohol; dest. unter 0,03—0,04 mm Druck unzers. bei 145° (bei der Dest. werden die heißen Wände des Kolbens schlecht genetzt, und die Substanz verflüchtigt sich auch nahe unterhalb des Kp. noch nicht) als farbloses, klares, mit Holzgeist u. den anderen organ. Solvenzien vollkommen mischbares Öl; D_4^0. 0,864; D_4^{20}. 0,852; rohes Phytol aus Brennesseln hatte $[\alpha]_D^{20}$. = +0,79°, war nach der Dest. im Vakuum optisch inaktiv. — Phytol wird in alkoh. Lsg. von Na nicht reduziert; es verbraucht in Eg.-Lsg. sofort, aber wenig Permanganat; addiert in Chlf.-Lsg. bei 0° sofort und ohne Entw. von HBr 1 Mol. Brom, darüber hinaus noch eine kleine Menge Br, wobei HBr gebildet wird. Das Bromid ist ein mit

Holzgeist mischbares Öl, das durch Na und Alkohol in Phytol zurückverwandelt wird; nebenbei entsteht ein mittels A. abscheidbares, krystallisierendes Bromid. Phytol trübt sich bei 125° schwach, bei 150—160°, noch mehr bei 170—180° scheiden sich Wassertröpfchen aus; beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 170—180° spaltet sich W. ab, und Phytol ist in ein in Holzgeist swl. Öl verwandelt; auch beim Erhitzen mit Eg. auf 200° ist das intermediär gebildete Acetat zers. zu einem in Holzgeist wl. Öle, das höhermolekulare O-haltige Verbb. enthält.

Die Vff. bestimmten (vgl. das Original) die *Geschwindigkeit der Esterbildung des Phytols* und vergleichsweise des *Cetylalkohols* nach MENSCHUTKIN (LIEBIGS Ann. **195**. 334; **197**. 193). — *Na-Salz des Phytols;* entsteht in der äth. Lsg. des Phytols mit Na-Draht bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Siedehitze; ist ein phytolähnliches Öl, ll. in Ä. und PAe. (das *Na-Salz des Cetylalkohols*, unter gleichen Bedingungen dargestellt, ist in Ä. unl. Auch *Cholesterin* wird aus der äth. Lsg. durch Na ausgeschieden, ohne daß der Ä. alkal. Rk. annimmt). Phytolnatrium neigt nicht zu glatten Umsetzungen mit Acylchloriden; die äth. Lsg. gibt mit p-Nitrobenzoylchlorid das Anhydrid der p-Nitrobenzoesäure. — *Phenylurethan des Phytols*, $C_{27}H_{45}O_2N = CO(NHC_6H_5)(OC_{20}H_{39})$; aus Phytol u. Phenylcyanat bei 100—120°; dickes, ll. Öl, schwer krystallisierbar zu farbl. Prismen (aus Holzgeist) vom F. 25,8—28,8°, zwl. in k. Methylalkohol, ll. bei gelinder Wärme. — *α-Naphthylurethan*, $C_{31}H_{47}O_2N = CO(NHC_{10}H_7)(OC_{20}H_{39})$; entsteht schon in der Kälte; farblose, radial angeordnete Nadeln (aus Methylalkohol), F. 23,5—29,5°, sll. in A., Ä., Aceton, Bzl. u. Lg.; Löslichkeit in Methylalkohol wie beim Phenylderivat. — Phytol in Eg.-Lsg. wird durch Chromsäure energisch oxydiert; erstes Oxydationsprod. ist ein grünes, in wss. Lauge unl., Cr in komplexer Bindung enthaltendes Öl; beim Kochen mit konz. alkoh. KOH geht das Metall heraus, und es entsteht eine *Verb.* $C_{20}H_{38}O_2$, ein dickes, indifferentes Öl; die fortgesetzte Oxydation führt zu einer *Verb.* $C_{20}H_{34}O_2$, einer ölförmigen, in W. l. Carbonsäure, die sich aus h. W. umscheiden läßt und in der Wärme $^1/_3$ mehr Alkali als in der Kälte zur Neutralisation verbraucht (hochmolekulare Lactonsäure?). Die S. bildet viele wl. Salze; das Ba-Salz ist swl. und gut krystallisiert. — *Phyten*, $C_{20}H_{40}$; Phytol gibt mit Eg.-HJ in der Kälte ein Jodid, das kein Br mehr addiert und bei der Reduktion mit Zinkstaub sich in diesen KW-stoff $C_{20}H_{40}$ verwandelt; farb- und geruchloses, ziemlich leicht bewegliches Öl, $Kp_{7,5}$. 167—168°, $Kp_{0,04-0,05}$. 106,5—108°; netzt (im Gegensatz zum Phytol) die Glaswände gleichmäßig und verflüchtigt sich schon erheblich unterhalb seines Kp.; zwl. in h. A. und Methylalkohol, wl. in Eg., sll. in PAe., Chlf. und Aceton; D^0_4. 0,817; reduziert in Eg.-Lsg. $KMnO_4$ langsam, addiert 1 Mol. Br, besonders rasch, wenn man die molekulare Menge Br auf einmal zugibt.

Nebenprodukte der Destillation des Phytols. Phytol aus Gras hinterließ einen in Methylalkohol ll. Rückstand von wenig abweichender Zus., Phytol aus Brennesseln hinterläßt ein in Methylalkohol swl. dickes Öl von der annähernden Formel eines (H-ärmeren?) Äthers ($C_{40}H_{78}O$ oder $C_{40}H_{74}O$?). — Bei der Dest. des Phytols unter 1 mm Druck tritt als Zwischenprod. der *Aldehyd des Phytols* (?), $C_{20}H_{38}O$, auf, ein in Methylalkohol wl. Öl; er liefert ein öliges *Oxim*, das man durch Fällen mit Holzgeist aus Hexan reinigen kann. Bei der Dest. des Phytols im Vakuum der Wasserstrahlpumpe spaltet es H_2O ab unter B. eines ungesättigten KW-stoffs $C_{20}H_{38}$ (*Phytadien*) vom Kp_{22}. 185—188°. (LIEBIGS Ann. **354**. 205—58. 24/6. [30/4.] Zürich. Chem. Lab. d. schweiz. Polyt.) BLOCH.

M. Tswett, *Zur Chemie des Chlorophylls. Über Phylloxanthin, Phyllocyanin und die Chlorophyllane.* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. (bezgl. Einzelheiten cf, Original) zu dem Ergebnis, daß das Blattgrün oder *Chlorophyll* nicht, wie allgemein angenommen, ein mit gelben Farbstoffen gemischtes grünes Pigment ist.

Die vermeintliche grüne Komponente des Blattgrüns ist ein Gemisch zweier Farbstoffe (*Chlorophylline α* und *β*), von welchen das reichlicher vorhandene (*α*) als blau zu bezeichnen ist. Jedes dieser Chlorophylline liefert unter Einw. der schwachen SS. ein besonderes Derivat (*Chlorophyllane α* und *β*). Chlorophylline wie Chlorophyllane sind durch charakteristische, vielbandige Absorptionsspektren gekennzeichnet. Chlorophyllane besitzen keine saure Eigenschaften. Ihre äther. Lsgg. mit A. u. KOH versetzt, geben charakteristische Farbenumschläge. Chlorophyllane (oder Chlorophylline) lösen sich unter Zers. in konz. Mineralsäuren, wobei die Lsgg. annähernd die Farbe annehmen, welche der äther. Lsg. des entsprechenden Stammchlorophyllins eigen ist. E. SCHUNCKs Phyllocyanin ist das Prod. der Einw. von HCl auf Chlorophyllan *α*, während Phylloxanthin aus Chlorophyllan *β* stammt (vielleicht mit demselben identisch ist). Phylloxanthin (oder Chlorophyllan *β*) ist unter bisher bekannten Bedingungen nicht in Phyllocyanin (zersetztes Chlorophyllan *α*) umwandelbar. (Biochem. Ztschr. 5. 6—32. 15/7. [14/6.] Warschau. Phytophysiol. Inst. d. Univ.) RONA.

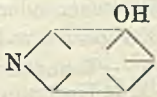
L. Marchlewski, *Zur Chemie des Chlorophylls.* Entgegnung auf die vorstehend referierte Mitteilung von TSWETT. (Biochem. Ztschr. 5. 344—45. 12/8. [20/7.].) RONA.

Frederick B. Power u. Frank Tutin, *Chemische Untersuchung von Eriodictyon.* Neben den bereits (S. 246) beschriebenen Verbb. wurden aus dem alkoh. Extrakt der Droge Eriodictyon noch folgende Substanzen isoliert: Bei der Wasserdampfdest. geht eine geringe Menge eines *ätherischen Öles* vom charakteristischen Geruch der Droge über; es sd. zum größten Teil zwischen 150 und 190°, zum Teil bis 245°; ll. in 70%ig. A.; D^{15}_{15}. 0,9372; $\alpha_D = -0° 24'$ (im 25 mm-Rohr). Im wss. Dest. sind *Ameisensäure* und *Essigsäure* enthalten. Der Rückstand der Dest. wird mehrfach mit h. W. behandelt, wobei eine große Menge Harz zurückbleibt; aus den vereinigten Waschwässern scheidet sich bei längerem Stehen eine halbfeste, gelbe Substanz ab. Im W. gel. bleiben *Eriodictyol* und *Homoeriodictyol*, welche nach dem Einengen mit Äther extrahiert und diesem wieder mit gesättigter Sodalsg. entzogen werden (S. 246). Aus der ausgeätherten, wss. Lsg. fällt basisches Bleiacetat eine gößere Menge nicht krystallisierenden *Tannins*, u. im entbleiten Filtrat bleibt eine große Menge *Glucose* zurück. Das von THAL (Pharm. Ztschr. f. Rußland 22. 257) beschriebene Glucosid „Ericolin" konnte nicht gefunden werden; dagegen ist das „Ericinol", von THAL für das hydrolytische Spaltungsprod. des Ericolins gehalten, nichts anderes als Furfurol, das bei der Einw. von verd. H_2SO_4 auf den Blätterextrakt aus den großen Mengen der vorhandenen Kohlehydrate als flüchtiges Prod. entsteht. — Die oben erwähnte, gelbe Substanz ist unreines Homoeriodictyol; sie ist wahrscheinlich die von QUIRINI beschriebene „Eriodictyonsäure" (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 25. 404; 26. 159).

Das Harz wird nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Der PAe.-Extrakt wird mit viel w. Ä. aufgenommen, aus dem sich beim Stehen ein fester Körper abscheidet, welcher bei 8 mm Druck destilliert wird; er erweist sich als *Pentatriacontan*, $C_{35}H_{72}$, farblose Tafeln aus Essigester, F. 74,5—75°. — Durch Schütteln mit Sodalsg. wird dem Ä. *Cerotinsäure*, $C_{27}H_{54}O_2$, entzogen, welche nach der Dest. im Vakuum glänzende Tafeln aus Essigester, F. 79°, bildet. Aus dem Ä. wird nach dem Einengen eine weitere krystallinische Abscheidung gewonnen, welche nach der Dest. bei 10 mm farblose Tafeln aus Essigester, F. 62°, bildet; es liegt wahrscheinlich *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, vor. Im Rückstand des Ä. wurde eine kleine Menge einer bei 136—137° schm. Substanz gefunden, welche die charakteristischen Farbenrkk. des *Phytosterins* gab. Neben der Cerotinsäure waren noch *Ameisensäure* und *Buttersäure* vorhanden.

Aus dem Ätherextrakt des Harzes wird durch Ausschütteln mit Sodalsg. neben der Na-Verb. des Homoeriodictyols eine gelbe Lsg. erhalten, aus welcher H_2SO_4 die *Verb.* $C_{16}H_{12}O_6$ fällt, goldgelbe Flitter aus A., welche bei 337° noch nicht schm., swl. in A. und Essigester, unl. in den übrigen Mitteln; l. in Alkalien und konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert sie eine *Acetylverb.*, welche Nadeln aus einem Gemisch von Essigester und A., F. 213—215°, bildet. (54. Jahresvers. d. Amer. Pharmac. Association zu Indianapolis. Sept. 1906. London. Wellcome Chem. Research Lab.; Sep. 18 SS.) FRANZ.

Frank Baker und **Edward Charles Cyril Baly**, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution.* VII. Teil. *Pyridin und einige seiner Derivate.* Es war früher gezeigt worden, daß der Eintritt eines Substituenten mit Residualvalenzen (BALY, COLLIE, Journ. Chem. Soc. London **87**. 1332; C. **1905**. II. 1241) eine wesentliche Veränderung des Absorptionsspektrums herbeiführt. In analoger Weise unterscheiden sich die Spektren des *Pyridins*, der *Picoline* u. des *2,6-Lutidins* von dem des Benzols, so daß in diesen Verbb. durch die Anwesenheit des ungesättigten N ebenfalls eine starke Hemmung der Benzoltautomerie eingetreten ist, die durch Zusatz von HCl, wobei der N gesättigt wird, aufgehoben wird. Ein ähnlicher Effekt wird durch Ersetzung der H des Pyridins durch Cl erreicht, wonach die eintretenden Cl die Residualvalenzen des N zu sättigen scheinen. Im Einklang hiermit steht die bekannte Tatsache, daß die basischen Eigenschaften des Pyridins durch Chlorieren vermindert werden. Gleichzeitig bewirkt die so erfolgende Beschwerung der Molekel eine Verzögerung der Schwingungsperioden, die in einer Verschiebung des Absorptionsbandes zum Rot hin zum Ausdruck kommt. — Aus der Ähnlichkeit der Spektren des *1-Methyl-2-pyridons* und des *α-Pyridons* (I.) folgt die Ketonnatur des letzteren, während die starke Verschiebung des Absorptionsbandes des *β-Pyridons* (II.) bei Zusatz von Natriumäthylat zum roten Teil des Spektrums auf eine Analogie mit dem Phenol hinweist. Schließlich ist für das *γ-Pyridon* (III.) eine Verwandtschaft mit den Monoketonen (STEWART,

I. $HN<\begin{matrix}CO\cdot CH\\CH:CH\end{matrix}>CH$ II.  III. $HN<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>CO$

BALY, Journ. Chem. Soc. London **89**. 489; C. **1906**. I. 1778) festzustellen, die sich im Vergleich mit *Phoron* zeigt. — *γ-Lutidon* besitzt ein ähnliches Spektrum. Die hier gezogenen Schlüsse finden in dem Verhalten der drei Pyridone gegen CH_3J u. Alkali ihre Bestätigung. — *γ-Äthoxylutidin* besitzt keine Absorptionsstreifen. — *2,4,6-Trimethyl-Δ^2-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäureäthylester* u. *Citrazinsäure* zeigen ein auffallendes Band, das auf Isorropesis zurückzuführen ist. — *Citrazinsäureäthylester* erweist sich als Phenol, was mit seinen sauren Eigenschaften übereinstimmt. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 157—58. 18/6.; Journ. Chem. Soc. London **91**. 1122—32. Juli. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.) FRANZ.

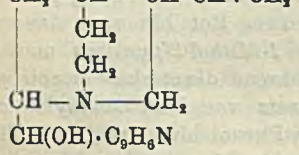
L. Barthe, *Über einige neue Bromderivate des Pyridins.* Läßt man zu einem Gemisch aus gleichen Volumina Pyridin und Natriumhypobromit nach und nach unter Rühren HCl zufließen, erhitzt das Gemisch, nachdem sämtliches Brom in Freiheit gesetzt ist, am Rückflußkühler, dampft die goldgelbe Lsg. auf dem Wasserbade ein und zieht den Rückstand mit absol. A. aus, so erhält man ein *Pyridinbromhydrat,* $C_5H_5N\cdot HBr$, in Form weißer, äußerst zerfließlicher, leicht in überschmolzenem Zustande verbleibender Krystalle vom F. 25°, die sich über H_2SO_4 zers., über geschmolzenem $CaCl_2$ aber aufbewahrt werden können. Das Salz ist l. in W. und A., unl. in Ä. und Chlf. Die wss. Lsg. reagiert sauer und kann durch

Lauge in Ggw. eines geeigneten Indicators titriert werden; durch $PtCl_4$ und $AuCl_3$ werden die Lsgg. nicht gefällt.

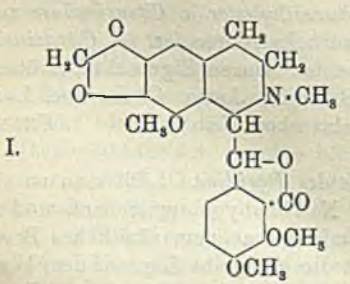
Setzt man in einem auf dem Wasserbade erhitzten Gemisch von Pyridin und überschüssigem Natriumhypobromit nach und nach durch HCl sämtliches Brom in Freiheit oder trägt in die oben erwähnte goldgelbe Lsg. Brom bis zur Sättigung ein, so krystallisiert beim Erkalten ein *Tribrompyridin*, $C_5H_2NBr_3$, in rötlichen Nadeln aus, die noch etwas freies Brom enthalten, dieses aber an der Luft oder über H_2SO_4 verlieren. F. 89—90°, Kp_{760}. 230°, wl. in Ä. und Chlf., l. in absol. A. ohne Zers., rufen in einer wss.-alkoh. Sublimatlsg. sofort einen gelblichweißen Nd. hervor, werden in alkoh. Lsg. durch $PtCl_4$ und $AuCl_3$ gefällt.

Versetzt man Pyridin vorsichtig mit Brom, verjagt den Überschuß an letzterem auf dem Wasserbade, zieht den gummiartigen Rückstand mit absol. A. aus und stellt die so resultierende Lsg. ins Vakuum, so scheidet dieselbe nach monatelangem Stehen farblose, etwas zerfließliche Krystalle von *Monobrompyridin*, C_5H_4NBr, F. 212° unter Bräunung, ab. Dieses Monobrompyridin ist indifferent gegen Lackmuspapier, wird durch Alkalilaugen sofort zers. und in alkoh. Lsg. durch $AuCl_3$ und $PtCl_4$ gefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 75—77. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

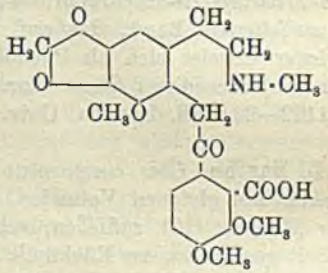
Paul Rabe, *Über die Umwandlung des Narkotins in Nornarcein; ein Beitrag zur Kenntnis der Chinatoxine.* Unter den vier denkbaren Formulierungen für das Cinchonin entscheidet sich Vf. für nebenstehende, da sie die beobachteten Erscheinungen am besten erklärt (vgl. LIEBIGS Ann. **350**. 180; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2013; C. **1907**. I. 173; II. 74). — Zu ihrer weiteren Begründung hat Vf. das Studium der Oxydationsvorgänge (S. 75) wieder aufgenommen. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert *Cinchonin* eine *Verb.* $C_{19}H_{20}ON_2$, die sich von jenem durch die Fähigkeit, ein Oxim zu bilden, unterscheidet.



Schwach gelbliche, rhombische Blättchen oder Nädelchen aus verd. A.; F. 126 bis 127°. — Die Einw. sd., verd. Essigsäure auf *Narkotin* veranschaulicht folgendes Schema: Narkotin —→ Gnoskopin ⟨ Ketonbase (Nornarcein) / Kotarnin + Mekonin. Das mit Narkotin isomere *Gnoskopin* ist optisch inaktiv u. schm., aus Chlf. + A. umkrystallisiert, bei 232—233°; es dürfte durch Racemisierung aus dem Mutteralkaloid entstehen. Beim Behandeln mit verd. Essigsäure liefert das Gnoskopin ebenso wie Narcein (I.) durch Aufnahme von H_2O das *Nornarcein* (II.); daneben treten als Spaltungsprodd. des



I.



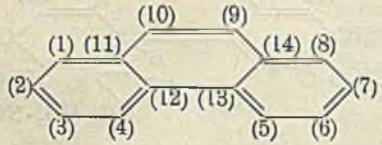
II.

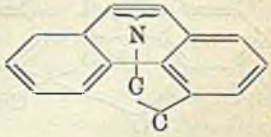
Narkotins *Kotarnin* und *Mekonin* auf. Hierdurch unterscheidet sich das Narkotin vom Cinchonin, das zwar bei der Einw. von verd. Essigsäure ebenfalls in eine Ketonbase übergeht, hierbei aber keinen Zerfall in kleinere Bruchstücke erleidet.

Nornarcein, $C_{22}H_{25}O_6N$, durch 72-stdg. Erhitzen von Narkotin mit Eg. und W.

auf 105—110° u. Behandeln des Rk.-Prod. mit NaOH. Prismatische Krystalle aus A.; F. 229° unter Zers. Beim Umkrystallisieren aus W. oder beim Ausfällen aus der Lsg. in NaOH mit CO_2 erhält man das Prod. in verfilzten Nädelchen mit 3 Mol. W. In dieser Form hat es den unscharfen F. 205—222° unter Zers. Es gibt bei 105° das W. ab, ist dann sehr hygroskopisch und zers. sich bei 147°; ll. in sd. A.; optisch inaktiv. — $C_{22}H_{25}O_8N \cdot HCl \cdot H_2O$, prismatische Stäbchen aus verd. HCl; F. 144°; ist nach Verlust des W. bei 105° sehr hygroskopisch. — Das Nornarcein ist beständig gegen verd. Essigsäure. — *Salzsaures Oximanhydrid*, $C_{22}H_{25}O_7N_2Cl$, durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf die Ketonbase, krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol; F. 138°; färbt sich im direkten Licht gelb. — Durch Einw. von Silbercarbonat erhält man hieraus das *Oxim*, $C_{22}H_{26}O_7N_2$, rhombische Blättchen aus verd. A.; F. 171°; ll. in W.; wl. in A. — *Jodmethylat des Narceinmethylesters*, $C_{25}H_{32}O_8NJ$, entsteht sowohl aus Narcein wie aus Nornarcein beim Behandeln mit Natriummethylat u. CH_3J in Methylalkohol. Krystalle aus A.; F. 207 bis 208°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3280—87. 20/7. [8/7.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins.* XII. Mitteilung: **Ludwig Knorr** und **Heinrich Hörlein**, *Über die Haftstellen des stickstoffhaltigen Nebenringes im Kodein und über die Konstitution der Morphiumalkaloide.* Wenn man das *Morphin* als Derivat des Phenanthrens (I.) auffaßt (vgl. hierzu: Vff., S. 159 u. 162), so fehlt an der definitiven Erledigung der Konstitutionsfrage jetzt nur noch die experimentelle Ermittelung der Haftstellen des N-haltigen Seitenringes. PSCHORR (S. 156) glaubt, daß diese Frage durch die Annahme seiner „*Pyridinformel*" *des Morphins* gelöst sei, die sich im wesentlichen auf den Nachweis stützt, daß im Apomorphin die Seitenkette am Kohlenstoffatom **8** des Phenanthrenkerns haftet, und die gleiche Annahme auch in bezug auf das Morphin macht; diese Formel hat den Vorzug, daß sie eine nahe Verwandtschaft des Morphins mit anderen Opiumalkaloiden (Papaverin, Narkotin, Laudanin und Laudanosin) zum Ausdruck bringt, steht aber im Widerspruch zu den Ergebnissen der weiteren Unters. des *Pseudokodeins* und des aus diesem gewonnenen Ketons, des *Pseudokodeinons* (vgl. hierzu weiter unten). Vff. ziehen aus den hierbei erhaltenen Resultaten den Schluß, daß im Morphin der N-haltige Nebenring eine Brücke bildet, welche die Stelle 5 mit einem der sogen. Brückenkohlenstoffatome (9 und 10) des Phenanthrenkerns verbindet. Im Morphin wäre demnach das Skelett II. anzunehmen. Hierfür sprechen

I. 

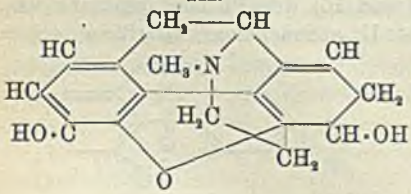
II. 

folgende Tatsachen und Überlegungen: Das *Jodmethylat des Pseudokodeinons* erleidet beim Erhitzen mit A. eine Aufspaltung, die der von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3499; C. **1904**. II. 1320) aufgeklärten Reaktion beim Kodeinonjodmethylat ganz analog ist und ebenfalls ohne Verschiebung von Substituenten verlaufen dürfte. Das sich hierbei ergebende N-freie Spaltstück ist mit dem Phenanthrenkörper aus Kodeinon isomer. Durch Methylierung geht es in *3,4,8-Trimethoxyphenanthren* (vergl. PSCHORR, BUSCH, S. 158) über. Das Pseudokodeinon enthält mithin den Carbonylsauerstoff in Stellung 8, und bei der *Umwandlung von Kodein in Pseudokodein* ist eine Verschiebung des Alkoholhydroxyls von 6 nach 8 anzunehmen, obwohl sie nicht nur — wie dies früher immer geschehen ist — mittels Mineralsäuren, sondern auch schon durch Schmelzen mit Oxalsäure gelingt (hierbei

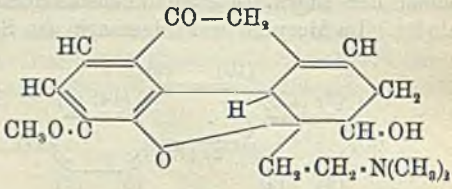
tritt als Nebenprod. das *Pseudoapokodein* auf; vgl. das folgende Ref.). Die Haftstellen des Nebenringes verschieben sich bei der erwähnten Wanderung des Hydroxyls nicht, denn Pseudokodein läßt sich noch in das gleiche *Desoxykodein* überführen, welches die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 376; C. **1907.** I. 741) bereits aus dem Kodein, bezw. Chlorokodid dargestellt haben. Die Kohlenstoffkette des Nebenringes kann somit weder im Pseudokodein, noch im Morphin, und weiterhin auch nicht im Kodein und Thebain, an Stelle 8 haften. Diese Stelle ist in den Morphiumalkaloiden nicht substituiert. Bei der *Bildung des Apomorphins aus dem Morphin* muß die Kohlenstoffkette des Nebenringes von ihrer ursprünglichen Haftstelle abgelöst werden und dann erst sekundär (durch einen Kondensations- oder Additionsvorgang) an dieser Stelle substituierend eingreifen. Hierbei scheint ein von L. ACH bei der technischen Apomorphindarst. entdecktes *Isomeres des Chloromorphids,* mit dessen Unters. Vff. noch beschäftigt sind, eine wesentliche Rolle zu spielen. Die Entstehung des Apomorphins wird hiernach zu einem viel komplizierteren Prozeß, als PSCHORR annimmt, und deshalb verlieren die von letzterem auf diese Umsetzung gegründeten Schlußfolgerungen bezüglich der Haftstellen des Nebenringes im Morphin selbst an Beweiskraft. — Stelle 6 kann wegen der Kodeinonbildung nicht als Anlagerungspunkt des Nebenringes in Betracht kommen, und Stelle 7 scheidet hierfür aus dem Grunde aus, weil sich im Kodeinon und Pseudokodeinon mit Hilfe der CLAISENschen Rkk. die Gruppierung $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ nachweisen läßt, die nur bei Annahme einer Methylengruppe zwischen 6 und 8, also in 7, möglich ist. Die Stellen 13 und 14 kommen als Haftstellen für den Nebenring deshalb nicht in Betracht, weil auch im völlig aromatischen Thebenin die Seitenkette $\cdot C \cdot C \cdot N$ noch am Benzolkern III. haftet.

Im Anschluß hieran zeigen Vff., daß auch in den *Methylmorphimethinen* als Haftstelle für die Seitenkette $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ nur die Stellung 5 im tetrahydrierten Benzolkern III. übrig bleibt (vergl. hierzu FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38.** 3234; C. **1905.** II. 1444), und stellen dann die *neue Morphinformel* (III.) auf, welche dieses Alkaloid — infolge gleichzeitiger Bindung von O und C an das C-Atom in Stellung 5 — als ein Chinol erscheinen läßt. Für die Annahme der Doppelbindung zwischen 8 und 14 war der Ketoncharakter der *Methinbase aus Oxykodein* (S. 162) maßgebend, der nunmehr Formel IV. zugesprochen wird. —

III.



IV.



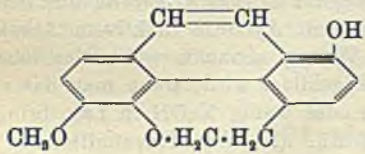
Aus der Verschiebung dieser Doppelbindung nach 14,13 beruht nach Ansicht der Vff. die *Umwandlung von α- und β-Methylmorphimethin in die γ- und δ-Verb.* — Da sich das *ε-Methylmorphimethin* aus Pseudokodein nicht in gleicher Weise wie das α- u. γ-Derivat isomerisieren läßt, so muß im Pseudokodein die Doppelbindung bereits zwischen 13 und 14 angenommen werden, was auch mit dem Charakter dieser Base als sekundärer Alkohol im Einklang steht.

Konstruiert man die neue Morphinformel am Modell, so findet man, daß infolge der Hydrierungsstufe der Kerne II. und III. der N-haltige 7-Ring hier nur sehr geringe Spannung besitzt, daß diese Spannung aber beim Thebain mit nur dihydriertem Kern III. wesentlich größer ist, u. bei völligem Aufhören der Hydrierung zur Ablösung des Brückenringes führen muß, wie z. B. bei der Thebenin-,

Morphothebain- und Apomorphinbildung. — Bei der *Entstehung des Thebenins aus Thebain oder Kodeinon* dürfte, ebenso wie beim *Übergang des Kodeins in Pseudokodein*, eine Verschiebung des Hydroxyls von 6 nach 8 erfolgen, denn Pseudokodeinon liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Triacetylthebenin. Ist aber das *Thebenin* ein Derivat des 3,4,8-Trioxyphenanthrens, so erhält das *Thebenol* Formel V.; in ihm ist dann ein O-haltiger Ring von anderem Typus anzunehmen als im *Phenyldihydrothebenol*, in welchem nach FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3234; C. **1905**. II. 1444) der Sauerstoff in 6 an der Ringschließung beteiligt ist.

In ihrer voraufgegangenen Mitteilung (S. 159) hatten Vff. angegeben, daß Pseudokodein und das nach SCHRYVER u. LEES dargestellte Isokodein bei der Oxydation mit CrO_3 das gleiche, von ihnen als *Isokodeinon* bezeichnete, bei 174—175° schm. Keton liefern. Inzwischen ist aber von LEES u. TUTIN (Proceedings Chem. Soc. **22**. 253; C. **1907**. I. 352) nachgewiesen worden, daß jenes *Isokodein* ein *Gemisch zweier Basen* (F. 145°, bezw. 170°) ist. Letztere haben Vff. nunmehr als identisch mit *Pseudokodein* erkannt; das bei 174° schm. Keton dürfte demgemäß aus dieser Base entstanden sein und soll deshalb nunmehr *Pseudokodeinon* heißen. Die Existenz des Isokodeins ist trotzdem nicht zweifelhaft, da man aus ihm das gut charakterisierte γ-Methylmorphimethin darstellen kann. — Beim Erhitzen mit Alkohol auf 160—170° zerfällt das *Pseudokodeinonjodmethylat* in flüchtige Basen und ein nicht krystallisierbares *Methoxydioxyphenanthren*, dessen *Diacetylderivat* bei 155—156° schm., und das beim Erhitzen mit CH_3J und $NaOCH_3$-Lsg. in einer N-Atmosphäre *3,4,8-Trimethoxyphenanthren* ergibt. Blättchen aus 20 Tln. A.; F. 136—137°. — Pikrat, $C_{17}H_{16}O_3,C_6H_3O_7N_3$. Nadeln; F. 127—129°. — *Dibrom-3,4,8-trimethoxyphenanthren*, $C_{14}H_5Br_2(OCH_3)_3$. Verfilzte Nadeln, die, aus A., dann aus Eg. umgel., bei 140—142° schm. — Die *Reduktion des Chlorokodids* wird besser als nach dem früheren Verf. mit Zn + A. bewirkt; das hierbei entstehende *Desoxykodein*, $C_{18}H_{21}O_2N + {}^1/_2H_2O$, haben Vff. nunmehr auch aus dem *Pseudokodein* gewonnen, indem sie dasselbe mit PCl_5 in das nicht krystallisierbare *Pseudochlorokodid* (*Jodmethylat*, $C_{18}H_{20}O_2NCl,CH_3J$: Blättchen aus Methylalkohol; F. 185—186° unter Zers.) überführten und letzteres dann reduzierten. — Zur Identifizierung des Desoxykodeins ist das Chlorhydrat, $C_{19}H_{21}O_2N \cdot HCl + C_2H_5 \cdot OH$, am besten geeignet; gegen 165° unter Aufschäumen schmelzende, in absol. A. wl. Krystalle; $[\alpha]_D^{15}$ (in wss. Lsg.) = +86°. — Der *Nachweis einer* $\cdot CO \cdot CH_2$-*Gruppe im Pseudokodeinon* wurde durch Darst. einer (öligen) *Benzalverb.* (*Jodmethylat*, $C_{25}H_{23}O_3N \cdot CH_3J$: Rechteckige Nadeln und Blättchen aus Methylalkohol + wenig W.; zers. sich bei ca. 250°), einer *Isonitrosoverbindung*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (gelbes Pulver, das sich unter Schwarzfärbung allmählich von etwa 200° ab zers.) u. eines wohl als *Pseudokodein-7,8-dionphenylhydrazon* anzusprechenden roten *Benzolazoderivates* erbracht. — Auch im *Kodeinon* läßt sich durch Kuppeln mit Benzoldiazoniumacetat eine Methylengruppe nachweisen; die hier erhaltene rote M. scheint das *Acetat* des zu erwartenden *Kodeindionphenylhydrazons*, $C_{24}H_{23}O_3N_3,CH_3 \cdot COOH$, zu sein. Die Verb. färbt Wolle im essigsauren Bade gelb, ist swl. in W., A., Lg., ll. in A., Essigester, Chlf.; beim Umlösen aus wenig A. geht ihre Farbe in Gelb über, und es scheiden sich dann lanzettförmige Krystalle aus, die von etwa 175° ab sintern u. unscharf von 210—220° schmelzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3341—55. 20/7. [6/7.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.)

V.



STELZNER.

Ludwig Knorr, *Zur Kenntnis des Morphins.* XIII. Mitteilung. **Ludwig Knorr** u. **Paul Roth**, *Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Kodein.* Durch

Schmelzen von *Kodein* mit Oxalsäure haben BECKETT u. WRIGHT 1875 eine Reihe basischer Stoffe erhalten, die sie als *Polymerisationsprodd.* des Kodeins auffaßten und *Di-*, *Tri-* u. *Tetrakodein* nannten. Die Wiederholung dieser Verss. ergab den Vff. nur zwei gut charakterisierte basische Prodd., von welchen das eine (wohl das „Dikodein" von B. und W.) als *Pseudokodein* erkannt wurde, während das andere die Zus. $C_{18}H_{19}O_2N$ (= Kodein — H_2O) hatte und in besserer Ausbeute aus *Pseudokodein* entstand. Aus diesem Grunde und weil in der Literatur unter dem Namen „*Apokodein*" bereits mehrere schlecht charakterisierte Kodeinderivate (das vermutlich mittels $ZnCl_2$ gewonnene Apokodein des Handels enthält wahrscheinlich *Apomorphin*) beschrieben sind, soll die neue Base den Namen *Pseudoapokodein* führen. Man stellt sie am besten durch 3-stünd. Erhitzen von Kodein oder Pseudokodein mit der 3-fachen Menge wasserfreier Oxalsäure auf 150° her und trennt sie vom Pseudokodein auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen NaOH oder der viel geringeren Löslichkeit in A. Pseudoapokodein krystallisiert aus A. in oft mehrere Zentimeter langen Lamellen der Zus. $C_{18}H_{19}O_2N + C_2H_5 \cdot OH$, die unter Aufschäumen bei 100—110° schm.; unl. in W., ll. in verd. SS. und NaOH; aus der alkal. Lsg. fällt viel NaOH das gelatinöse Na-Salz. — Die neue Base hat demnach phenolartigen Charakter und ist wahrscheinlich der *3-Methyläther des Apomorphins.* — Von ihren Salzen mit Mineralsäuren ist das in W. wl. Jodhydrat, $C_{18}H_{19}O_2N \cdot HJ$ (Nädelchen aus W.; F. ca. 288° unter Zers.) gut zur Erkennung und Isolierung geeignet. — Bei 5-stünd. Kochen mit Acetanhydrid geht das Pseudoapokodein in ein (*O,N-(?)-Diacetylderivat*, $C_{22}H_{28}O_4N$, über; Blättchen mit $1H_2O$ aus verd. A.; F. 135° nach voraufgehendem Sintern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3355—58. 20/7. [6/7.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Barger u. H. H. Dale, *Ergotoxin und einige andere Bestandteile des Mutterkorns.* (Vgl. S. 163.) Nach dem Studium der chemischen Eigenschaften des *Ergotoxins* wird nun die allgemeine physiologische Wrkg. des reinen Alkaloids untersucht, und die so gewonnene Erfahrung zur Charakterisierung der zahlreichen Substanzen, welche als aktive Stoffe des Mutterkorns beschrieben worden sind, benutzt. Es wird festgestellt, daß von den charakteristischen Wrkgg. des Mutterkorns die von KOBERT der „Sphacelinsäure" (Realencyklopädie d. ges. Pharmazie, 1889. Artikel „Mutterkorn") und von JACOBJ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **39**. 104) dem „Sphacelotoxin" zugeschriebenen Wrkgg. wie Ataxie, Dyspnoe, Speichelfluß, gastrointestinale Reizung und Brand u. ferner die von DALE (Journ. of Physiol. **34**. 163; C. **1906**. II. 141) beobachteten physiologischen Wrkgg. des Ergotins von dem Ergotoxin ausgehen. Dagegen ist das Anhydrid des Ergotoxins, das *Ergotinin*, nur wenig, wenn überhaupt, wirksam; es ist ohne Zweifel mit JACOBJs inaktivem Alkaloid „Secalin" identisch. Mit Ergotinin beobachtete Wrkgg. stammen wohl ausnahmslos von anwesendem Ergotoxin, welches sehr leicht gebildet wird, wenn man das swl. Ergotinin durch Zusatz von Eg., Phosphorsäure oder wenig NaOH in Lsg. bringen will. — *Hydroergotinin* ist identisch mit Ergotoxin. (In einer Privatmitteilung an die Vff. stimmt KRAFT dieser Auffassung zu.)

KOBERTs „Cornutin" unterscheidet sich vom Ergotoxin durch seine Unlöslichkeit in Ä. und durch sein ll. Chlorhydrat und ferner durch die strychninähnliche Erregung von Krämpfen in Fröschen, die allerdings von MEULENHOFF nicht beobachtet werden konnten. Es enthält wahrscheinlich etwas Ergotoxin und daneben vielleicht eine andere wirksame Substanz, die möglicherweise ein Zersetzungsprod. desselben ist. „Cornutin-Keller" ist nach KELLERs Isolierungsverf. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **32**. 121; **34**. 65) und SANTESSONs physiologischer Unters. (Skandinav. Archif f. Physiol. **13**. 107) durch Ergotoxin verunreinigtes Ergotinin. — JACOBJs „Chrysotoxin" und KOBERTs „Sphacelinsäure" sind inaktive Stoffe, denen

eine geringe Menge des aktiven Alkaloids anhaftet; die kolloidale Natur der Salze des Ergotoxins scheint die Ursache davon zu sein, daß die Harze, Fette und Farbstoffe des Mutterkorns nicht völlig von ihm befreit werden können; zwei weitere Präparate JACOBJs: „Secalintoxin" u. „Sphacelotoxin" sind ein Gemisch von Ergotoxin und Ergotinin und unreines Ergotoxin. — Präparate nach der Britischen Pharmakopöe zeigen nach den Angaben verschiedener Beobachter (vgl. SOLLMANN, BROWN, Journ. Amer. Med. Assoc. July 1905) starke u. besondere Wrkgg., so daß die Anwesenheit eines anderen aktiven Stoffes neben Ergotoxin sehr wahrscheinlich ist. Dieser ist aber nicht das Clavin VAHLENs (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55.** 131; C. **1906.** 690), denn letzteres erweist sich bei der chemischen Unters. als ein physiologisch völlig indifferentes Gemisch von *Leucin* und *Asparaginsäure.* (In einem Anhang wird eine Privatmitteilung VAHLENs an die Vff. wiedergegeben, nach welcher VAHLEN das Vorhandensein einer Aminocapronsäure bestätigt; die Wrkg. des Clavins soll aber von einem anderen, stickstofffreien und nicht sauren Körper ausgehen.) Nach dem Ergebnis dieser Unters. kann eine beträchtliche Vereinfachung in der Pharmakologie des Mutterkorns durchgeführt werden. (Bio-Chemical Journ. **2.** 240—99. Juli [3/4.] Herne Hill. London. The Wellcome Physiol. Research Lab.; Sep.) FRANZ.

P. A. Levene u. J. A. Mandel, *Über die Analyse der Spaltprodukte des Milz-Nucleoproteids.* Vff. erhielten aus dem *Milznucleoproteid* auf 100 g berechnet die folgenden Mengen Spaltprodd.: Glykokoll u. Alanin 1,5 g, Valin, Leucin, Phenylalanin 5,5 g, Asparaginsäure 0,2 g, Glutaminsäure 25,0 g, Tyrosin 1,5 g, Histidin 0,2 g, Arginin 1,0 g, Lysin 3,0 g, Thymin 0.2 g, Cytosin 0,6 g, Adenin 0,8 g, Guanin 2,0 g. (Biochem. Ztschr. **5.** 33—44. 15/7. [21/6.] ROCKEFELLER Inst. for Medic. Research. N. Y. und New-York. Univ. and Bellevue Medical College.) RONA.

Otto von Fürth und Ernst Jerusalem, *Über die chemische Stellung der Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure).* Im Gegensatz zu der Ansicht BANGs, der die Pankreasnucleinsäure (Guanylsäure) sehr wesentlich von anderen Nucleinsäuren verschieden fand, konnten Vff. durch vorliegende Verss. feststellen, daß das Mol. der Pankreasnucleinsäure kein Glycerin enthält, keinen hydrolytisch abspaltbaren Zucker und auch keine größeren Furfurolmengen liefert als andere Nucleinsäuren. Dieselbe enthält außer Guanin auch noch andere Purinbasen eingeschlossen und stimmt in ihrer Stickstoffphosphorrelation, sowie in ihrem sonstigen Verhalten mit anderen Nucleinsäuren tierischen Ursprunges (Thymonucleinsäure) überein. Nach Ansicht der Vff. liegt kein Grund vor, zwischen Thymonucleinsäure und Guanylsäure fernerhin den Gegensatz aufrecht zu halten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10.** 174—87. August. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) BRAHM.

Physiologische Chemie.

Werner Magnus und Hans Friedenthal, *Über die Artspezifizität der Pflanzenzelle.* Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Artspezifizität der Zellen und ihre Gleichwertigkeit für die Verwandtschaftsrkk. der Pflanzen als erwiesen betrachtet werden kann. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25.** 337—40. 24/7. 25/6. Nikolassei b. Berlin. Privatlab. von HANS FRIEDENTHAL und Berlin. K. Landwirtschaftl. Hochschule. Botan. Inst.) BRAHM.

Rich. Krźiźan, *Über Himbeerkernöl.* Himbeerkerne enthalten etwa 14,6 % eines fetten, stark trocknenden Öles. Die fl. Fettsäuren bestehen zumeist aus Linol- u.

Linolensäure, von denen die erstere bedeutend überwiegt. Der Gehalt an Ölsäure und Isolinolensäure ist unbedeutend; flüchtige SS. fehlen ganz. Das Sauerstoffaufnahmevermögen, nach LIVACHE bestimmt, beträgt 8,4% nach 2 Tagen, gegen 14,3% beim Leinöl. Der Gehalt des Himbeerkernöles an Phytosterin beläuft sich auf etwa 0,7%. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 263—67. 30/7. [13/7.] Prag. K. K. Allg. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. Deutsche Univ.) RÜHLE.

Victor J. Meyer, *Über das Baumwollsamenöl.* Vf. hat nach der Methode von A. HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 657. 803; **144**. 462; C. **1907**. I. 151. 420. 1438) 535 g von rohem, heiß filtriertem Baumwollsamenöl mit der etwa vierfachen Menge wasserfreien Methylalkohols und etwa 60 g mit HCl-Gas gesättigten Methylalkohols auf dem Wasserbade erhitzt und das in Eiswasser gegossene Rk.-Gemisch mit Sodalsg. neutralisert. Die Menge der sich abscheidenden Ester betrug 482 g (Theorie 535 g) und wurde im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion, Kp_{18}. unter 200°, bestand fast ausschließlich aus *Palmitinsäuremethylester*, F. 28—30°, der sich auch in geringen Mengen in der über 200° sd. Fraktion neben dem *Methylester der Arachinsäure* (?) fand. Dieser letztere scheint auch in den Destillationsrückständen vorhanden zu sein. Die Hauptfraktion über 200° bleibt flüssig und wurde im Vakuum noch in 6 Fraktionen zerlegt: a) Kp_{16}. —201,5°, Jodzahl 77,13; b) Kp_{16}. 201,5—204°, Jodzahl 101,19; c) Kp_{16}. 204—207,5°, Jodzahl 123,51; d) Kp_{16}. 207,5—210,5° (Hauptfraktion), Jodzahl 130,87; e) Kp_{16}. 210,5—214,5°, Jodzahl 123,83 und f) Kp_{16}. über 214,5°, Jodzahl 107,23. Die Fraktion a) dürfte hauptsächlich *Ölsäuremethylester*, noch gemischt mit *Palmitinsäuremethylester* enthalten, die folgenden 3 Fraktionen wahrscheinlich in steigender Menge *Linolsäuremethylester*, gemischt mit Ölsäuremethylester, in den beiden letzten Fraktionen ist wohl *Stearinsäuremethylester* anzunehmen, ohne daß sich jedoch bisher Stearinsäure nachweisen ließ. Vf. schließt aus seinen Unterss., daß das Baumwollsamenöl zu etwa 70% aus Palmitin besteht. (Chem.-Ztg. **31**. 793—94. 10/8. Paris. Sorbonne. Lab. von Prof. HALLER.) ROTH-Cöthen.

W. A. H. Naylor und **E. J. Chappel**, *Über Cucumis trigonus Roxb. und Colocynthin.* Vff. untersuchten die getrockneten Früchte von Cucumis trigonus Roxb. (C. pseudocolocynthis Royle), welche Pflanze nach DYMOCK in der Präsidentschaft Bombay gemein ist, dort aber nicht arzneilich angewendet wird. Sie gleichen den Coloquinthen, sind sehr bitter, werden aber manchmal von Eingeborenen nach vorhergehendem Einweichen in Salzwasser gegessen. Die Vff. fanden, daß die Pseudocoloquinthen eine Verb. enthalten, die entweder identisch oder aber sehr nahe verwandt ist mit dem *Colocynthin.* Das aus Coloquinthen dargestellte Colocynthin läßt sich, trotz der gegenteiligen Angaben von HENKE (Arch. der Pharm. **221**. 200) und WAGNER (Amer. Journ. Pharm. **1893**. 179) in krystallisiertem Zustande gewinnen; obwohl HENKE bezweifelte, daß es durch SS. in Colocynthein und eine Zuckerart gespalten werden könne, stellte sich doch heraus, daß es hydrolysierbar ist u. dabei unter anderen Prodd. *Colocynthein* u. *Elaterin*, sowie eine Zuckerart, *Glucose*, liefert.

Die Coloquinthen enthalten überdies einen weißen, krystallinischen Körper, der in seinen allgemeinen Eigenschaften mit dem *Colocynthetin* von WALZ übereinstimmt. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 117—18. 27/7.) HELLE.

Henry Garnett und **James Grier**, *Der scharf schmeckende Bestandteil des Ingwers.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. bestätigen im allgemeinen die Angaben von THRESH. Bezüglich des von ihm entdeckten *Gingerols* konnte GARNETT schon vor 4 Jahren nachweisen, daß dieses Phenoleigenschaften besitzt; im Laufe ihrer jetzigen

Unters. isolierten Vff. die phenolartigen Bestandteile, sie vermochten jedoch nicht festzustellen, ob diese einheitlich, noch überhaupt ob sie physiologisch wirksam sind, denn ein rötlichbrauner Farbstoff haftete dem wirksamen Bestandteil hartnäckig an. Unter gewöhnlichen Umständen ist das Phenol, das nicht krystallisiert u. auch keine Derivate liefert, aus denen es rein abgeschieden werden könnte, sehr beständig; wird es unter vermindertem Drucke (18 mm) destilliert, so gehen nach sichtlicher Zers. beträchtliche Mengen zwischen 235 und 250° als zähes, schwach strohgelbes Öl über. Eine Zers. ist bei der Dest. nicht bemerkbar, wenn das rohe Phenol vorher durch Behandlung mit niedrig sd. PAe. gereinigt wird. In alkal. Lsg. verliert das Phenol sehr bald seine Schärfe u. wandelt sich in ein geschmackloses Harz um; auf dieses Verhalten haben Vff. ein Verf. gegründet, um festzustellen, ob Ingwerpräparate aus reinem Ingwer zubereitet oder durch spanischen Pfeffer verstärkt worden sind. Sie erhitzten das betreffende Präparat mit wenig kaust. Alkali 15 Min. lang im Wasserbade, verdunsten dann den A., säuern schwach mit HCl an und ziehen den Rückstand mit Ä. aus; der äth. Auszug darf, wenn nur Ingwer verwendet wurde, nicht scharf schmecken. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 118—20. 27/7.) HELLE.

Frederick B. Power und **Arthur H. Salway**, *Chemische Untersuchung der Frucht von Brucea antidysenterica Lam.* Vff. untersuchten den petroläth. u. alkoh. Auszug der Früchte von Brucea antidysenterica Lam., die in Abyssinien mit Erfolg gegen Diarrhoe u. Fieber gebraucht werden, und gelangten bezüglich der Inhaltsstoffe zu folgenden Ergebnissen; sie fanden: 1. ein *fettes Öl;* Ausbeute 22,16% vom Gewicht der Früchte. D^{18}_{18}. 0,9025, SZ. 2,3, VZ. 185,4; Jodzahl 81,5. Das Öl lieferte bei der Hydrolyse hauptsächlich *Ölsäure* nebst geringen Mengen einer noch ungesättigteren Säure, wahrscheinlich *Linolsäure*, beträchtliche Mengen von *Palmitin-* und *Stearinsäure*, sowie wenig *Essig-* und *Buttersäure.* Ferner wurde ein *Phytosterin*, $C_{20}H_{34}O, H_2O$, F. 135—136°, aufgefunden; ein Vertreter der gleichen Körperklasse, jedoch vom F. 147°, wurde aus dem PAe.-Extrakt des Harzes erhalten. — 2. geringe Mengen nicht gebundener, flüchtiger SS., bestehend aus einem Gemische von *Ameisen-* und *Buttersäure.* — 3. *harzige Substanzen;* Ausbeute etwa 1% vom Gewicht der Früchte. Aus diesen ließ sich außer dem schon erwähnten Phytosterin nichts Krystallinisches isolieren. — 4. einen *Bitterstoff* oder vielmehr ein Gemisch von solchen, die aber nur in amorphem Zustande erhalten werden konnten. — 5. eine beträchtliche Menge amorphen, gelben *Farbstoffs.* — 6. reichliche Mengen eines Zuckers, der ein bei 205° schm. Osazon lieferte u. daher offenbar *Glucose* war.

Die Bestandteile der Früchte von Brucea antidysenterica Lam. sind also sehr ähnlich denen der Früchte von Brucea sumatrana Roxb., der „kô-sam-Samen" (vgl. POWER u. LEES, Pharmaceutical Journ. [4] **17**. 183; C. **1903**. II. 893); beide Fruchtarten werden also ähnliche medizinische Eigenschaften haben. Da aber die Bitterstoffe in weit größerer Menge in letzteren Früchten enthalten sind, so werden erstere wohl kaum ausgedehntere Anwendung finden. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 126—28. 27/7. WELLCOME chem. research lab.) HELLE.

Arthur H. Salway und **Walter Thomas**, *Chemische Untersuchung der Rinden von Brucea antidysenterica Lam. und Brucea sumatrana Roxb.* Aus dem alkoh. Auszuge der fein gepulverten Rinde von Brucea antidysenterica Lam. gingen, nach Entfernung der Hauptmenge des A., beim Destillieren mit Wasserdampf ein gelblichbraunes, beim Aufbewahren teilweise fest werdendes *äth. Öl*, sowie geringe Mengen *Ameisen-* und *Buttersäure,* auch wohl Spuren von Essigsäure über. Die bei der Dest. im Kolben zurückbleibende wss. Fl. enthielt einen durch Ausschütteln mit Chlf. isolierbaren *Bitterstoff*, einen Eisenlsg. grün färbenden, durch basisches

Pb-Acetat fällbaren *Gerbstoff* und schließlich beträchtliche Mengen einer Zuckerart, die, nach dem F. des daraus dargestellten Osazons zu urteilen, *Glucose* war. Das bei der Dest. zurückbleibende schwarze, leicht zerreibliche Harz lieferte keine krystallisierten Verbb. Der PAe.-Auszug desselben gab nach Behandlung mit alkoh. KOH ein *Phytosterin*, $C_{30}H_{34}O,H_2O$, F. 133°, sonst aber nichts Krystallisierbares. Die Rinde von Brucea antidysenterica enthält also gleich den Früchten hauptsächlich etwas Bitterstoff, der sich aber nicht in gut definierte Form bringen läßt.

Auch der mittels k. A. bereitete Auszug der Rinde von Brucea sumatrana lieferte ein hellgrünlichgelbes, unangenehm riechendes *äth. Öl*, neben *Ameisen-*, *Essig-* und *Buttersäure*. Aus der ausdestillierten wss. Fl. ließ sich durch Ausschütteln mit Chlf. eine dunkelrote, zähe M. gewinnen, die keine gut charakterisierten Verbb. lieferte; sonst waren in ihr nur KCl und KNO_3, neben Eiweißstoffen, nachweisbar. Beim Ausziehen der Rinde mit h. A. resultierte eine braune, amorphe, harzige Substanz, deren PAe.-Extrakt nach Behandlung mit alkoh. KOH *farblose Krystalle* vom F. 75° (Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$?) ergab; die alkal. Verseifungslauge enthielt *Essig-* und *Buttersäure*, höchstwahrscheinlich auch *Behensäure*, $C_{22}H_{44}O_2$.

Da die Rinde von Brucea sumatraua offenbar weit weniger Bitterstoffe enthält als die Früchte, so dürften für arzneilichen Gebrauch letztere vorzuziehen sein. (Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 128—30. 27/7. WELLCOME chem. research lab.) HELLE.

Wilhelm Kinzel, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Keimung. „Lichtharte" Samen.* Vf. teilt in einem vorläufigen Bericht die Resultate seiner Unterss. über den Einfluß der Lichtwirkung auf den Keimungsprozeß mit. Eine vereinte Wirkung von Licht und eine bestimmte Temperatur scheint die Keimung zu beschleunigen, bezw. zu verlangsamen. Weitere Verss. werden in Aussicht gestellt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 269—76. 24/7. [18/6.] München.) BRAHM.

W. Ruhland, *Zur Physiologie der Gummibildung bei den Amygdaleen.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Muttersubstanz des Gummis in den zur Wandbildung bestimmten, im übrigen aber unbekannten Kohlehydraten der embryonalen Zellen und später in den gänzlich der Cytolyse anheimfallenden Geweben zu suchen ist, wobei Sauerstoffzufuhr erforderlich ist. In der embryonalen Zelle bildet sich unter dem Einfluß von O statt Pektin und Pektinaten Gummi. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 302—15. 24/7. [24/6.].) BRAHM.

W. Benecke, *Über die Giftwirkung verschiedener Salze auf Spirogyra und ihre Entgiftung durch Calciumsalze.* Vf. schließt aus seinen Verss., daß Spirogyren, die bekanntlich in geeigneten vollständigen Mineralsalznährlsgg. üppig gedeihen, gegen die einzelnen Komponenten derselben, außer gegen die Ca Salze auffallend empfindlich sind. Die Chloride, Nitrate, Sulfate und Phosphate des Na, K, Mg, Fe sind mehr oder minder giftig, und zwar sind von den genannten Kationen Fe und Mg giftiger als K, dieses giftiger als Na. Von den Anionen sind die Phosphat-, Sulfat- und Nitratanionen giftiger als das Anion Cl. Die Giftigkeit aller dieser Ionen, Anionen sowohl als Kationen kann durch Beigabe des Ions Ca aufgehoben oder doch vermindert werden. Vf. gibt des weiteren eine genaue Literaturzusammenstellung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **25**. 322—37. 24/7. [26/6.] Kiel. Botan. Inst.) BRAHM.

B. v. Fenyvessy, *Über die hämatolytische Wirkung der Gallensäuren und ihrer Salze.* Die hämolytische Wrkg. des glykocholsauren Natriums u. der Taurocholsäure wird durch Zusatz einer konz. Serumalbuminlsg. aufgehoben. Fügt man einer durch Eiweißzusatz inaktivierten Lsg. von glykocholsaurem Natrium ein ebenfalls inaktives Taurocholsäureeiweißgemenge zu, so erhält man eine hämatolytisch

stark wirksame Mischung. Diese wird durch $^1/_2$-std. Erhitzen auf 60° inaktiviert, durch Zusatz eines inaktiven Gemisches von glykocholsaurem Natrium u. Serumalbumin aber reaktiviert. In allen Verss. verhielten sich also das glykocholsaure Natrium, resp. die Taurocholsäure genau so, wie dies unter den gleichen Versuchsbedingungen für die Seife, resp. für die Ölsäure von C. v. LIEBERMANN festgestellt wurde (vgl. Biochem. Ztschr. **4**. 25; C. **1907**. I. 1750). (Biochem. Ztschr. **5**. 114 bis 117. 12/8. [24/6.] Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) RONA.

Otto Faubel, *Untersuchungen über den menschlichen Bauchspeichel und das Fermentgesetz des Trypsins.* Vf. schließt aus seinen Verss., daß man in der Lage ist, mittels eines Ölfrühstücks nach VOLHARD den Pankreassaft einer direkten Unters. zugänglich zu machen. Das SCHÜTZ-BORRISSOWsche Wurzelgesetz, wie es bei der Pepsin- und Steapsinverdauung zutrifft, hat beim Trypsin keine Gültigkeit. Die Verdauung ist hierbei bei gleichen Verdauungszeiten den zugefügten Fermentmengen proportional. Die Fermentkonzentration des Ölmagensaftes und daher auch des Pankreassaftes in bezug auf das Trypsin ist bei den einzelnen Individuen sehr verschieden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**. 35—52. Juni. Dortmund. Städt. Luisenhospital. Innere Abt. Chem. Lab.) BRAHM.

Otto Rosenheim, *Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit.* Die Rk. auf *Cholin* kann sehr vereinfacht werden, indem die charakteristischen Perjodidkrystalle einfach durch Hinzufügen der Jodlsg. zu dem alkoh. Extrakt der Cerebrospinalflüssigkeit mit Umgehung des Platinsalzes, dargestellt werden. Auf diesem Wege konnte die von HALLIBURTON u. MOTT behauptete Ggw. von Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit bei acutdegenerativen Erkrankungen des Nervensystems bestätigt werden. — Lecithin ist die hauptsächlichste, aber nicht die einzige Muttersubstanz des Cholins. Neben letzterem vorhandene andere Basen in den betreffenden Cerebrospinalflüssigkeiten konnten noch nicht identifiziert werden. Vorhandensein von Dimethyloxyäthylamin (aus Kephalin) oder von Sphingosin (aus Phrenosin) konnte nicht bewiesen werden. Bemerkenswert ist die erhöhte Menge der Kaliumsalze, wohl aus dem nervösen Gewebe herstammend, in den erwähnten Fällen. Auch in den Extrakten vieler Organe u. Gewebe, in welchen Lecithin vorhanden ist, konnte Cholin nachgewiesen werden. (Journ. of Physiol. **35**. 465—72. 2/7. London. Physiol. Lab. King's College.) RONA.

E. Fuld u. J. Wohlgemuth, *Über eine neue Methode zur Ausfällung des reinen Caseins aus der Frauenmilch durch Säure und Lab, sowie über die Natur der labhemmenden Wirkung der Frauenmilch.* Wie es sich aus den Unterss. der Vff. ergibt, beruht die Ungerinnbarkeit der Frauenmilch mit den üblichen Gerinnungsmitteln hauptsächlich (im Falle der Säurefällung) oder größtenteils (im Falle der Verkäsung) auf ihrem für diese Vorgänge ungeeigneten physikalischen Zustande. Die zum Zustandekommen dieser Rkk. erforderlichen Eigenschaften können der Frauenmilch durch Aufbewahrung derselben in gefrorenem Zustande während der Dauer von dreimal 24 Std. gegeben werden. Durch dieses Verf. konnten Vff. zum ersten Male eine Labgerinnung der Frauenmilch ohne Säurezusatz, bloß durch Steigerung des $CaCl_2$-Zusatzes herbeiführen. Derartig fällbar gemachte Frauenmilch geht ihres labhemmenden Vermögens gegenüber gewöhnlicher Kuhmilch verlustig. Auch die Kuhmilch erlangt bei längerer Aufbewahrung in gefrorenem Zustande eine leichtere Gerinnbarkeit als vordem. Während des Gefrierens läßt die Frauenmilch, ähnlich wie die Kuhmilch, jedoch in noch stärkerem Maße, Milchflocken sich bilden, deren Auflösung durch das Auftauen nicht gelingt. Als einheitliche Erklärung all dieser Vorgänge nehmen Vff. an, daß das Casein der Frauenmilch sowohl für die

schlechte Gerinnbarkeit dieser selbst, als der mit ihr gemischten Kuhmilch verantwortlich zu machen ist. Verff. nehmen an, daß durch das Gefrorenhalten — dessen Dauer durch stärkere Abkühlung nicht zu ersetzen ist — das Korn des Caseins eine Vergröberung erfährt, die ihre Ausscheidung begünstigt. Die Analyse der bei dem Gefrieren salzhaltiger Eiweißlösungen sich abspielender Vorgänge führt zu dem Schluß, daß die Partikel der Eiweißstoffe sowohl zueinander als zu den Teilchen einer konz. Mutterlauge oder Sole eine benachbarte Stellung einnehmen; diese räumliche Lagebeziehung gibt die Möglichkeit sowohl wie die mutmaßliche Ursache ab für die angenommene Größenzunahme der Elementarpartikel. Dabei sind die einzelnen Teile der Sole als flüssige kleinste Einschlüsse innerhalb der scheinbar einheitlichen Eismasse anzusehen. (Biochem. Ztschr. 5. 118—42. 12/8. [26/6.] Berlin. Experim.-Biol. Abt. des Patholog. Inst. der Univ.) RONA.

Otto von Fürth u. **Ernst Jerusalem**, *Zur Kenntnis der melanotischen Pigmente und der fermentativen Melaninbildung.* Auf Grund ausgedehnter Versuche kommen Vff. zu der Überzeugung, daß das Pigment melanotischer Lymphdrüsentumoren des Pferdes (Hippomelanin) durch seine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Eingriffen und durch die Unlöslichkeit selbst in konzentrierten Alkalilaugen von anderen Melaninen, insbesondere von den Pigmenten epidermoidaler Gebilde, sowie von dem Farbstoffe maligner-melanotischer Tumoren (Phymatorhusin) sich wohl unterscheidet. Bei der Spaltung des eiweißfreien Farbstoffes wurden nur Substanzen erhalten, die von einer tiefgehenden Zertrümmerung des Pigmentmoleküls herrühren, wie flüchtige Fettsäuren, Oxalsäure, HCN, NH_3, Pyrrol, Pyrridin, neben einer geringen Menge einer phenolartigen Substanz. Indol, Skatol, Xyliton, Methyldibutylessigsäure konnten im Gegensatz zu anderen Versuchsanstellern nicht aufgefunden werden. Das Hippomelanin ist eisenfrei. Der Schwefelgehalt scheint nur accessorischer Natur zu sein. Durch Kombination von Kalischmelze und Chromsäureoxydation wird im Hippomelanin das Atomverhältnis zwischen N und C (ursprünglich 1 : 6) zugunsten des C derart verschoben, daß es sich der Relation des künstlichen Melanins, bezw. Tyrosins (1 : 9) näherte. Die Umwandlung des Tyrosins in künstliches Melanin unter Einw. pflanzlicher Tyrosinasefermentes erfolgt unter H-Abgabe und Aufnahme von O, ohne wesentliche Änderung des Verhältnisses N : C. Das künstliche Melanin zeigt in seinen Eigenschaften mit dem Hippomelanin weitgehende Übereinstimmung. Zum Zwecke quantitativer Unterss. über die Fermentkinetik der Tyrosinase wurden 2 Verff. ausgearbeitet, einerseits auf einer volumetrischen Messung von Melaninndd. mit Hilfe der Zentrifuge, andererseits auf einer spektroskopischen Messung beruhend. Das Studium der Beziehungen zwischen der Fermentmenge u. der Menge des gebildeten Melanins ergab, bei der Pilztyrosinase eine Überschußhemmung, bei tierischer Tyrosinase fand sich die Tatsache, daß ein Mehrzusatz von Ferment die gebildete Melaninmenge nicht mehr vermehrte. Injektion von Lepidopterentyrosinase rief bei Kaninchen keine Antityrosinasebildung im Blute hervor. Die chemische Unters. des Hippomelanins hat keine Tatsache zutage gefördert, welche mit der durch zahlreiche biologische Tatsachen gestützten Hypothese einer fermentativen B. von Melanin durch Einw. von Tyrosinasen auf cyclische Komplexe unvereinbar wäre. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **10.** 131—73. Aug. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) BRAHM.

M. Gonnermann, *Über die Spaltung der wirksamen Bestandteile der Rhizoma Filicis maris durch animalische Enzyme.* Der Verfasser (vergl. C. **1906.** II. 617) hat besonders *Aspidin* und *Filmaron* (vergl. KRAFT, Arch. der Pharm. **1904.** 242) geprüft. Alle aus der Farnwurzel abgeschiedenen Stoffe sind Paarungen des Butans mit Phloroglucinhomologen, spalten somit auch bei energischer Einw.

wieder Phloroglucin und Buttersäure ab; ersteres wird als Cu- und Ag-Salze reduzierende Substanz u. durch die Fichtenspan-(Vanillin-)Rk., letztere in den Destillaten nachgewiesen (vgl. KICZKA, Pharm. Praxis **1905**. III. 94; IV. 134). Weder aus Aspidin, noch aus Filmaron wurden durch Pepsin, Pankreatin oder Trypsin Phloroglucin und Buttersäure abgespalten. Wenn dennoch Spaltungen des Filmarons im Darm (KOBERT) nachgewiesen worden sind, so braucht diese Zers. nicht auf der Wrkg. der Darmenzyme zu beruhen, sondern könnten Folge der alkal. Rk. der Darmflüssigkeit und ihrer physiologischen Wrkg. im Organismus sein. (Apoth.-Ztg. **22**. 669—71. 10/8. Rostock.) BLOCH.

Ernst Heilner, *Über die Wirkung großer Mengen artfremden Blutserums im Tierkörper nach Zufuhr per os und subcutan.* Die Verss. zeigen, daß der Organismus des Kaninchens die (wenigstens einmalige) Zufuhr ganz außerordentlich großer Mengen fremdartigen Serums ($^1/_8$ des Körperwichtes) bei subcutaner Zufuhr ohne jeden Schaden verträgt. Auch bei Zufuhr so großer Mengen artfremden Serums erscheint so gut wie kein Serumeiweiß im Harn. Letzteres gelangt im Verlauf einiger Tage zur Verbrennung, resp. zum Ansatz. Die Annahme scheint berechtigt, daß der Körper imstande ist, auf Einbringung artfremden Serums in die Blutbahn durch B. eines auf den Abbau des eingebrachten Eiweißindividuums abgestimmten Fermentes zu antworten. (Ztschr. f. Biologie **50**. 26—37. München. Physiol. Inst.) RONA.

Vasco Forli, *Über die Wirkung des Strychnins auf die Nervenfasern des Sympathicus.* Strychnin übt selbst in ganz verd. Lsgg. auf die Nervenfasern des Halssympathicus der Katze eine spezifisch lähmende Wrkg. aus. (Zentralblatt f. Physiol. **21**. 269—73. 27/7. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

E. P. Cathcart, *Über den Stoffwechsel während des Hungers. 1. Stickstoff-Stoffwechsel.* Mitteilung einer Stoffwechseluuters. an einem Hungerkünstler. Die Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Physiol. **35**. 500—10. 2/7. Glasgow. Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

F. De Filippi, *Der Kohlehydratstoffwechsel bei den mit der Eckschen Fistel nach Pawlowscher Methode (direkte Einführung des Pfortaderblutes in die Vena cava, mit Verschluß der Pfortader am Leberhilus) operierten Hunden.* II. Mitteilung. *Untersuchungen über die amylogenetische Tätigkeit der Muskeln.* (Vgl. S. 550.) Die Verss. zeigen, daß die mit ECKscher Fistel operierten, reichlich genährten Hunde in ihrem Muskelsystem %-Mengen von *Glykogen* besitzen, die vollständig mit denen des normalen übernährten Hundes vergleichbar sind, somit die Muskeln ihr eigenes Glykogen direkt aus dem aus den alimentären Kohlehydraten herstammenden Zucker in genau mit den normalen vergleichbaren Verhältnissen herstellen können. Man muß wohl annehmen, daß der Organismus auch im normalen Zustande sich so verhält, daß sämtlicher der Leber entwichene Zucker schnell von sämtlichen Geweben dem Blute entzogen wird; die Gewebe selbst bilden ihrerseits Glykogen daraus, so daß die Glykämie ihre normalen Grenzen nicht überschreitet. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß die Funktion der Leber weder spezifisch noch unerläßlich ist, um dem Organismus einen normalen Stoffwechsel der Kohlehydrate zuzusichern. (Ztschr. f. Biologie **50**. 38—74. Rom. Inst. für allg. Path. an der Univ.) RONA.

Emil Österberg u. Charles G. L. Wolf, *Eiweißstoffwechsel beim Hund. I. Eiweißstoffwechsel bei niedriger Stickstoffnahrung.* Vff. fassen das Ergebnis ihrer Unterss. in folgenden Punkten zusammen. Bei einer N-freien Nahrung von reichlichem Calorienwert sind alle die N-Komponenten im Verhältnis zum Gesamt-N

relativ vermehrt, bis auf den Harnstoff, der relativ abnimmt. Verdoppelt man die N-freie Nahrung (bis 180 Calorien pro kg Tier), so bringt man damit keine große Veränderung im gegenseitigen Verhältnis der einzelnen N-Bestandteile hervor gegen die Verteilung, die bei der ursprünglich angewandten Nahrung bestand. Eine Caseinzulage ändert alle relativen Werte der N-Formen im Harn sofort. In den absoluten Mengen bleibt allein Kreatinin unverändert. Während die absolute NH_3-Menge bei Eiweißkost wächst, nimmt das Verhältnis zum totalen N in ausgesprochener Weise ab. — Die Schwefelverteilung ist bei einer Kohlehydratfettnahrung stark verschieden von der im Hunger und der bei Eiweißkost. Sowohl der Gesamt-, wie der Alkalisulfatschwefel nehmen relativ ab, die Ätherschwefelsäure nimmt zu. Sowohl die Fraktion des Rest-N, wie die des neutralen Schwefels nimmt bei der Darreichung von Eiweiß dem absoluten Werte nach zu, aber die relativen Mengen nehmen im Verhältnis zum Gesamt-N u. zum Gesamtschwefel dementsprechend ab. Die Ätherschwefelsäuren stehen in keiner bestimmten Beziehung zum Indican. Der Eiweiß- und der Schwefelstoffwechsel ist beim Hund in quantitativer Hinsicht derselbe wie beim Menschen. (Ztschr. f. Biologie 5. 304—43. 12/8. [1/6.] New-York City. Departement of Chemistry. CORNELL Univ. Medical College.) RONA.

O. Kellner, *Notiz betreffend die Nährwirkung des Asparagins.* Vf. weist darauf hin, daß das von M. MÜLLER bei seinen Verss. (vgl. S. 80) benutzte *Asparagin* nicht rein war. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **118.** 641—42. 26/7.) RONA.

G. Japelli und G. d'Errico, *Beiträge zur Lymphogenese. V. Über die physikochemischen Eigenschaften der postmortalen Lymphe.* Die aus dem Ductus thoracicus erhaltene postmortale Lymphe (bezüglich der Technik der Unters. cf. Original) ist merklich verschieden von der normalen: der osmotische Druck nimmt allmählich zu, bis er (beträchtlich) den des normalen Blutes übertrifft; die elektrische Leitfähigkeit nimmt allmählich ab; die Viscosität ist gesteigert, und der Gehalt an festen Substanzen größer. Die (sehr spärliche) cervico-brachiale postmortale Lymphe ist im Vergleich zur normalen von demselben Ursprung konzentrierter, leitungsfähiger, viscöser; sie hat einen größeren Trockenrückstand und ist konstant in höherem Grade bluthaltig. Über die an diese Befunde anknüpfenden Betrachtungen cf. Original. (Ztschr. f. Biologie **50.** 1—25. Neapel. Physiolog. Inst. der K. Univ.) RONA.

Ernst Weinland und Max Riehl, *Über das Verhalten des Glykogens beim heterothermen Tier.* Die über das Verhalten des *Glykogens* beim *Murmeltier* in den verschiedenen Zuständen, in denen der Winterschläfer sich befindet, angestellten Unterss. ergeben zunächst, daß der absol. Gehalt der Tiere an Glykogen während des Schlafes als ein konstant bleibender anzusehen ist, sowohl was das einzelne Tier während der verschiedenen Wintermonate, als was die Größe desselben pro kg Tier betrifft, wenn man die Tiere dabei in demselben Zustande der Ernährung vergleicht; diese Größe beträgt bei Beginn des Schlafes ca. 3,0—3,1 g Glykogen pro kg Tier. Eine Änderung im Glykogengehalt während der Schlafperiode findet nicht statt. Ferner zeigte es sich, daß mit zunehmender Dauer der Ruheperiode Glykogen im Muskel sich anhäuft, dagegen in der Leber und in anderen Organen weniger oder mehr abnimmt. Während der ganzen Dauer des Schlafes von Dezember bis März erfährt das Glykogen pro kg Körpergewicht in der Leber so gut wie keine Veränderung, nur eine ganz kleine Abnahme läßt sich beobachten. — Während des Aufwachprozesses in dem kurzen Zeitraum von einigen Stunden wird nach den Beststt. der Vff. im Körper des Murmeltieres reichlich Glykogen verbrannt (in einem Vers. ca. 4,3 g von anfänglich 9,0 g); dabei nimmt das Glykogen besonders

stark in der Leber, weniger stark auch im übrigen Körper ab. (Ztschr. f. Biologie **50**. 75—92. München. Physiolog. Inst.) RONA.

Oskar B. Meyer, *Versuche mit Cocain-Adrenalin und Andolin an überlebenden Blutgefäßen.* Vf. konnte bei *Adrenalin* bei einer Verdünnung von 1 : 1000 Millionen (0,000015 mg Adrenalin auf 15 ccm Ringerlsg.) noch merkliche Verkürzung überlebender Arterienwände (Subclavia vom Rind) mit dem Kymographion verzeichnen. Für das *Cocain* ergab sich mit dem gleichen Verf., daß es in hoher Konzentration (z. B. 1%) zweifellos gefäßlähmend wirkt. Bei gleichzeitiger Wrkg. von Adrenalin und Cocain wurde bei einer 170fach stärkeren Cocainkonzentration wie die des Adrenalins nur geringe Beeinträchtigung der Verkürzung des Gefäßstreifens beobachtet, erst bei 1000facher Konzentration wird die Wrkg. deutlicher, wenn auch hier keine totale Aufhebung der Adrenalinwrkg. eintritt. *Atropin* ist etwa zweimal wirksamer als das Adrenalin. — *β-Eucain* und *Stovain* wirken auf die großen Arterien des Rindes gefäßerweiternd; ihre Wrkg. ist kräftiger (ca. vier-, bezw. zweimal) als die von Cocain und Atropin. Es ist möglich, die Adrenalinwrkg. durch Eucain (und die anderen Stoffe dieser Gruppe) und umgekehrt die Eucainwrkg. durch Adrenalin aufzuheben. Bei gleichzeitiger Einw. der antagonistischen Stoffe in geeigneten Konzentrationen findet aber nicht eine algebraische Summierung ihrer Wrkg. zu dem Werte Null statt, sondern es kommen beide Wrkgg. hintereinander, wenn auch in verringertem Ausmaß zur Geltung. (Ztschr. f. Biologie **50**. 93—112. Würzburg. Physiolog. Inst.) RONA.

Leonor Michaelis und **Th. A. Maass**, *Der Gang der Ausscheidung körperfremder Substanzen. 2. Mitteilung. Die Ausscheidungskurve der Borsäure.* Aus der Unters. ist ersichtlich, daß aus der Ausscheidungskurve der *Borsäure* ein ziemlich bedeutendes mittleres Stück dem supponierten Gesetze folgt (vgl. S. 620), daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit proportional der noch nicht ausgeschiedenen Substanzmenge ist. Der Anfangs- und Schlußteil der Kurve zeigt jedoch Abweichungen. (Biochem. Ztschr. **5**. 1—5. 15/7. [12/6.] Berlin. Bakter. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban u. dem pharmakolog. Inst. der Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Kühl, *Die Zählung der Bakterien. Milch* oder *Wasser* werden etwa im Verhältnis 1 : 1000 verdünnt, mit diesen Lsgg. Agar- oder Gelatineplatten gegossen und bei 30, bezw. 15° aufgestellt. Die erste Zählung der entwickelten Kolonien erfolgt nach 4, die zweite nach 12 Tagen. Zur *Feststellung der Bakterienzahl im Boden* schüttelt man eine abgewogene Menge mit sterilisiertem W., verdünnt einen Teil der trüben Fl. so stark, daß 1 ccm etwa 0,01 mg Erde entspricht u. verfährt weiter wie oben. Verschiedene Nährböden geben manchmal stark abweichende Resultate. (Apoth.-Ztg. **22**. 661—63. 7/8.) MEISENHEIMER.

J. Kürsteiner, *Beiträge zur Untersuchungstechnik obligat anaerober Bakterien, sowie zur Lehre von der Anaerobiose überhaupt.* Der erste Teil der Arbeit umfaßt die experimentellen Beiträge zur Untersuchungstechnik der obligat Anaeroben mit einer ihnen vorangehenden historisch-kritischen Übersicht der wichtigsten bekannten Isolierungsverff. Von den überaus zahlreichen Verff. hält Vf. diejenigen von R. BURRI und von J. H. WRIGHT für die weitaus praktischsten. Beide Methoden werden eingehend beschrieben; Vf. erläutert die Anwendung des kombinierten Verf. (WRIGHT-BURRIsche Methode) auf alle Kulturarten mit besonderer Berücksichtigung des Plattenverf.

Der 2. Teil bringt eine übersichtliche Darst. der Ansichten der verschiedenen Autoren über die Anaerobiose u. daran anschließend eine experimentelle Behandlung der Grundfrage der Möglichkeit fortlaufender n. Entw. bei absoluter Anaerobiose. (Forts. folgt.) (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasidenk. II. Abt. **19.** 1—26. 16/7.; 97—115. 13/8. Zürich. Landw.-bakteriol. Lab. des Eidg. Polytechn.) PROSK.

B. Issatschenko, *Zur Erforschung des Bakterienlichtes.* Vf. widerlegt die Einwände, welche MOLISCH (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **111.** Abt. 1. März; Naturw. Rundsch. **20.** 505; C. **1905.** II. 1366) gegen seine Verss. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **10.** 497; C. **1903.** II. 300) veröffentlicht hatte. Der Hauptgrund für die widersprechenden Ergebnisse liegt nicht so sehr in der Stärke des Bakterienlichtes, als in der Methode der Chlorophyllunterss. selbst. Vf. schildert die Kautelen bei seinen Verss., zu denen Photobacterium phosphorescens und italicum dienten, von neuem. Das aus den Blättern der der Lichtwrkg. ausgesetzt gewesenen Pflanzen durch 95%ig. A. extrahierte Chlorophyll wurde spektroskopisch diagnostiziert. Entgegen der Angabe von MOLISCH hat Vf. die B. von Chlorophyll auch bei Klee unter Bakterienlicht nachgewiesen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 116—17. 13/8. [April.] St. Petersburg. Lab. d. K. Botan. Gartens.) PROSKAUER.

Guido Koestler, *Der Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Gärtätigkeit typischer Milchsäurebakterien.* Als Ausgangspunkt der Unterss. diente die in den Molken der Emmenthaler Käsereien regelmäßig auftretende Milchsäuregärung, an welcher sich anfänglich je nach der Beschaffenheit der verwendeten Milch und des Labes verschiedene von den Bakterien beteiligen, während die hohen Säuregrade wohl ausschließlich, wie in der Brennereimaische, im Sauerteig etc., durch Vertreter der Gruppe der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien (Typus des Bac. acidificans longissimus Leichmann), im vorliegenden Falle Bac. casei ε von FREUDENREICH erzeugt werden. Der 1. Teil der Arbeit befaßt sich mit Verss. über den Verlauf der Säuerung bei spontan säuernden Substraten der Gärungsindustrie unter dem Einflusse eines absichtlich hervorgerufenen wechselnden Sauerstoffzutrittes. Diese Verss. führten zu dem Resultate, daß ein fördernder Einfluß der künstlichen Luftzufuhr durch Schütteln auf die in den Molken der Emmenthalerkäsereien auftretende spontane Milchsäuregärung nicht beobachtet werden konnte. Durch Luftausschluß hingegen wird die Säuerungsintensität der Molke gesteigert, u. es scheint dies eine konstante Eigentümlichkeit der Käsereimolken zu sein; immerhin ist für die Größe der fördernden Wrkg. des Luftausschlusses die Versuchstemperatur von bestimmender Bedeutung; das Minimum des fraglichen Einflusses liegt bei 36° und das Maximum bei 46—48°. Auf die eben genannten Verhältnisse ist der N-Gehalt der Nährlsgg. insofern von Einfluß, als mit zunehmendem N die Zone der größten Wrkg. des Luftausschlusses auf niedrigere Temperaturen verschoben wird. Zur Erlangung der bei Luftausschluß konstatierten Erhöhung der Säuerungsintensität genügt ein anfänglicher, kurzfristiger Luftabschluß; die Veranlagung der Molke zu einer gesteigerten Gärtätigkeit scheint sich bei Luftabschluß in den ersten Anfängen der Gärung auszubilden, um dann, unabhängig vom Luftzutritt, die erlangte Tendenz beizubehalten.

Der 2. Teil beschäftigt sich mit dem Verlauf der Milchsäuregärung in geeigneten Nährlsgg. bei Verwendung von Reinkulturen (Bact. lactis acidi Leichmann, Bac. casei ε) unter dem Einflusse eines absichtlich hervorgerufenen wechselnden Luftzutrittes. Die Unterss., ob die Menge des ausgeschiedenen N annähernd im Verhältnisse zum Peptonzusatze steht, ergab, daß durch größere Peptonmengen (über 4‰) der Säuregehalt der frischen Nährstoffe bedeutend gesteigert werden kann.

Das Temperaturoptimum für die säurebildende Tätigkeit des Bac. casei ε verschiebt sich mit steigendem Peptongehalt des Nährbodens nach unten. An der Gesamtsäurebildung in Peptonschottenkulturen dieses Bakteriums sind neben den Spaltungsprodd. des Zuckers auch solche des Peptons beteiligt. Das Maximum dieser bei der Gärung aus dem Pepton entstehenden Säuremengen liegt bei um so höherer Temperatur, je peptonreicher der Nährboden ist. (Fortsetzung folgt.) (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 40—49. 16/7. 128—48. 13/8. Zürich. Landw.-bakter. Lab. des Eidg. Polytechn.) PROSKAUER.

Harald Huß, *Morphologisch-physiologische Studien über zwei aromabildende Bakterien. Bacillus esterificans Maassen und Pseudomonas Trifolii nov. spec.* Der erstgenannte Bacillus ist bereits früher beschrieben worden (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **15**. 500; C. **1899**. II. 1058). Die Pseudomonas trifolii nov. spec. wurde vom Vf. aus einem Kleeheu isoliert. — Den MAASSANschen Bacillus fand Vf. in einer sogen. staffigen Butter, in der Luft einer Stallung und in der Laboratoriumsluft. Es werden die morphologischen und biologischen Befunde näher mitgeteilt. Die Bouillonkultur dieses Bacillus besitzt den Geruch nach Ananas und liefert beim Destillieren mit MgO NH_3 u. Trimethylanin. Methylenblaubouillon wurde erst am dritten Tage des Wachstums reduziert; auf Bouillon konnte die B. von H_2S nachgewiesen werden. Der Bacillus erzeugt aus Raffinose relativ reichliche Mengen S.; er vergärt ferner Arabinose u. Xylose; die aus der Lactose gebildeten SS. scheinen ohne Einw. auf das Milchcasein zu sein; der Bac. esterificans bringt deshalb Milch nicht zum Gerinnen. Indol wird nicht erzeugt, KNO_3 nicht reduziert. Mit Mikrococcus lacticus zusammen dürfte er als aromatisierende Zutat bei der Butterbereitung Verwendung finden können: allein ist er dafür nicht brauchbar. Iogen, Glykogen, Fett ließen sich in den Bakterien mikrochemisch nicht nachweisen, wohl aber Volutin, und zwar sind die älteren Oidien reicher daran, als die jüngeren; die Sporangien enthalten auch verhältnismäßig große Mengen von diesem Reservestoff.

Pseudomonas trifolii ist ein gelbes Pigment bildendes, kleines Stäbchen, das auf seinen Nährböden den Geruch nach getrocknetem Heu erzeugt; die Rk. der Kultur ist alkal., das Destillat mit MgO besitzt einen ammoniakalischen Geruch. Auf Zucker enthaltenden Nährfll. erzeugt die Pseudomonas kein Gas, wohl aber S., sie reduziert Methylenblau, bildet H_2S, läßt Lactose unzers., vergärt Arabinose, Xylose, Dextrose, aber Saccharose und Raffinose schwächer als der Bac. esterificans. Milch gerinnt erst nach 14 Tagen bei 20°, nach 9—10 Tagen bei 37°; die mit Dextrose versetzte Milch war durch die Pseudomonas schon nach 2—3 Tagen zur Koagulation gebracht. Im ersten Falle wird also das Milchcasein durch ein Labenzym zerlegt, während im letzteren Falle die Gewinnung durch die aus der Dextrose gebildeten SS. zustande gebracht wird. Pseudomonas bildet Indol, reduziert stark Nitrat; Milch wird bitter und graugelb, unter Luftabschluß nimmt sie den Geruch nach Melilotus altissimus an. Die Pseudomonaszellen sind frei von Iogen, Fett u. Volutin; einzelne auf Agarkulturen gezüchtete Oidien enthielten Volutin. Der gelbe Farbstoff ist unl. in W. und Ä., dagegen l. in absol. A. und wird durch Kochen mit 10%iger H_2SO_4 entfärbt; bei Zusatz von Kalilauge zur schwefelsauren Lsg. tritt lebhafte Gelbfärbung auf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 50—70. 16/7. 149—61. 13/8. Febr. Kiel. Bakter. Lab. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) PROSKAUER.

H. Weigmann, Th. Gruber u. H. Huss, *Über armenisches Mazun.* Bei Unterss. von Mazun wurde neben Oidium lactis, einigen Hefen, von denen die eine ein esterartiges Aroma bildete, einem stark säuernden Milchsäurebakterium u. Streptococcus lacticus der *Bacillus Mazun* (GRUBER u. HUSS) wiederholt gefunden (Zentral-

blatt f. Bakter. u. Parasitenk. 15. 577; C. 1906. I. 1035). Vff. beschreiben die morphologischen u. biologischen Eigenschaften dieser Stäbchen sowie des von DÜGGELI (l. c.) gefundenen langstäbchenförmigen Milchsäurebakteriums *Bacterium Mazun.* Der Bacillus Mazun bildet Indol, reduziert Nitrat zu Nitrit, entfärbt Methylenblau und erzeugt reichliche Mengen H_2S u. NH_3 in Bouillon. Dieses stark Milchsäure erzeugende Bakterium darf als ein wesentlicher Bestandteil des Mazuns angesehen werden; nicht minder charakteristisch für den Mazun ist der Bacillus Mazun, der Milch peptonisiert u. ihr namentlich beim Älterwerden einen käseartigen Geschmack verleiht. Es gilt dies besonders für den *Than* u. *Tschorathan*, also für den aus Mazun gewonnenen Quark und Käse. Keins der drei wichtigen Lebewesen des Mazuns hat sich bei der Bereitung u. Fortpflanzung des Säureweckers für die Ansäuerung von Rahm zur Bereitung von Sauerrahmbutter als brauchbar erwiesen; man wird also auf das Mazun als Säuerungsmaterial verzichten müssen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 70—87. 16/7. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)
PROSKAUER.

F. Löhnis und **N. K. Pillai**, *Über stickstofffixierende Bakterien. II.* (Vergl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 582; C. 1905. II. 1842). Die Abhandlung beschäftigt sich mit N-fixierenden Bakterien, die aus südindischer Reisfelderde (Malabarküste) isoliert waren. Hierzu wurden Mannit-, Traubenzucker- und Tartrat enthaltende Nährböden benutzt. In der Mannitlsg. fanden sich typische Pneumonieformen, in der Dextroselsg. zwei Radiobakterarten, in der Tartratlsg. ein Pneumonistamm, eine dem Bacterium lipsiense nahestehende Form, sowie eine gasbildende, braungelb wachsende Art, die weinsäurehaltige Substrate dunkel verfärbt, u. für welche die Vff. die Bezeichnung *Bacterium tartaricum* wählten. Zu den neu gefundenen Arten gehören der *Bac. malabarensis n. sp.*, das schon erwähnte Bact. tartaricum n. sp., welches auf Mannit- u. Traubenzuckeragar kräftig Gas bildet. Micrococcus sulfureus u. Bac. malabarensis sind den kräftiger wirksamen N-Assmilanten hinzuzufügen. Dazu gehören auch verschiedene gelbwachsende Kurzstäbchen, wie das *Bact. krakataui.* An Stelle des in der indischen Erde fehlenden Azotobakters treten Formen aus der Pneumoniegruppe auf. (Zentralblatt. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 87—96. 16/7. [April.] Leipzig. Bakt. Lab. Landw. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Franz Schardinger, *Zur Biochemie des Bacillus macerans.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 772; C. 1905. II. 908.) Die Unterss. erstrekten sich auf die Wrkg. des genannten Bacillus auf einige Zwetschenbestandteile und auf die B. von „*Zwetschengeist*". Der Bac. macerans bewirkte bei Zwetschen einen bedeutenden Rückgang an Zucker und Pentosanen, sowie auch an Rohfaser. Das gleiche Resultat wie bei frischen, konnte auch bei gedörrten Zwetschen beobachtet werden. — Mit Hilfe von Bac. macerans vergorene Zwetschen lieferten ein Destillat, in dem sich nur 44,36 Vol.-%, bezw. 37,28 Gew.-% A. befanden, eine Ausbeute, die hinter der durch die gewöhnliche „wilde" Gärung der Zwetschen erzielten zurückblieb. Der Geschmack des bacillären Prod. stand demjenigen des Slivovitz ebenfalls nach. — Der Gehalt des Destillates an Aceton, mittels p-Nitrophenylhydrazin bestimmt, stellte sich bei zwei Verss. zu 9,4, bezw. 8,9 Gew.-%. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 161—63. 13/8. Wien. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Novotný, *Beiträge zur Trinkwasserdesinfektion mit Peroxyden.* Die Wrkg. des H_2O_2 auf im W. vorhandene Keime ist schon mehrfach geprüft worden (u. a.

von KÜSTER, Arch. f. Hyg. **50**. 364; C. **1905**. I. 948; HETSCH, von LEUTHOLD-Gedenkschrift 1906; C. **1906**. I. 1671; MUCH und RÖMER, Berl. klin. Wchschr. **43**. 1004; C. **1906**. II. 1859). Verfasser stellte *vergleichende Versuche mit H_2O_2 und Na_2O_2* nach dieser Richtung hin bei Wasser an, das mit Coli-, Pyocyaneus-, Typhus- u. Cholerakeimen künstlich infiziert war. Das aus Na_2O_2 frei gewordene NaOH wurde durch Citronensäure neutralisiert. Wie auch HETSCH schon betonte, ist die Art des zu desinfizierenden W. (reines oder stark verunreinigtes) bei der Wirkung des H_2O_2 und Na_2O_2 von großem Einfluß; das proportionelle Verhältnis zwischen der Bakterienzahl und Menge des angewandten Desinfektionsmittels spielt eine wichtige Rolle. Die keimtötende Wrkg. des Na_2O_2 im Verhältnis von 1 : 100 war deutlich, bei 1 : 500 nicht mehr unbedingt sicher. H_2O_2 wie Na_2O_2 in Lsgg. von 1 : 500 könnten als sehr gutes Mundwasser gebraucht werden. Als Trinkwasserdesinfiziens ist Na_2O_2 seiner Billigkeit, seiner leichten Aufbewahrung wegen im Verhältnis von 1 : 500 mit Zusatz von Citronensäure allen übrigen vorzuziehen; der etwa vorhandene metallische Nachgeschmack läßt sich durch kleine Zuckermengen ziemlich gut korrigieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 184—92. 13/8. Rokycan [Böhmen.] Bakteriol. Abtlg. d. K. bayer. Operationskursus f. Militärärzte. München.) PROSKAUER.

Y. **Sato**, *Untersuchungen über Schleimbildung in Milch.* Vf. beschreibt die die Schleimbildung in der Milch verursachenden Diplokokken, den *Diplococcus viscosus*, der sich nicht nur in tierischen Fll. (Milch, Bouillon etc.), sondern auch in pflanzlichen Medien entwickelt. Er wächst nicht über 37° und unter 6°, ist streng aerob, bildet kein Gas, weder Indol, noch NH_3 und H_2S. Die Kokken gedeihen nur auf neutralen oder schwach alkal. Nährböden; schwache SS. verhindern schon sein Wachstum. Ohne Kohlehydrate können sie sich zwar gut entwickeln u. die Nährlsgg. schleimig machen; die Gegenwart von Kohlehydraten fördert jedoch die Schleimbildung. Dagegen üben Fette keinen Einfluß auf letztere aus. — N Verbb., namentlich organischer Natur, eignen sich zu ihrer Züchtung besser, als anorganische N-Verbb. Mineralstoffe sind hierfür nicht absolut nötig, aber ohne sie können die Diplokokken sich nicht so stark entwickeln, daß die Nährlsgg. schleimig werden. — Die Ursache der Schleimbildung durch den Diplococcus viscosus beruht nicht auf einer Umwandlung des Zuckers oder der Eiweißkörper oder auf Quellung der Zellmembranen, sondern auf der ungeheuren Anhäufung der schleimigen Mikroorganismen auf geeigneten Nährböden. Wo andere Beobachter bei zuckerhaltigen Nährböden Gasbildung und Verwandlung von Zucker in Schleim gefunden haben, liegt ein anderer Erreger als der in Rede stehende zugrunde. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 27—40. 16/7. [Morioko, Japan.] Hyg. Inst. der Univ. Halle.) PROSKAUER.

L. **Marcas** u. C. **Huyge**, *Konservierung der Milch bis zum Abrahmen.* Um die Säuerung der Milch hintanzuhalten, ist es nötig, 1. die trotz größter Vorsicht stets in die Milch gelangenden Schmutzteilchen durch Filtration durch ein gut wirkendes Filter möglichst wieder zu entfernen, 2. die Milch hiernach abzukühlen und sie auch 3. während des Transportes kühl aufzubewahren. (Revue générale du Lait **5**. 313—18. Gembloux. Staatl. Molkereistat.; Milch-Ztg. **36**. 351—52. 27/7. Ref. J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Gabriel Bertrand und **W. Mutermilch**, *Über die Erscheinung der Färbung des Schwarzbrotes* (vgl. S. 615). Die Färbung des Schwarzbrotes ist das Resultat von 2 verschiedenen diastatischen Prozessen, von denen der erste gewissermaßen die Substanz erzeugt, welche in dem zweiten oxydiert wird. Die wss. Maceration

der Weizenkleie enthält weder Tyrosin, noch eine analoge Substanz, welche durch Tyrosinase gefärbt wird. Diejenige Substanz, welche sich in dem wss. Kleieauszug unter dem Einfluß der Tyrosinase an der Luft färbt, wird zuvor durch eine andere Diastase gebildet. Diese letztere Diastase ist eine Protease, da sie nicht nur die Eiweißstoffe der Kleie und des Klebers, sondern auch das Casein der Kuhmilch unter B. von Tyrosin hydrolysiert. Diese Protease, welcher Vff. den Namen „*Glutenase*" beilegen, ist in alkal. Fl. unwirksam, reagiert dagegen in neutraler, noch besser in saurer Fl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1444—46. [24/6.*].)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

W. Clarence Ebaugh, *Gase und feste Körper: Eine Untersuchung der schädigenden Bestandteile des Schmelzhüttenrauches.* Vf. hat Feldverss. mit Luzernen und Zuckerrüben ausgeführt, um festzustellen, welcher Art der schädigende Einfluß ist, den einerseits die *schweflige S.*, andererseits die festen Bestandteile des *Schmelzhüttenrauches* auf die Vegetation ausüben. Vf. zieht aus den Resultaten dieser Versuchen den Schluß, daß schweflige Säure zwar keineswegs als harmlos angesehen werden kann, und besonders dann nicht, wenn sie auf einem beschränkten Raume bei feuchtem Klima zur Einw. gelangt, daß aber der schädigende Einfluß, den die festen Bestandteile des Schmelzhüttenrauches auf die Vegetation ausüben, bisher bei weitem unterschätzt worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 951 bei 970. Juli. [Jan.] Univ. of Utah.)
ALEXANDER.

W. D. Harkins u. R. E. Swain, *Mitteilungen über Schmelzhüttenrauch.* 1. Mitteilung. *Die Bestimmung von Arsen und anderer fester Bestandteile des Schmelzhüttenrauches, nebst einer Untersuchung des Einflusses hoher Schornsteine und großer Kondensationskammern.* Die Best. der Bestandteile des Schmelzhüttenrauches ist nach zweierlei Richtung hin von Wichtigkeit. Die Konstituenten des Schmelzhüttenrauches besitzen zum Teil einen bedeutenden Handelswert, und eine große Anzahl derselben ist in wechselndem Grade gefährlich für das Tier- und Pflanzenleben. Zur der ersteren Klasse von Körpern gehören SO_2, H_2SO_4, Cu, Pb, Zn, As, Sb und einige andere Substanzen. Da die gleichen Substanzen mehr oder weniger auch zu der zweiten Klasse von Körpern gehören, schließt eine Lösung des Problems der Erhaltung der ökonomischen Werte gleichzeitig auch die Lösung des Problems einer Beseitigung der schädigenden Wirkungen des Schmelzhüttenrauches ein. Von diesen Gesichtspunkten aus gedenken Vff. in einer Reihe von Artikeln die *Chemie des Schmelzhüttenrauches* zu erörtern. In der vorliegenden ersten Abhandlung wird über Verss. zur *Best. der Arsenmenge* berichtet, die von der größten Schmelzhütte der Welt ausgestoßen wird. Vff. beschreiben eingehend die zur Best. der Geschwindigkeit der Rauchabgabe und zur Probenahme benutzten App. Die Verss., über die Näheres aus dem Original zu ersehen ist, führten zu dem Resultate, daß durch den Rauch der betreffenden Schmelzhütte täglich weggeführt werden: As_2O_3 59270, Sb_2O_3 4320, Cu 4340, Pb 4775, Zn 6090, Oxyde von Fe und Al 17840, Bi 880, Mn 180, SiO_2 10260, SO_3 447600 und SO_2 4636000 englische Pfund.

Ferner haben die von den Vff. ausgeführten Unterss. gezeigt, daß die Anlage großer Kondensationskammern die Abscheidung von Cu aus dem Rauche zwar sehr begünstigt, daß aber trotzdem noch eine beträchtliche Menge entweicht. Die Menge des entweichenden Arsens blieb auch nach beträchtlicher Vergrößerung der Kondensationsanlage sehr bedeutend. Die Anlage sehr hoher Schornsteine halten Vff. nicht unbedingt für angebracht, da mit der Höhe der Schornsteine das der Rauch-

beschädigung ausgesetzte Gebiet event. sehr vergrößert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 970—98. Juli. [22/4.] Univ. of Montana and Stanford Univ.) ALEXANDER.

J. K. Haywood, *Schädigung der Vegetation und des Tierlebens durch Schmelzhüttenrauch.* Schädigungen der Vegetation und des Tierlebens in der Nähe von Schmelzwerken, die Kupfersulfiderze verarbeiten, können durch dreierlei Ursachen veranlaßt werden, erstens durch den SO_2-Gehalt des Rauches, zweitens durch dessen As_2O_3-Gehalt und drittens durch den Cu-Gehalt der Abwässer von der Wasserkonzentration. Vf. berichtet über Unterss. zur Ermittlung des Umfanges der Schädigungen, die durch die Schmelzwerke in der Nähe von Redding (Kalifornien), in der Nähe von Ducktown (Tennessee) u. in der Nähe von Anaconda (Montana) hervorgerufen werden. Aus den Ergebnissen dieser Unterss. zieht Vf. die folgenden Schlüsse:

Unterss. in der Nähe von Redding. 1. SO_2 schädigt, auch wenn es nur in sehr geringen Mengen zugegen ist, die Vegetation. — 2. Eine solche Schädigung wird von selbst durch das Ansteigen des SO_2-Gehaltes der Blätter angezeigt. — 3. Die Vegetation ist wenigstens $3^1/_2$ (engl.) Meilen nördlich, 9 Meilen südlich, $2^1/_4$ Meilen östlich und 5—6 Meilen westlich vom Werke stark geschädigt, weniger starke Schädigungen treten noch weit über diese Grenzen hinaus auf.

Unterss. in der Nähe von Ducktown. 1. Nach den Ergebnissen der chemischen Analyse wird die Vegetation geschädigt mindestens $10^1/_2$—11 Meilen nördlich von Ducktown, 8 Meilen südlich, 5—$5^1/_2$ Meilen östlich und $8^1/_2$ Meilen westlich. — 2. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das geschädigte Gebiet größer ist, als den Angaben unter 1. entspricht. Doch sind die Unterschiede im SO_2-Gehalte bei den geschädigten und den ungeschädigten Bäumen so gering, daß sie innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen.

Die Unterss. in der Nähe von Anaconda sind noch nicht beendet. Aus den bisher erhaltenen Resultaten ergibt sich folgendes: 1. Die Vegetation ist wenigstens bis in eine Entfernung von 7—8 Meilen südlich und 13—15 Meilen westlich vom Werk stark geschädigt. — 2. Wachholder scheint sehr widerstandsfähig gegen den Rauch der Schmelzhütten zu sein und in nächster Nähe des Werkes gedeihen zu können; die Rotföhre dagegen ist sehr empfindlich und wird noch in einer Entfernung von 13—15 Meilen vom Werke schwer geschädigt. Zwischen beiden steht die Lodge Pole-Fichte, die bis in eine Entfernung von 10 Meilen vom Werke geschädigt wird. — 3. Durch das Werk werden große Mengen von Arsenik verbreitet, der im geernteten Futter in genügender Menge enthalten sein kann, um das Vieh zu vergiften. — 4. Das aus der Reduktionsanlage in den Deer Lodge River abgeleitete Abwasser, macht dessen Wasser für die Verwendung als Irrigationswasser ungeeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 998—1009. Juli. Bureau of Chem. MISCELLANEOUS Lab.) ALEXANDER.

Müntz und Lainé, *Untersuchungen über die intensive Nitrifikation und die Einrichtung von Nitraterzeugern mit hoher Ausbeute.* Eine eingehende Darlegung der von den Vff. ausgeführten ausgedehnten Unterss, über deren Hauptergebnisse bereits berichtet wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 861; **142**. 430 u. 1239; C. **1906**. I. 153 u. 1042; II. 271; vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 466; C. **1907**. I. 1158), und eine Beschreibung der Maßnahmen, die für die Einrichtung und den ununterbrochenen Betrieb der Rieselapparate zur Erzeugung von Nitrat-N (*Calciumnitrat*) zweckmäßig erscheinen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **11**. 439—574. August.) MACH.

Raoul Roche, *Studie über den Sabak von Oberägypten.* Der Sabak, das

Residuum der alten arabischen Wohnstätten, unter denen sich die menschlichen und tierischen Abgänge langsam ansammelten, wird in Ägypten als willkommener Ersatz für Stalldünger angewendet, wird aber meistens in unrationeller Weise als Kopfdünger gegeben. Abgesehen von seiner die Nitrifikationsvorgänge stark fördernden Wrkg. ist sein Düngewert recht beträchtlich; er enthielt im Mittel von 40 Proben 1,06 % (0,8—1,98 %) K_2O, 0,65 % (0,57—0,74 %) P_2O_5, 0,44 % (0,31—0,95 %) Gesamt-N und 0,18 % (0 - 0,33 %) Nitrat-N. Die Zus. eines aus 4000 Tonnen gezogenen Durchschnittsmusters von der D. 2,27 (scheinbare D. 1,26) war folgende: 3,70 % W., 4,10 % kalkige Substanz, 82,5 % Sand, 3,20 % Ton und 3,25 % Humus (nach SCHLOESING). In HNO_3 waren l. 2,93 % CaO, 1,75 % MgO, 4,88 % Fe_2O_3, 2,70 % Al_2O_3, 0,60 % SO_3, 0,75 % MnO, 0,35 % Cl. An Nährstoffen waren vorhanden 1,16 % K_2O, 0,79 % P_2O_5, 0,60 % Gesamt-N, davon 0,034 % NH_3-N und 0,180 % Nitrat-N. Die D. des wss. Extraktes (200 g Sabak auf 200 g W.) kann nach Vf. als Kriterium für den Nährstoffreichtum dienen. Die vorhandenen l. Chloride und Sulfate dürften nur bei übermäßig starker Anwendung zu schädigenden Wrkgg. führen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1533—37. Mai.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fersmann, *Über Stolpenit aus der Rhön.* Bei Station Nordheim werden Klüfte zwischen Basaltsäulen durch ein rosafarbenes, mildes Mineral ausgefüllt, das nach seiner Zus. zur Montmorillonitgruppe gehört, dem aber ein unbekanntes Mg-Silicat beigemengt ist. Am nächsten steht es physikalisch, chemisch und genetisch dem Stolpenit, enthält aber statt Ca, wie eben erwähnt, Mg.

H_2O (unter 110°)	H_2O (über 110°)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Summe
16,81	8,94	48,54	19,38	0,20	1,07	5,29	Sp.	100,23

(Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] **1907**. 168—69. 1/4. Moskau.) ETZOLD.

G. Cesàro, *Beiträge zur Kenntnis der Mineralien.* Wesentlich krystallographische Details über Diaspor, Quarz, Parisit, Phosgenit, Augit, Cölestin, Baryt, Sphen, Thomsonit und Anatas. Am *Diaspor* wurde ausgesprochener Dichroismus (dunkelviolett—weißgelb) entdeckt, ebenso am *Baryt* (fast farblos—dunkelgelb). Der *Parisit* scheint rhomboedrisch (1 : 1,47442) zu sein. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 313—38.) HAZARD.

G. Cesàro, *Zwölfseitige Prismen am Calcit von Tharandt (Sachsen).* Zwei wesentlich vom Grundrhomboeder begrenzte Krystalle weisen in der Vertikalzone Flächen eines zwölfseitigen Prismas auf, deren Winkel Vf. mißt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1907**. 404—11. [7/5.*].) HAZARD.

Felix Cornu, *Tschermigit von Schellenken bei Dux in Böhmen.* Durchsichtige, parallelfaserige, vollkommen isotrope Platten in miocänen Kohlenletten mit D^{18}. 1,636. Aus der Lsg. erhält man schöne, gleichfalls nicht anomale Oktaeder. Tschermigit von Tschermig zeigt, aus der Lsg. auskrystallisiert, die nämlichen Flächen wie das Duxer Vorkommnis. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 467—68. 1/8. Leoben.) HAZARD.

Felix Cornu, *Pleochroismus an thermalem Baryt von Teplitz.* Honiggelbe bis dunkelbraune Krystalle ließen den Pleochroismus in 0,5 mm dicken Lamellen deutlich erkennen (hellgelb oder gelbbraun gegenüber schwach bräunlich oder farblos),

Schema $\alpha > \beta \geqq \gamma$. — Graublaue, ins Grünliche spielende Krystalle aus Porphyrbreccie verhielten sich, wie die Unters. 3 mm dicker Lamellen zeigte, gerade umgekehrt, Schema γ (himmelblau) $\geqq \beta > \alpha$ (meergrün). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 468—69. 1/8. Leoben.) HAZARD.

Otto Hauser, *Über ein neues Yttria-Niob-Mineral.* Das Mineral ist ein *Niobat des Yttriums.* Seine Analyse ergab:

Nb_2O_5	TiO_2	Y_2O_3	$La(Ce, Di)_2O_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3
38,52	6,48	36,99	4,01	0,98	2,34
45,23		41,19		0,80	2,51

CaO	PbO	SnO_2, ThO_2	Glühverlust	Summe
1,93	0,26	Spuren	8,76	100,27
1,80	0,19	Spuren	8,40	100,12.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3118—19. 20/7. Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.) BLOCH.

F. Cornu, *Untersuchung eines goldführenden Sandes von Marburg an der Drau.* Das in Begleitung von Quarz, Muskovit, hellrosenrotem Granat, Magnet- u. Titaneisen, Rutil, Zirkon und Turmalin sehr spärlich auftretende *Gold* bildet meist Flitterchen, selten Körnchen, die teils rot-, teils hellgelb gefärbt sind. Bezüglich der Herkunft wird an den Zentralgneis der Alpen oder an vollkommen zu Schlamm verarbeitete Hornblendegesteine gedacht. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 389—91. 10/8. Leoben.) ETZOLD.

A. Sachs, *Über ein neues Tschermigitvorkommen von Brüx in Böhmen nebst Bemerkungen über die optischen Verhältnisse der Alaune.* Der Alaun tritt im Braunkohlenflötz nicht weit vom Liegenden auf, rührt jedenfalls vom Pyrit her, wird begleitet und enthält Einschlüsse von Gips, Halotrichit und Schwefel. Vf. fand an dem Tschermigit Würfel (neu!) und Oktaeder. Die Zus. (siehe unten) ist die eines nahezu reinen Ammoniakalauns, die optische Unters. ließ keinerlei Doppelbrechung erkennen, was bis jetzt an natürlichen Alaunen noch nicht fesgestellt werden konnte (vgl. BRAUNS, N. Jahrb. f. Mineral. **1883**. II. 102).

SO_3	Al_2O_3	NH_3	H_2O	$(K, Na)_2O$	Fe_2O_3	$C + SiO_2$
35,140	11,390	3,670	49,540	0,170	0,007	0,083.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1907**. 465—67. 1/8. Breslau.) HAZARD.

H. Pleyer u. B. Wagner, *Über einige merkwürdige Quellenfunde im Inneren eines Bergwerkes.* Im Waldenburger Steinkohlengebiet in Oberschlesien wurden austretende WW. beobachtet, welche 1 bis fast 4 g H_2SO_4 im Liter (davon 0,5 bis fast 1 g im freien Zustande) enthielten. Im Mayrauschacht brachen nach dem Durchschießen einer 0,3 m mächtigen Schwerspatader (99,6 $BaSO_4$) mit 0,1—0,15 m starker Bleiglanzbedeckung pro Minute 0,2 cbm W. ein, die so reich an H_2S waren, daß die Grubenluft davon in 1 cbm 0,0809 g enthielt. Das 18° warme W. war anfänglich vollständig klar u. enthielt neben anderem im Liter 0,1854 g BaS u. 0,0017 H_2S. Später verschwand das H_2S bis auf Spuren, auch Sulfid konnte nicht mehr nachgewiesen werden, überhaupt wurden die gelösten Stoffe geringer. CO_2 fehlte vollständig. Zur Erklärung des Vorhandenseins von Sulfid und H_2S wird auf die Reduktion der Sulfate, zu dem der freien Schwefelsäure auf die Oxydation des Pyrits hingewiesen. (Chem.-Ztg. **31**. 712—14. 17/7. Gottesberg Salzbrunn.) ETZOLD.

R. J. Strutt, *Über den Ursprung der Gase in Mineralwässern.* Durch die Unterss. der letzten Jahre ist es nachgewiesen, daß alle Mineralwässer Gase enthalten, und zwar im wesentlichen Stickstoff, vermischt mit Helium, Argon und Neon. Außerdem findet sich Radiumemanation und Radium. Es erschien daher von Interesse, die Mengen dieser Gase mit denen zu vergleichen, die von den ebenfalls stets Ra enthaltenden Gesteinen abgegeben werden. Das gepulverte Mineral wurde in einem Eisenrohr unter ständigem Auspumpen erhitzt, die austretenden Gase wie üblich getrennt und ihr Volumen in Capillarröhren nach Absorption des Sauerstoffs gemessen. So wurden z. B. in 850 g Granit 11 ccm N, 0,14 ccm A, 0,04 ccm He und Spuren von Neon gefunden. Mit einer einzigen Ausnahme wurden in allen analysierten Steinen Helium und Argon gleichzeitig nachgewiesen, nur ein Bimsstein von den Liparischen Inseln enthielt Argon und Neon und kein Helium. Das Verhältnis von He und Ra ist annähernd dasselbe wie in den stark aktiven Mineralien, das Auftreten von He ist also vermutlich durch die Umwandlung von Ra zu erklären. Dagegen läßt sich noch keine Theorie über das Entstehen des Argons und Neons angeben. (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 436—39. 2/8. [20/6.*].) SACKUR.

Analytische Chemie.

James A. Evans, *Ein transportables Photometer.* Vf. beschreibt ein (im Original abgebildetes) fahrbares *Photometer* zur Messung der Lichtstärke von Straßenlaternen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1009—11. Erie Pa.) ALEXANDER.

Alexander Bernstein, *Ein Milchcolorimeter.* Der zur *Best. des Fettgehaltes von Magermilch* dienende App. besteht aus zwei in einen Porzellanuntersatz eingekitteten Glasröhren von gleichem inneren Durchmesser. Beide sind mit Hartgummistöpseln versehen, welche in der Mitte einen blauen Glasstab tragen. Der eine Zylinder wird mit 4 ccm der Magermilch und 10 ccm 40%ig Essigsäure beschickt, der andere enthält eine unveränderliche Vergleichslsg., die das gleiche Aussehen hat, wie ein ebenso hergestelltes Gemisch von 0,15% Fett enthaltender Magermilch mit Essigsäure. Die Lsgg. erhalten durch die reflektierende Wrkg. des blauen Glasstabes eine charakteristische Farbentönung. Zur Feststellung anderer Fettgehalte ist eine Farbentafel für Vergleiche beigegeben. (Chem.-Ztg. **31**. 727. 20/7. Berlin.) BLOCH.

Horace T. Brown, *Über eine neue Methode der Diastasebestimmung unter sterilen Bedingungen.* Zur Dialyse leicht fäulnisfähiger Eiweißstoffe von relativ hohem Mol.-Gew. und langsamer Diffusion eignet sich folgender App.: Der eigentliche Dialysator besteht aus einer langen flachen Messingzelle, die durch ein Pergamentpapier in 2 Abteilungen zerlegt ist. Durch die gerippte Beschaffenheit des Zellinnern u. die dadurch veranlaßten zickzackförmigen Windungen der trennenden Pergamentwand wird die dialysierende Oberfläche vergrößert und damit die Wrkg. erheblich gesteigert. Die Zelle ist aus 2 Rahmen zusammengesetzt, deren Ränder geschliffen sind, so daß sie genau aufeinander passen; dazwischen wird das Pergamentpapier gesetzt und die Rahmen mit Schrauben aufeinandergepreßt. Um jede Undichtigkeit auszuschließen, werden außerdem die Ränder mit einer Lösung von Kautschuk in Bzl. überzogen. Beim Arbeiten mit dem App. fließt die Lsg. durch das obere Fach von links nach rechts und W. durch das untere im umgekehrten Sinne. Die Lsg. wird mit Hilfe einer Saugpumpe und eines genau beschriebenen und abgebildeten Systems von Flaschen in ständiger regelmäßiger Bewegung er-

halten. Sie passiert ferner ein Schlangenrohr, das sich in einem mit W. gefüllten Kupfergefäß befindet. Dadurch, daß man dieses von Zeit zu Zeit zum Sieden erhitzt, läßt sich die Lsg. beliebig lang steril erhalten. Das Dialysat wird aufgefangen, wenn eine genügende Menge angesammelt ist, in einen Rundkolben übergeführt und im Vakuum eingedampft. Ehe die Dialyse beginnt, muß der Dialysator mit W. angefüllt werden, weil sich sonst Luftblasen an dem Papier festsetzen und die Leistungsfähigkeit vermindern. Da das ganze System in sich geschlossen ist, kann im beliebigen Gasstrome gearbeitet werden. (Transact. Guinness Research. Lab. **1906**. I. Teil 2. 300; Ztschr. f. Spiritusindustrie **30**. 355—56. 15/8.)
MEISENEIMER.

Bohuslav Brauner und **Bohumil Kuzma**, *Über die Trennung des Tellurs von den Schwermetallen und über die Bildung der Kupfersäure.* Die auf der Reduktion und Fällung des Te durch schweflige S. beruhende Trennungsmethode von den Schwermetallen liefert kein scharfes Resultat, da mit dem Te größere oder kleinere Mengen dieser Metalle mitgefällt werden (BRAUNER, Journ. Chem. Soc. London **1895**. 549). Dies trifft ganz besonders für das dem Te an W. fast gleiche Cu zu. Auch durch Schmelzen mit Schwefel und Soda lassen sich die beiden Metalle nicht trennen (BRAUNER, Monatshefte f. Chemie **10**. 411). Die Vff. oxydieren nun das Te zu Tellursäure mittels *Ammoniumpersulfat*, fällen das Schwermetall durch H_2S u. reduzieren die Tellursäure zu Te. Zur Ausführung der Trennung wird das mit einem Schwermetall verunreinigte Te in HNO_3 gel., die Lsg. eingedampft, der Rückstand in KOH (1 : 5) gelöst, auf dem Wasserbade im Erlenmeyerkolben durch 4—6 g Ammoniumpersulfat oxydiert, der Überschuß des letzteren durch Aufkochen nach Zusatz von H_2SO_4 zerstört, die k. Lsg. mit 100 ccm H_2S-Wasser versetzt u. der H_2S durch einen raschen CO_2-Strom verdrängt. Das Schwermetallsulfid wird abfiltriert und in wägbare Form übergeführt und im Filtrat die Tellursäure durch HCl und nachfolgende Fällung mit schwefliger S. in einer Druckflasche zu Te reduziert.

Mittels des neuen Trennungsverf. wurden auch die sehr kleinen Mengen von Schwermetallen, so von Sb, Bi, Cu bestimmt, die in den nach der alten Schwefligsäuremethode erhaltenen Te-Ndd. mitgefällt werden. Bei der Behandlung einer solchen, Te und Cu enthaltenden Lsg. mit Ammoniumpersulfat entstand *Kupfersäure;* denn die Lsg. färbte sich intensiv rubinrot. Ein weiterer Zusatz von Persulfat zerstört die Kupfersäure wieder, die das Cu nur bei Ggw. von Te bildet (vgl. MOSER, S. 674). Verss., diese Verb. aus der Lsg. zu isolieren, gelangen bisher nur auf dem Wege der Hydrolyse. KUZMA erhielt dabei dunkelrote bis violette, feinkörnig krystallinische Ndd., die sich sehr leicht unter Entw. von Ozongeruch zersetzten. In Übereinstimmung mit MÜLLER und SPITZER (Ztschr. f. Elekrochem. **13**. 133; C. **1907**. I. 1486) wurde gefunden, daß in alkal. Lsg. das Cu als Anode mit 3 Ladungen, als das sehr unbeständige $Cu^{\cdots}$-Ion in Lsg. geht. — Die neue Methode läßt sich zur Darst. reiner Tellurpräparate verwenden; auch kann man auf dieselbe Weise *Selen* von jeder Spur von Hg, As und Te quantitativ trennen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3362—71. 20/7. [7/7.*] Prag.) BLOCH.

C. Marie und **A. Lucas**, *Über die Bestimmung der phosphorigen Säure.* (Vgl. AMAT, C. r. d. l'Acad. des sciences **111**. 676; C. **91**. I. 13.) Die Oxydation der phosphorigen S. durch $KMnO_4$ geht in alkal. Lsg. weit rascher vor sich, als in saurer. Man verfährt wie folgt: In einen Kolben bringt man pro 100 ccm Gesamtfl. einen Überschuß von 3 g zuvor ausgeglühter K_2CO_3 und ein bekanntes Volumen $^1/_{25}$-n. $KMnO_4$-Lsg, z. B. 50 ccm, erhitzt das Gemisch auf 80°, trägt die zu analysierende Phosphorigsäure-, bezw. Phosphitlsg. (0,2—0,3 g S. oder Salz) ein, läßt 15 Minuten bei 80° stehen, läßt vorsichtig 50 ccm einer 5 ‰ig., 10 % überschüssige

H_2SO_4 enthaltenden Lsg. von MOHRschem Salz zufließen und titriert nach eingetretener Lsg. den Überschuß an Ferrosalz mittels $KMnO_4$ zurück. Das Verhältnis der beiden Lsgg. von MOHRschem Salz und $KMnO_4$ ermittelt man durch einen blinden Vers. Den Titer der $KMnO_4$-Lsg. stellt man am besten durch Calciumformiat in Ggw. von K_2CO_3 bei Wasserbadtemperatur im Sinne folgender Gleichung ein:

$$4KMnO_4 + 3Ca(HCO_2)_2 = 4MnO_2 + 3CaCO_3 + K_2CO_3 + 2KHCO_3 + 2H_2O.$$

Das Calciumformiat des Handels wird für den genannten Zweck nochmals durch A. gefällt und dann bis zum konstanten Gewicht getrocknet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 60—62. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

S. **Kohn**, *Zur Analyse des Kieselfluornatriums.* Die von SCHUCHT u. MÖLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3693; C. **1907**. I. 66) angegebene Methode zur Best. von H_2SiF_6 eignet sich nicht zum Nachweis von Kieselfluornatrium, wird aber dazu anwendbar, wenn man folgendermaßen verfährt: 5 g Na_2SiF_6 werden in einem l-Kolben auf dem Wasserbade gel., nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden in einer Porzellanschale mit der Hauptmenge der zur Titration nötigen Lauge zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Alizarinlösung als Indicator versetzt, so viel von einer neutralen $CaCl_2$-Lsg. hinzugefügt, bis die Fl. hellgelb ist, u. in der Siedehitze zu Ende titriert. Man muß den $CaCl_2$-Überschuß u. die Menge des Farbstoffs richtig bemessen, weil sonst der aus CaF_2 und $Si(OH)_4$ bestehende Nd. den Farbstoff völlig an sich reißt, und man dann nur bei lebhaftem Kochen der Fl. einen scharfen Farbenumschlag von Hellgelb in Violett bekommt. Phenolphthalein u. Methylorange sind nicht verwendbar, Lackmus zeigt keinen deutlichen Umschlag. (Chem.-Ztg. **31**. 794. 10/8. Kasnau.) ROTH-Cöthen.

L. F. **Hawley**, *Mitteilungen über die Chemie des Thalliums. II.* Eine neue Methode zur gravimetrischen Best. des Thalliums. Nach der folgenden auf der Darst. von *Thalliumsulfostannat*, Tl_4SnS_4 (vgl. HAWLEY, Journ. of Physical Chem. **10**. 654; C. **1907**. I. 1754) beruhenden Methode kann Thallium leicht und sehr genau gravimetrisch bestimmt werden. Tl kann sowohl als Thallo-, als auch als Thalliverb. zugegen sein, da das Fällungsmittel zugleich als Reduktionsmittel wirkt. Als Reagenzien sind erforderlich: eine Lsg. von primärem Natriumsulfid (ca. 150 g im l) und eine nur einen geringen Überschuß von Na_2S enthaltende Natriumsulfostannatlsg. Die letztere braucht nicht frei von Na-Salzen zu sein und wird leicht in der Weise dargestellt, daß man eine $SnCl_4$-Lsg. mit Na_2S-Lsg. versetzt, bis der zuerst entstandene Nd. sich gerade gelöst hat. Bei der Darst. des reinen Thalliumsulfostannats wird folgendermaßen verfahren: Die h. u. sehr schwach saure Lsg. des Thalliumsalzes versetzt man mit etwas mehr Natriumsulfostannatlsg. als notwendig ist, um alles vorhandene Tl in Tl_4SnS_4 überzuführen. Der Nd. besteht aus Tl_4SnS_4 und der festen Lösung mit SnS (vgl. HAWLEY, l. c.). Man setzt nun tropfenweise unter beständigem Rühren Na_2S-Lsg. hinzu, bis die Lsg. vollkommen neutralisiert ist, und dann auf einmal noch 25 ccm. Dann kocht man 5 Minuten lang gelinde, wobei gerührt werden muß, damit kein Stoßen erfolgt. Überschüssiges SnS geht dabei in Lsg. Gleichzeitig könnte auch eine geringe Zers. des Tl_4SnS_4 in TlS u. l. Stannisulfid eintreten. Wird aber die Lsg. mit W. verd. und 2—3 Stunden stehen gelassen, so wird das Stannisulfid wieder aufgenommen, und der Nd. besteht dann aus reinem Tl_4SnS_4, das in einem GOOCHschen Tiegel gesammelt, mit W. gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen wird.

Thallosulfid u. Arsentrisulfid. Werden Gemische von Thallosalzen und Arseniten in alkal. oder saurer Lsg. mit H_2S behandelt, so entsteht nach GUNNING (Chem. News **17**. 138) eine Verb. $TlAsS_2$. Eine so zusammengesetzte Verb. kann

nach den Unterss. des Vfs. unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Prüft man die aus saurer oder alkal. Lsg. erhaltenen Ndd. u. Mkr., so erweisen sie sich für alle Zuss. zwischen reinem As_2S_5 u. 62 Mol.-Proz. As_2S_3 als homogen. Die Farbe varriiert je nach dem Gehalte an Tl_2S zwischen Hellgelb und Hellrot. Von 62 Mol.-Proz. bis zu reinem Tl_2S erscheint als zweite Phase schwarzes Tl_2S. Tl_2S u. As_2S_3 bilden demnach eine begrenzte Reihe fester Lsgg., die bei einem Gehalte von 62 Mol.-Proz. As_2S_3 ihr Ende findet. Aus den Ndd. lösen SS. mehr oder weniger Tl_2S, Lsgg. von Alkalisulfiden mehr oder weniger As_2S_3 heraus.

Thallosulfid u. Arsenpentasulfid. Werden Gemische von Thalliumsalzen und Salzen von As^V mit Alkalisulfiden gefällt, so sind in den Ndd., deren Zus. zwischen reinem As_2S_5 u. der Formel: $3Tl_2S \cdot As_2S_5$ schwankt, zwei Phasen unterscheidbar, das hellgelbe As_2S_5 und eine krystallinische orangerote Phase. Bei der Zus. $3Tl_2S \cdot As_2S_5$ ist nur die orangefarbige Phase und dann weiter bis zu reinem Tl_2S als zweite Phase schwarzes Tl_2S zugegen. Tl_2S und As_2S_5 vereinigen sich demnach zu einer Verb. Tl_3AsS_4, bilden aber keine festen Lsgg. miteinander. Dieselben Substanzen entstehen, wenn Thallium- und As^V-Salze in saurer Lsg. mit H_2S gefällt werden. Doch ist es dann schwierig, die Reduktion des As und die B. der festen Lsg. $xTl_2S \cdot yAs_2S_3$ zu vermeiden. Die festen Lösungen $xTl_2S \cdot yAs_2S_3$ können durch Natriumpolysulfid in *Thalliumsulfarsenat*, Tl_3AsS_4, umgewandelt werden. Dieses wird durch W. nicht zers. und ist an der Luft vollkommen beständig. F. ca. 250° unter geringer Zers. Beim Kochen mit konz. Na_2S-Lsg. wird es teilweise zers., verd. SS. zers. unter H_2S-Entw. Thalliumsulfarsenat kann analog wie das Sulfostannat zur gravimetrischen Best. des Tl benutzt werden.

Mit Antimontri- u. -pentasulfid bildet Thallosulfid feste Lsgg., die der festen Lsg. $xTl_2S \cdot yAs_2S_3$ ähnlich sind. Die festen Lsgg. mit Sb_2S_3 u. mit Sb_2S_5 lassen sich durch das Aussehen nicht unterscheiden. Die Färbung variiert, je nach dem Tl_2S-Gehalte, von Schwarz bis Orangerot. Bei nicht zu hohem Tl_2S-Gehalte sind die festen Lsgg. an der Luft beständig. Die meisten der festen Lsgg. von mittlerer Zus. sintern beim Erhitzen auf 100° u. werden schwarz u. glasig.

Thallosulfid u. Stannosulfid bilden zusammen eine vollkommene Reihe fester Lsgg. von reinem Tl_2S bis zu reinem SnS. Verd. SS. extrahieren einen Teil des Tl_2S und hinterlassen an SnS reichere, gegen SS. widerstandsfähigere feste Lsgg. Alkalimonosulfide beeinflussen diese festen Lsgg. nicht, Alkalipolysulfide dagegen wandeln sie in Thalliumsulfostannat um.

Thallosulfid u. Schwefel. CARSTANJEN (Journ. f. prakt. Ch. [1] **102.** 76) hat aus Tl u. S die beiden Verbb. Tl_2S u. Tl_2S_3 erhalten, die er für chemische Individuen hält, u. außerdem eine Reihe von homogenen krystallinischen Zwischenprodd., die in der Literatur teilweise auch als chemische Individuen beschrieben worden sind.

Eine schwefelreichere Verb. (Tl_2S_5) ist von HOFMANN u. HÖCHTLEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 3090; C. **1904.** I. 635) beschrieben worden. Nach den Unterss. des Vfs. kann eine vom reinen Tl_2S bis zum reinen S reichende Reihe fester Lsgg. erhalten werden. Behandelt man Tl_2S mit Na_2S-Lsgg., in denen wechselnde Mengen S gelöst, u. die mit H_2S gesättigt worden sind, so erhält man feste Lsgg., deren Tl-Gehalt zwischen 90,49% Tl (reines Tl_2S) u. 70% Tl schwankt. Andererseits können durch Fällung saurer Lsg. irgend eines Tl-Salzes mit wenig überschüssiger Natriumpolysulfidlsg. feste Lsgg. erhalten werden, deren S-Gehalt je nach der Menge des vorhandenen Tl-Salzes u. dem S-Gehalt der Natriumpolysulfidlsg. zwischen 25 und 100% S schwankt. Zwischen 90,49 und ca. 81% Tl-Gehalt ist der Nd. vollkommen homogen. Es existieren in diesem Gebiet eine Reihe von festen Lsgg. (α-feste Lsgg.) von Tl_2S (90,49% Tl) und Tl_2S_5 (80,93% Tl). Von

81—76% sind zwei feste Phasen u. Mk. gut unterscheidbar. Die eine ist amorph, braun und opak, die andere ist krystallinisch, rot und durchscheinend. Von 76% Tl ab existiert nur die Reihe der krystallinischen festen Lsgg., die β-festen Lsgg. Die Krystalle der β-festen Lsgg. sind meist gut ausgebildet und scheinbar orthorhombisch. Sie sind im trockenen Zustande an der Luft beständig u. gegen verd. SS. bedeutend widerstandsfähiger, als die α-festen Lsgg., doch wird ihnen durch Alkalien oder durch mit S oder H_2S nicht genügend gesättigte Alkalisulfidlsgg. S entzogen. Mit dem S-Gehalte steigt die Widerstandsfähigkeit gegen SS. Die einzige S., durch die Tl vollkommen entfernt werden kann, ist rauchende HNO_3. Zu den β-festen Lsgg. gehört auch die von HOFMANN u. HÖCHTLEN (l. c.) beschriebene Verb. Die Konstanz ihrer Zus. ist auf die Konstanz des S-Gehaltes der verwendeten Ammoniumpolysulfidlsgg. zurückzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1011 bis 1019. Juli. [April.] CORNELL Univ.) ALEXANDER.

K. Arndt u. K. Willner, *Anodische Störungen bei der Salzschmelzflußelektrolyse.* Bei der *Elektrolyse von $BaCl_2$* in einem Porzellantiegel oder mit Schamotte gefüttertem Eisentiegel, mit einem Eisendraht als Kathode, einem Kohlenstab als Anode stieg der Badwiderstand nach kurzer Zeit plötzlich stark an, so daß eine Spannung von 40—60 Volt notwendig war, um geringe Strommengen durchzubringen. Die Kohle umkleidete sich dabei mit einem bläulichen Lichtkranz, u. die Cl_2-Entw. setzte aus, die Elektrolyse mußte unterbrochen werden. Dieselbe Erscheinung wiederholte sich beim *$SrCl_2$*, nicht bei $CaCl_2$. Bei näherer Unters. fanden die Vf. geringe Mengen Kieselsäure in der die Anode umgebenden Salzkruste. Da die Salze davon frei waren, so mußte die Kieselsäure aus dem Porzellan oder der Schamotte der Tiegel stammen. Als die Vff. daher einen einfachen Trog ohne Schamottefütterung benutzten, nach Beginn der Elektrolyse die Anode gegen eine frische Kohle austauschten, konnten sie $SrCl_2$ bei 32 Volt 35 Amp. stundenlang ohne Störung elektrolysieren. Die anodische Abscheidung der Kieselsäure ist also die wahre Ursache der Störung. Da $CaCl_2$ ca. 4%, $SrCl_2$ viel weniger SiO_2 löst, erklärt sich auch, warum bei jenem Salze die gleiche Störung nicht beobachtet wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3025—29. 6/7. [24/6.] Charlottenburg. Elektroch. Lab. d. Hochsch.) MEUSSER.

W. Appelius u. R. Schall, *Über ein Verfahren zur Basicitätsbestimmung in Chrombrühen und Chromextrakten.* Zur Ausführung dieses Verf., über dessen Grundlagen bereits berichtet wurde (Collegium **1907**. 106; C. **1907**. I. 1354), dient ein Glaskölbchen als Zersetzungsgefäß, in das mittels eines dreifach durchlochten Gummistopfens eine bis nahe auf den Boden reichende, der Luftzuführung dienende Glasröhre, ein Hahntrichter und ein Rückflußkühler einmünden. Dieser steht in Verbindung mit 2 $CaCl_2$-Röhren, an die sich ein zur Absorption der CO_2 dienendes U-förmiges Natronkalkrohr anschließt. In dem Kölbchen werden zunächst 1—1,5 g chemisch reines $CaCO_3$ mit etwa 40 ccm W. zum Sieden erhitzt und gleichzeitig ein Strom CO_2-freier Luft mittels eines Aspirators durch das Kölbchen und die beiden $CaCl_2$-Röhren etwa 10 Minuten lang hindurchgesaugt. Dann wird der Luftstrom abgestellt, die Natronkalkröhre eingeschaltet und, ohne das Sieden des W. im Zersetzungsgefäße zu unterbrechen, mittels des Hahntrichters eine bestimmte Menge des Cr-Extraktes hinzugefügt. Hierauf wird wieder Luft hindurchgesaugt und das Kochen etwa $^3/_4$ Stunden fortgesetzt; es ist dann alle CO_2 in das Natronkalkrohr übergeführt worden. Die Menge des Cr-Extraktes ist so zu wählen, daß in 50 ccm davon etwa 0,35—0,50 g Cr_2O_3 enthalten sind. Ist diese Konzentration durch Verdünnen des ursprünglichen Extraktes herzustellen, so muß die Lsg. zunächst durch Kochen von CO_2 befreit werden; ist dagegen hierzu Einengen des Extraktes auf dem Wasserbade nötig, so entfällt diese Verrichtung; eine hierbei

stattfindende Abscheidung von Chromhydroxyd ist belanglos. Es empfiehlt sich, zwischen Absorptionsrohr und Aspirator ein zweites Natronkalkrohr einzuschalten, und mit dem in das Zersetzungsgefäß führenden Rohre ein drittes zu verbinden, in dem die durch den App. zu leitende Luft von CO_2 befreit wird. Die angeführten Beleganalysen geben mit der Theorie übereinstimmende Werte. (Deutsche Gerberzeitung **1907**. Nr. 152 u. 153; Collegium **1907**. 266—68. 20/7. 270—73. 27/7.)
RÜHLE.

M. Philips, *Über die Bestimmung von Chrom im Chromstahl.* Der Vf. bedient sich zur Oxydation des Chroms des von MARSHAL (Chem. News **83**. 76) eingeführten *Ammoniumpersulfats* und zerstört das überschüssige Persulfat mit HCl, welche seine vollständige Zers. unter B. von Chlor u. $HClO_3$ bewirkt. Das durch stets anwesendes Mn gebildete MnO_2 wird durch $AgNO_3$ (vgl. MARSHAL) zu Permanganat oxydiert und dieses durch die zugegebene HCl sofort zerstört. Das entstandene unl. Silbersulfat bildet mit dem überschüssigen Persulfat ll. Silberpersulfat, das durch die HCl unter Abscheidung von AgCl zersetzt wird. Die entstandene Chromsäure erleidet nach der Arbeitsweise des Vfs. durch die HCl, bezw. Chlorprodd. keinerlei Zers.

Zur Ausführung der Best. löst man 5 g Späne in 30 ccm H_2SO_4 (1 : 5), verd. die Lsg. auf etwa 150 ccm und fügt 6—8 Tropfen $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. und hierauf 40 ccm einer kalt gesättigten Ammoniumpersulfatlsg. hinzu, wodurch sofort die unl. Carbide in Lsg. gehen (die konz., kalt gesättigte Lsg. übt energischere Oxydationswrkg. aus als eine verd. Lsg.). Dann kocht man kurze Zeit, gibt 10 ccm HCl (1 : 1) hinzu, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches und filtriert die Lsg. vom AgCl ab in ein Becherglas von 1 l Inhalt. Zum Filtrat gibt man 100 ccm einer mit Phosphorsäure versetzten Mangansulfatlsg. (200 g $MnSO_4$ auf 1000 ccm Phosphorsäure, D. 1,3, 400 ccm konz. H_2SO_4 und 600 ccm W.), verdünnt auf etwa 1 l und titriert nach Zugabe von 25 ccm Ferrosulfatlsg. (50 g $FeSO_4$ auf 750 ccm W. und 250 ccm konz. H_2SO_4) den Überschuß mit Permanganat zurück. Durch den Zusatz der $MnSO_4$-Lsg. verschwindet die gelbliche Färbung des Ferrisulfats, so daß die Endreaktion bis auf den Tropfen genau — selbst bei einer Einwage von 10 g Chromstahl — erkannt werden kann. Die Best. läßt sich gut in 25 Minuten ausführen und liefert mit der genauen Bariumcarbonatmethode nach GALBRAITH vollkommen übereinstimmende Resultate. (Stahl u. Eisen **27**. 1164—67. 7/8. Rote Erde.)
BLOCH.

Ralph C. Snowdon, *Elektrolytische Fällung des Zinks.* Untersucht wurden die Einflüsse der Konzentration des Säuregrades, Alkaligehaltes, reduzierender Stoffe, der Stromstärke, der Temperatur. Gefunden wurde, daß die Stromstärke, bei welcher das abgeschiedene Zn schlecht wird, mehr von der Bewegung der Fl. als von anderen Faktoren abhängig ist. Über die Einflüsse der ersteren Faktoren geben die zahlreichen Tabellen des Originals Auskunft. Bei genügend hoher Umdrehungszahl der Kathode (1200 pro min.) konnten 60—65 Amp./dm ohne Nachteil angewandt werden. Die alkal. Lsgg. geben schlechtere Resultate als die sauren, die Ndd. in jenen sind aber glatter, die Ggw. von Resorcinol scheint ohne erheblichen Einfluß. In einer alkal. Lsg. bei 20° wurden z. B. mit 0,13 Volt 3,2 Amp./qdm in 40′ 0,394 g, mit 0,6 Volt u. 20,00 Amp./qdm in 15′ 0,930 g mit einer Ausbeute von 99,49, bezw. 100,70 erhalten. Das im ersteren Fall abgeschiedene Zn war ausgezeichnet, das im letzteren bestand aus runden Körnchen auf fein krystallisiertem Nd.

Mikroskopische Unterss. von Ndd. zeigten, daß Erhöhung von Konzentration u. Temperatur die B. von Krystallen begünstigt, während Stromdichte entgegengesetzt wirkt. Formaldehyd macht die Niederschläge amorph, Natriumzinkatlsgg. geben

feinkrystallinische Niederschläge. (Journ. of Physical Chem. **11**. 369—81. Mai. CORNELL Univ.) MEUSSER.

L. Rosenthaler, *Vanillin-Salzsäure als Reagens auf Eiweiß und Tryptophan.* WINCKEL hat eine Reihe von Pflanzensamen und fermenthaltigen Substanzen angeführt, die mit Vanillin und HCl eine violette Färbung geben, und geschlossen, daß diese Rk. chakteristisch für Fermente sei. (Apoth.-Ztg. **20**. 209; C. **1905**. I. 1115). Jedoch geben auch Albumin, Globulin und Casein mit Vanillin-HCl violette Färbung. Zur Widerlegung des Einwandes, daß diesen Präparaten Enzyme beigemischt seien, untersuchte Vf. die Spaltungsprodd. des Eiweißes u. fand, daß Phenylalanin, Tyrosin, Histidin und α-Pyrrolidincarbonsäure die Rk. nicht zeigten; dagegen gab das Tryptophan mit Vanillin-HCl dieselbe violette Färbung wie die oben genannten Eiweißsubstanzen. (Apoth.-Ztg. **22**. 678. 14/8. Straßburg. Pharmaz. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Léon Pellet und **Paul Métillon**, *Über die alkoholische Digestion in der Kälte und die Ausfällung der Pektinstoffe der Rübe.* Durch die Versuche der Verfasser wird von neuem bestätigt, daß die vorhandenen oder die während der wss. Digestion gebildeten Pektinstoffe der *Rübe* vollständig durch eine genügende Menge Bleisubacetat gefällt werden, und daß der A. die Wrkg. dieses Reagenses zu ersetzen vermag. Bei Ggw. von A. ist dementsprechend die Menge des anzuwendenden Subacetats zu vermindern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1528—30. Mai.) MACH.

Georg Buchner, *Über die Untersuchung des Bienenwachses.* Vf. findet die Ursache für die Verschiedenheit der Ansichten über die Dauer der Verseifung von Bienenwachs, die zwischen ihm und BERG (S. 189) besteht, in der verschiedenen Art des Erhitzens beim Verseifen. Wird hierbei, wie Vf. vorschreibt, stürmisch gekocht unter Anwendung eines SOXHLETschen App. und guter Kühlung, so ist nach 1 Stunde sicher eine völlige Verseifung in allen Fällen zu erreichen. Deshalb muß Vf. auch gegen den Begriff „schwer verseifbare Bienenwachsarten" im Sinne BERGs Einspruch erheben. (Chem.-Ztg. **31**. 631. 22/6. [7/6.] München.) RÜHLE.

Ragnar Berg, *Über die Untersuchung des Bienenwachses.* Veranlaßt durch BUCHNERs Bemerkungen (vgl. vorstehendes Referat) über des Vf. Notiz (S. 189), hat Vf. eine Probe Bienenwachs auf 3 Arten verseift, und zwar 1. nach BUCHNER bei starkem Sieden über freier Flamme 1 Stunde lang, 2. auch nach BUCHNER, aber bei $3^1/_2$-std. Erhitzen und 3. nach BOHRISCH durch Einsenken des Kolbens in ein lebhaft sd. Wasserbad, Dauer des Kochens $3^1/_2$ Stunden. Die VZZ. waren bei den beiden letzten Verss. entsprechend 105,50 und 105,28, die bei dem ersten erhaltene VZ. war etwas niedriger, nämlich 103,67. Wenn dieser Unterschied auch zu gering ist, um für orientierende Verss. bedeutungsvoll werden zu können, so lehrt er doch, daß die Art des Erhitzens weniger als die Dauer des Siedens von Belang ist, u. daß einstündiges Erhitzen nicht zum völligen Verseifen genügt. (Chem.-Ztg. **31**. 705. 13/7.) RÜHLE.

Arturo Carobbio, *Über die Identifizierung des Fuchsins.* Zum *Nachweis von Fuchsin* in künstlich gefärbten *Weinen*, *Sirupen und dergl.* empfiehlt Vf. folgende 2 Methoden: 1. Zu 1 ccm der betreffenden Fl. fügt man 1—2 ccm Paraldehyd und läßt darauf 4—5 Tropfen einer Lsg. gleicher Teile Jodkali und destilliertem W. fallen. Man schüttelt gut durch unter Vermeidung einer Emulsionsbildung u. läßt stehen. Bei Ggw. von Fuchsin wird der sich abscheidende Paraldehyd rot gefärbt sein, andernfalls ist er farblos oder höchstens schwach gelblich. Statt Paraldehyd

kann auch Eucalyptol oder mit wenigen Tropfen Paraldehyd, bezw. Eucalyptol versetzter Ä. Verwendung finden. Sehr alkoholreiche Fl., die sich mit Paraldehyd, Eucalyptol oder Ä. mischen würde, muß mit W. entsprechend verd. werden. Die Rk. ist sehr empfindlich und zeigt noch unter $^1/_{1000000}$ g an. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Rk. um die B. eines Rosanilinjodhydrats, das in den Paraldehyd etc. übergeht. Anstatt Eucalyptol und Paraldehyd kann zur Zers. des KJ auch ein Nitrit oder H_2O_2 oder Chlorwasser dienen, u. das Rosanilinjodhydrat direkt vom Ä. aufgenommen werden. — 2. Man verd. in einem Proberohr 1 ccm der betreffenden Fl. mit 2 ccm W., fügt 2 ccm einer mit Salicylsäure gesättigten Chlf.-Lsg. hinzu, schüttelt durch und läßt stehen. Bei Ggw. von Fuchsin wird das sich abscheidende Chlf. infolge der Lsg. des Rosanilinsalicylats rot gefärbt erscheinen. Bereits FERRARO hat das von FALLIÈRES angegebene Verf. zum Nachweis von Fuchsin im Wein dahin abgeändert, daß er das dem mit NH_3 alkal. gemachten Wein mittels Ä. entzogene Rosanilin mit Salicylsäure statt der von FALLIÈRES benutzten Essigsäure behandelte. (Boll. Chim. Farm. **46**. 535—37. Juli. [April.] Mailand.) ROTH-Cöthen.

Karl Spiro, *Zur Methodik der Ammoniak- und Harnstoffbestimmungen im Harn.* Das neue Verf. ist eine Kombination der sehr zuverlässigen NH_3-Best. nach FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 161; C. **1903**. I. 257) mit der Harnstoffbest. nach MÖRNER und SJÖQVIST (Skand. Arch. f. Physiol. **2**. 448; **14**. 297). 25 ccm Harn werden mit $1^1/_2$ g Baryt und einer niedrigen Schicht Petroleum, Toluol oder A. versetzt u. das NH_3 durch einen Luftstrom mittels Saugpumpe in die vorgelegte S. nach FOLIN getrieben. In dem nun NH_3-freien Harn wird die Fällung der stickstoffhaltigen Substanz außer Harnstoff durch A.-Ä. bewirkt und im Filtrat der N nach Ansäuerung und Vertreibung des A.-Ä. direkt nach KJELDAHL bestimmt. Das Verf. ist einfach und erfordert außer der Saugpumpe nur den App. für die Kjeldahlbest. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**. 481—83. Mai. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) BLOCH.

C. Victorow, *Über die erforderliche Zeitdauer der Gärung beim Nachweis des Traubenzuckers im Harn.* Verss. mit diabetischen Harnen zeigen, daß eine sechsstündige Gärung bei 34—36° (10 g Hefe auf 100 ccm zuckerhaltige Fl.) vollkommen genügend ist, um den Zucker ganz zu vergären. Bei Zimmertemperatur ist die Gärungsdauer bei verschiedenen Harnen verschieden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **118**. 583—600. 26/7. Bonn. Physiolog. Lab.) RONA.

A. W. Hoppenstedt, *Ein Vorschlag und eine Grundlage für eine neue Methode zur Bestimmung von Gerbstoff.* Das Verf. beruht auf der optischen Aktivität gewisser Alkaloidsalze, die mit Gerbstoff Ndd. geben, und der Feststellung der Abnahme der Drehung ihrer Lsgg. nach der Fällung des Gerbstoffes. Am geeignetsten hierfür hält Vf. das Cinchoninsulfat, das Gerbstoff vollständig, Nicht-Gerbstoffe aber nicht fällt und eine starke Rechtsdrehung besitzt. Linksdrehende Salze sind hierzu nicht zu brauchen, da im Falle einer Verfälschung eines Gerbstoffextraktes mit rechtsdrehendem Zucker dieser als Gerbstoff bestimmt werden würde. Vf. benutzt eine 1%ige Lsg. dieses Salzes und zur Best. der Drehung einen Halbschattenapp. mit Zuckerskala und ein Rohr von 200 mm; als Vergleichslsg. dient eine Lsg. von 4 g reinsten getrockneten Tannins von MERCK in 1 l W. Untersucht wurden 5 Extrakte, nämlich gewöhnlicher und geklärter fester Quebrachoextrakt (1 und 2), Eiche (3), Hemlock (4) und Kastanie (5), von denen Lsgg. derselben Stärke, wie sie bei dem üblichen Hautpulververf. gebraucht werden, hergestellt wurden. Zur Ausführung eines Vers. werden 50 ccm der Cinchoninsulfatlsg. unter Umrühren mit 50 ccm der Tanninlsg. versetzt; darauf wird vom Nd. abfiltriert und die Drehung des Filtrates bestimmt. Gleichzeitig ist die Drehung der auf das Doppelte mit

dest. W. verd. Cinchoninsulfatlsg. festzustellen; aus der Abnahme der Drehung obigen Filtrates gegenüber dieser Lsg. läßt sich die Menge Tannin berechnen, die je 1° der Abnahme der Drehung entspricht. Mit Hilfe dieses Wertes ist dann der Gehalt von Gerbstoffextrakten an Gerbstoff wie angegeben zu bestimmen. Die Unters. der fünf genannten Extrakte ergab folgende Werte für ihren Gerbstoffgehalt nach dem

	Cinchoninverf.	Hautpulververf.
Nr. 1	66,67 %	67,94 %
„ 2	60,61 „	60,34 „
„ 3	26,13 „	27,93 „
„ 4	22,87 „	25,47 „
„ 5	24,92 „	30,21 „.

Eine größere Genauigkeit der Ergebnisse ist durch Anwendung stärkerer Lsgg. zu erreichen, nämlich einer 2 %ig. Cinchoninsulfatlsg. und solcher Gerbstoffextraktlsgg., welche die zum Gerben benutzte Stärke besitzen. Die Ausführung des Verf. ist dann dieselbe wie vorher, mit der Ausnahme, daß zu 100 ccm der 2 %ig. Cinchoninsulfatlsg. 25 ccm des verd. Gerbstoffextraktes zu setzen sind. Es sei noch auf ein gleichartiges Verf. des Vf. (Journ. of the Americ. Leather Chem. Assoc. **1.** 192; Collegium **1907.** 77; C. **1907.** I. 1228) verwiesen. (Collegium **1907.** 279—82. 3/8. [21/7.]; Journ. of the Americ. Leather Chem. Assoc. **2.** 175.) RÜHLE.

G. Lunge u. E. Berl, *Zur Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren.* Entgegen MIHR (Chem.-Ztg. **31.** 324. 340; C. **1907.** I. 1708) bestätigen Vf. ihren früheren Befund, daß die *Abrauchmethode* auch bei vorsichtiger Handhabung schwankende Werte liefert. Aus verd. Mischsäure läßt sich die HNO_3 durch 3—4-stdg. Erhitzen auf dem lebhaft sd. Wasserbade nicht entfernen. Der *Nitrometermethode* muß gegenüber der Abrauchmethode mindestens bei Schiedsanalysen der Vorzug gegeben werden. (Chem.-Ztg. **31.** 485—86. 11/5.) BLOCH.

Technische Chemie.

Ein neuer *Ventilator.* Der neue „Doppel-Blackman" der Blackman Export Company in London (Berlin, Motzstr. 75) besteht aus zwei hintereinanderliegenden und schräg gegeneinander geneigten Ventilatorrädern, die an ihrer Peripherie verbunden sind. Diese Anordnung bewirkt, daß das Zentrum des Ventilators ebenso große Saugkraft ausübt wie jeder andere Teil des Rades, während die Luft parallel zur Achse ausgeblasen wird. Auch ist der App. reversierbar, d. h. er kann je nach seiner Drehrichtung auf derselben Seite als Exhaustor oder Propeller verwendet werden. Die Doppelflügel sind einzeln ersetzbar. (Chem.-Ztg. **31.** 771—72. 3/8.) BLOCH.

A. F. Diehl, *Anfeuchte- und Mischapparat für fein gemahlene Gerbmaterialien.* Der neue App. besteht in der Hauptsache aus einem Rührwerk mit Wasserspritzrohr, einer Schnecke und einem ebenfalls mit Spritzrohr ausgestatteten Schleudergehäuse u. bewirkt eine äußerst gründliche Mischung der Materialien ohne Klumpenbildung. Er ist bei der heutigen Anwendung vieler verschiedener Gerbmaterialien in feinst gemahlenem Zustande von größter Wichtigkeit für die Lederindustrie. (Chem.-Ztg. **31.** 782. 7/8. München.) BLOCH.

Max Mayer u. E. G. Kleiner, *Kritische Untersuchungen über Wasserreinigung*

(Vgl. Journal f. Gasbeleuchtung **50**. 321. 353; C. **1907**. I. 1704.) Vff. untersuchen die Wasserreinigung mit Kalk und Soda, indem sie die nach PFEIFER (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 193; C. **1902**. I. 895) berechneten und nach BINDER empirisch bestimmten Werte miteinander vergleichen u. die auftretenden Differenzen durch die bei der Reinigung verlaufenden chemischen Prozesse erklären. Hierbei wird besonders das Verhalten der freien Kohlensäure, der Kalksalze u. der Magnesia und die in jedem Falle erzielte Reinigung berücksichtigt. Es ergibt sich hierbei, daß die nach PFEIFER berechneten Zusätze bei Wässern normaler Zus. nur dadurch günstige Resultate liefern, daß der durch Außerachtlassen der freien CO_2 gemachte Fehler durch andere Fehler ausgeglichen werden kann, was in außergewöhnlichen Fällen nicht zutreffen kann. Ein synthetisches W., das nur Calciumdicarbonat und freie CO_2 enthält, kann durch den empirisch ermittelten Kalkzusatz um 81,4% gereinigt werden; da das gereinigte W. freies CaO enthält, der Zusatz aber nur 87,6% des theoretischen beträgt, so folgt daraus, daß ein Teil des Kalkes als Dicarbonat gefallen ist, was für PFEIFERs Berechnung spricht. Ein nach dieser ermittelter Zusatz macht nur 67,7% der Theorie aus und bewirkt eine Reinigung von 69,8%; die noch vorhandene Härte rührt aber von nicht abgeschiedenem Dicarbonat her, so daß durch mehr CaO ein besseres Resultat erreicht werden würde. Die Best. der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in CO_2-haltigem W. bestätigt SCHLÖSINGS (C. r. d. l'Acad. des sciences **75**. 70) Angaben. W. nimmt zwar mit steigendem CO_2-Gehalt größere Mengen $CaCO_3$ auf, gleichzeitig wächst aber die nach Abzug der halbgebundenen CO_2 übrigbleibende Menge freier CO_2, welche bei der Berechnung des Kalkzusatzes unberücksichtigt bleibt und aus der halbgebundenen CO_2 nur sehr unsicher berechnet werden könnte. Die freie u. halbgebundene CO_2 wird ziemlich energisch zurückgehalten; Erwärmen hat keinen sehr großen Einfluß auf das Entweichen des CO_2, Durchleiten von Luft befördert dasselbe. Letzteres vermag auch für sich allein den $CaCO_3$ aus dem W. zur Abscheidung zu bringen.

Magnesiumcarbonat verhält sich dem $CaCO_3$ ähnlich, ist aber leichter in W. l., so daß es als MgO abgeschieden werden muß; daß aber die zur Reinigung eines reinen Magnesiumdicarbonatwassers erforderliche Menge CaO erheblich hinter der theoretischen zurückbleibt, hängt mit der dolomitischen Fällung des $MgCO_3$ zusammen. PFEIFER berechnet den Kalkzusatz unter der Voraussetzung, daß das Mg als MgO gefällt wird, und gewinnt hierdurch einen Überschuß an CaO, der zum Teil die nichtberücksichtigte freie CO_2 neutralisiert; u. da man ferner, wie die Vff. in Übereinstimmung mit v. COCHENHAUSEN (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1987; C. **1907**. I. 188) finden, die Magnesiabest. nach PFEIFER bei Anwendung von überschüssigem Kalkwasser zu hoch ausfällt, so findet hier eine zweite Korrektur durch einen Fehler statt. Die Abscheidung der Magnesia verläuft nur bei nicht ausreichender Kalkmenge schnell und vollkommen; überschüssiges CaO erzeugt eine kaum filtrierbare Trübung, wodurch die Reinigung sehr unvollkommen bleibt. Ein klärend wirkender Zusatz von Eisenvitriol (ARCHBUTT, Journ. Soc. Chem. Ind. **10**. 511) wird kaum allgemein anwendbar sein. Bei einem dolomitischen W. ist die Differenz zwischen dem theoretischen und empirisch ermittelten Kalkzusatz dem $MgCO_3$ fast äquivalent, wonach also dolomitische Fällung erfolgt war.

Die Reinigung von W. mit permanenter Härte kann nach der PFEIFERschen Formel nie ganz richtig werden, weil die permanente Härte zu niedrig gefunden wird. Die empirisch bestimmten Zusatzmengen von Kalk u. Soda sind am besten nach den Resultaten der Unters. des gereinigten W. zu korrigieren. Das Verhalten des Gipses in Ggw. von $NaHCO_3$ hat schon PFEIFER untersucht.

Verss. über die Wasserreinigung mit Barytsalzen zeigen, daß eine gute Reinigung relativ langsam verläuft. (Journ. f. Gasbeleuchtung **50**. 479—87. 25/5. 502—8. 1/6. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) FRANZ.

Weigelt, *Die Abwasserfrage in der Kaliindustrie.* Redner behandelt die Schädlichkeit der in die Flußläufe abgeleiteten Endlaugen der Kaliindustrie für die Fische. Man muß daher die Endlaugen gehörig verdünnen, um schädigende Wrkgg. auszuschließen. Die Größe der Verdünnung generell festzusellen, ist nicht möglich, weil jedes Kaliwerk andere Endlaugen in das W. fortschickt, in denen Konzentration u. näherer Salzgehalt ganz verschieden sind. Deshalb könne er nur auf die Schädlichkeiten der einzelnen Bestandteile der Endlaugen für die Fische eingehen. Vf. bespricht dann das Vermögen der Flüsse, durch ihren Gehalt an Erdalkalicarbonaten SS. zu binden, einen Vorgang, den er als „Selbstgesundung" bezeichnet. Zu den Faktoren der Reinhaltung der Flüsse gehört außer der Verdünnung der eingeführten Verunreinigungen auch das Zurückhalten der ungelösten „Trübstoffe" durch Klärbecken. Bei der Verdünnung kommen wesentlich die Mischungsvorgänge der Abflüsse in den Wasserläufen in Betracht, die sich in den verschiedenen Vorflutern in der verschiedensten Weise u. in wechselnder Geschwindigkeit vollziehen. Vf. schildert die von ihm darüber angestellten Verss. (Chem.-Ind. **26.** 102; **28.** 525; C. **1903.** I. 899; **1905.** II. 1395). Diese bewiesen u. a., daß beim Einleiten von sehr konzentrierten Lsgg. diese im Fluß kilometerweit abwärts fluten können. Wenn man aber die Endlaugen vor dem Einleiten stark verd., vollzieht sich die Mischung im Vorfluter rascher und gleichmäßiger.

Vf. führt dann die Interessenten an, welche außer der Fischerei durch die Verunreinigung der Flüsse benachteiligt werden, wie die Landwirtschaft, die Industrie selbst u. die Gewerbe, sowie alle diejenigen Betriebe, welche das Flußwasser zum Kesselbetriebe benutzen müssen.

An den Vortrag schließt sich eine Diskussion, in der von v. Koenen die Kaliindustrie gegen den Vorwurf, zu den Hauptverunreinigern der Flüsse zu gehören, verteidigt, worauf **Mehner** über seine Verss. berichtet, die Kaliwerke von der Endlauge zu entlasten, indem man den jetzt in Aussicht genommenen Versatz der Bergwerke, den sogenannten Spülversatz, mit einer Laugenbeseitigung verbindet und Sand hineinspült. Ein anderer Vorschlag geht dahin, die Endlauge einzudampfen, bis sie auskrystallisiert, sie dann in die Grube schaffen und dort auszugießen. Es käme dies auf die Verarbeitung der Endlauge zu Bischofit heraus. Redner setzt diese Verff. näher auseinander — Es folgen Redner, wie Kubierschky, Vogel, der die Herstellung der Verdünnung in der Vorflut mittels Mischdüsen empfiehlt und die Abnahme an den eingeleiteten Mg-Salzen im Flußlaufe zum Teil auf biologische Vorgänge zurückführt. (Ztschr. f. angew. Ch. **20.** 1037 bis 1049. 21/6. [5/5*.] Vortrag auf dem III. Deutschen Kalitag. Hildesheim.)

Proskauer.

P. Beck, *Über weiße Mineralfarben und die sogenannten Bleiweißersatzmittel.* Bericht über die Anstrengungen, für Bleiweiß als Deckfarbe ein Ersatzmittel von wirklichem Wert zu finden. Solange diese Ersatzmittel nichts anderes sind, als ein Gemisch von Zinkweiß, Lithopon, Kreide, Schwerspat, Kieselsäure etc., wie dies bei sämtlichen seither untersuchten Surrogaten der Fall ist, können diese als Ersatz für Bleiweiß nach keiner Richtung hin in Betracht kommen. (Chem. Ind. **30.** 270—77. 15/6. 305—11; 1/7. Köln a. Rh.) Bloch.

Léon Guillet, *Über die Eigenschaften und die Konstitution der Tantalstahle.* Nach verschiedenen Patenten soll Ta-Zusatz die Eigenschaften der Stahle beträchtlich verbessern. Nach den Verss. des Vfs. an den verschiedenen Stahlsorten (mit 0,09—1,05% Ta und 0,12—0,18% C), hergestellt von den Eisenhütten von Imphy, zeigen aber die Tantalstahle weder in mikrographischer, noch mechanischer Hinsicht besondere Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145.** 327—29. 29/7.) Groschuff.

Otto Steiner, *Die elektrolytische Raffination des Zinnes.* Wird eine 10%ige Na_2S-Lsg. zwischen 2 Sn-Elektroden bei etwa 90° elektrolysiert, so scheidet sich S an der Anode ab und bildet SnS_2, das sich in der Lauge löst. An der Kathode bildet sich Na, das, wenn die Spannung des Stromes 0,2 Volt nicht erreicht, sich nicht mit dem Lösungswasser, sondern mit dem SnS_2 unter B. von Na_2S und Sn, das sich an der Kathode niederschlägt, umsetzt. Die verunreinigenden Fremdmetalle, wie Pb, Sb, Cu, Fe, Bi, Ag etc. werden als Sulfide gefällt und sammeln sich zum Teil als Anodenschlamm am Boden des Bades an, zum Teil bleiben sie an der Anode haftend zurück. Als Kathoden dürfen nur Platten aus reinem Zinn oder verzinnte Bleche verwendet werden; die Anoden werden aus Rohzinn mit etwa 90% Sn gegossen, geringerwertiges Rohzinn ist durch Verschmelzen mit besserem zuvor auf diesen %-Gehalt zu bringen. Nach diesem Verf. können metallische, kompakte Sn-Ndd. von beliebiger Dicke u. einem Gehalte von 99,9% Sn erhalten werden. Hinsichtlich der Einzelheiten der technischen Ausführung des Verf. sei auf das Original verwiesen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **10**. 207—10. 1/8. Crefeld.) RÜHLE.

J. Weisberg, *Studie über die Zunahme der Alkalität in saturierten Säften während der Verdampfung.* Die schon von anderen Autoren beobachtete Erscheinung hat Vf. näher verfolgt und hierbei folgendes gefunden: Die Saturation der Säfte wird in den meisten Fabriken soweit getrieben, daß nicht nur der gesamte CaO in Carbonat, sondern auch ein größerer oder kleinerer Teil der festen Alkalien in Carbonate, bezw. Dicarbonate umgewandelt werden. Beim Verdampfen wird nun CO_2 entbunden, so daß jetzt durch Phenolphthalein eine größere Alkalität angezeigt wird als vorher. Dieser Vorgang findet jedoch nur dann statt, wenn frische, gesunde, genügend Alkalien enthaltende *Rüben* in normaler Weise verarbeitet werden. Bei Sirupen, die bis zu einer gewissen Grenze eingedickt sind (30—32° Bé.), scheint eine weitere Alkalitätszunahme nicht mehr stattzufinden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1507—22. Mai. [März.] Paris.) MACH.

H. Pellet, *Das Ultramarin. — Der blaue Zucker.* Besonders bei *Zuckerrohrzuckern* kommt es vor, daß unter anscheinend gleichen Verhältnissen ein Zucker durch die gleiche Menge Ultramarin viel stärker gefärbt wird wie ein anderer. Vf. beschreibt einen Fall, bei dem die beobachtete stärkere Bläuung des Zuckers von einer leichten Änderung der Fabrikationsweise (ein Teil des Saftes war nicht saturiert worden) herrührte. In dem blauen Zucker wurde eine etwas höhere Asche gefunden, in der SiO_2 und Phosphate, die sonst in normalen Zuckern nicht vorkommen, vorhanden waren. Vermutlich wird das Ultramarin durch die sich während des Kochens noch ausscheidenden Substanzen (SiO_2 und Phosphate) mitgerissen und auf den Krystallen fixiert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1527—28. Mai.) MACH.

H. Pellet, *Über die Einflußlosigkeit von Änderungen in der Auslaugung auf die Reinheit der Diffusionssäfte.* Vf. weist darauf hin, daß durch die 1906 in Elsdorf vorgenommene Prüfung des Verf. von STEFFEN die seit langem in der Praxis erkannte Tatsache bestätigt worden ist, daß man bei sonst gleichen Bedingungen die Schnitzel so weit als angängig entzuckern kann, ohne die Reinheit der Diffusionssäfte zu vermindern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1531—33. Mai.) MACH.

Adolf Wiebold, *Über Hefeextrakte.* Vf. gibt zunächst eine ausführliche Übersicht der bisher in Vorschlag gebrachten Verff. zur Verwendung der Hefe als

Nahrungsmittel. Wegen ihres hohen Stickstoffgehaltes und des fleischähnlichen Geschmackes und Geruches, den Hefepräparate bei entsprechender Behandlung annehmen, würde die jährlich in großen Massen produzierte Brauereiabfallhefe als Ersatzmittel für Fleisch von hohem Werte sein. — Es werden sodann zuerst einige orientierende Verss. angeführt, welche in der Absicht unternommen wurden, über die Ausbeute und den Grad des Abbaues der Hefeeiweißstoffe nach den einzelnen Verff. Aufschluß zu gewinnen. Hefe von 25% Trockensubstanz u. 2,54% N wurde bei verschiedenen Temperaturen mit 0,25%ig. HCl mit oder ohne Zusatz von Pepsin behandelt. Die höchste Ausbeute an löslichem N (71%) wurde erzielt, als 50 g Hefe mit 100 ccm HCl ½ Std. bei 2 Atmosphären Druck erhitzt und dann noch 4 Std. bei 40° mit 0,5 g Pepsin digeriert wurden; dieses Präparat besaß außerdem den angenehmsten Geruch und Geschmack. Der Vorteil des Pepsinzusatzes war in allen Fällen gering, da proteolytische Enzyme in der Hefe zur Genüge vorhanden sind.

Von einer Reihe weiterer Vorverss. über die Wrkg. verschiedener Zusätze, wie Zucker, Alkohol, SS. und anderer, auf die Selbstverdauung der Hefe hatten diejenigen mit Kochsalz die besten Erfolge; daher wurde dieses Verf. in mehreren Modifikationen zum näheren Studium gewählt: Je 2000 g Hefe wurden mit 40 g Kochsalz, bezw. 68,3 g konz. HCl, 110 g 25%ig. NaOH und ohne jeden Zusatz einige Stunden auf 40—60° erhitzt. Es trat dabei Verflüssigung ein; schließlich wurde mit Soda, bezw. HCl neutralisiert und der Extrakt auf Trockensubstanz, Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt untersucht. Es wurde der *Gesamtstickstoff* nach KJELDAHL, der *Albuminstickstoff* durch Fällung mit Kupferhydroxyd nach STUTZER, der *Peptonstickstoff* durch Fällung mit Phosphorwolframsäure in salzsaurer Lösung unter Abzug des Albuminstickstoffs und der *Amidstickstoff* als Rest bestimmt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Das Hauptergebnis ist, daß die Selbstverdauung der Hefe ohne jeden Zusatz das beste und schnellste Mittel darstellt, um Hefeextrakt von angenehmem Geruch und Geschmack bei hoher Ausbeute zu gewinnen. Alle in Anwendung gebrachten Zusätze vermindern entweder die Ausbeute und verschlechtern das Stickstoffverhältnis oder beeinflussen Geruch und Geschmack des Extraktes ungünstig. (Arch der Pharm. **245**. 291—311. 26/5. [April.] Braunschweig. Techn. Hochsch. Lab. f. chem. Technologie II.) MEISENHEIMER.

Frings, *Ausbeuteberechnung bei der Essigfabrikation.* Da 1 Vol.-% A. 1,036 Gewichts-% Essigsäure entspricht, so ergibt sich die Ausbeute an Essigsäure aus dem Verhältnis: Eingebrachter Alkohol in Vol.-% mal 1,036 zu entstandener (= erhaltener minus eingebrachter) Essigsäure im Gewichts-% pro l. (Dtsch. Essigind. **11**. 198—99. 14/6. [2/6.] Aachen.) MEISENHEIMER.

G. Benz, *Ausbeutebestimmung bei der Essigfabrikation.* (Siehe das voransteh. Ref.) Da es in der Praxis sehr schwer hält, gerade den einem bestimmten Quantum eingebrachter Maische zugehörigen Ablauf abzugrenzen, so empfiehlt es sich, während einer längeren Versuchsdauer die Zus. und Menge des Aufgusses u. Ablaufes fortdauernd zu bestimmen. Nach diesem Verf. wurde die Leistungsfähigkeit zweier verschiedener Systeme, eines geschlossenen Siebbodenbildners und eines Drehkreuzbildners mit automatischer Aufgußvorrichtung, miteinander verglichen; dabei waren die Ausmessungen der Apparate sowohl als die Behandlung während des Vers. durchaus übereinstimmend. Die Ausbeute betrug im ersten Bildner 82, im zweiten nur 71% Essigsäure. (Dtsch. Essigind. **11**. 245—46. 26/7. Heilbronn.) MEISENHEIMER.

Jean Effront, *Verfahren zur Nutzbarmachung des Stickstoffs der Brennereischlempen.* Die direkte Dest. der eingedickten *Schlempen* liefert keine befriedigende

Ausbeute, da ein Teil der N-Substanzen durch alkal. Basen gebunden werden, der sich der Umwandlung in NH_3 entzieht. Das angegebene Verf. (franz. Pat. 369630) gründet sich auf die Beobachtung, daß diese Verbb. durch Harze (*Kolophonium*), saure Salze und Mineralsäuren zerlegt werden. Getreideschlempen werden am besten mit Natriumdisulfat, dessen Menge nach den an Alkalien gebundenen organischen Substanzen bemessen wird, versetzt und im überhitzten Luftstrom bei 180—200° ausgetrocknet; das saure Destillat enthält etwa 50% des Gesamt-N als NH_3. Der zerkleinerte Rückstand wird in Retorten im überhitzten Dampf-Luftstrom auf 700° erhitzt. Unter den Destillationsprodd. befindet sich auch *Methylalkohol*. Bei Rüben- und Melasseschlempen wendet man besser Kolophonium (20—30 kg auf 100 kg konz. Schlempe) an, destilliert bei 200° unter abwechselnder Anwendung eines Luft- und CO_2-Stromes, behandelt den Rückstand mit h. W., zieht das obenauf schwimmende Harz ab und erhitzt die jetzt in W. unl. gewordenen N-Verbb. nach dem Filtrieren für sich in der Retorte. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1544—45. Mai.) MACH.

Franz Erban u. **Arthur Mebus**, *Studien über die Herstellung von Türkischrotölen und Seifenpräparaten für Färbereizwecke.* Die Vff. prüfen die Einw. von konz. H_2SO_4 u. alkal. Verseifungsmitteln auf Leinöl, Rüböl, Fischtran und Cocosfett und die Verwendbarkeit der erhaltenen Prodd. im Vergleich zu *Ricinusölpräparaten.* Die Resultate sind zum Schluß tabellarisch zusammengestellt. Ein völlig befriedigender Ersatz der Präparate aus Ricinusöl durch solche aus anderen Rohmaterialien ist bisher nicht möglich. — *Leinöl* gibt mit konz. H_2SO_4 einen flockigen, unbrauchbaren Brei. Zur Verseifung ist annähernd das Doppelte der aus der Verseifungszahl berechneten Menge NaOH nötig; anscheinend verhält sich die Leinölsäure bei der Verseifung mit konz. Alkalien wie eine Oxysäure. Der Anwendung von Leinölbeizen zum Präparieren von Textilstoffen steht die energische Oxydation der Leinölsäure auf der großen Faseroberfläche entgegen. — *Rüböl* ist leicht sulfurierbar, aber schwierig verseifbar; die Seifen liefern keine klaren Lsgg., sondern gelblichweiße, gallertige Massen. — *Fischtran* gibt dunkle Öle und schmutzig graubraune, salbenartige, unangenehm riechende Seifen. — Aus *Cocosfett* sind durch Sulfurierung keine klaren Öle erhältlich, dagegen verhält es sich bei der Verseifung sehr günstig. (Ztschr. f. Farbenindustrie **6**. 169—74. 1/6. 185—90. 15/6. Wien. Techn. Hochsch. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe von Suida.) BLOCH.

F. Ulzer und **P. Pastrovich**, *Fette und Naphthaprodukte.* Bericht über die Fortschritte auf diesen Gebieten in den Jahren 1905 u. 1906. (Chem.-Ztg. **31**. 747—48. 27/7. 770—71. 3/8. 779—81. 7/8.) BLOCH.

Richard Lüders, *Chemisch-pharmazeutische Industrie.* Bericht über Fortschritte und Neuheiten im Jahre 1906. (Chem. Ind. **30**. 354—63. 15/7. 390—97. 15/8.) BLOCH.

R. Haller, *Die Bedeutung der Struktur der Baumwollfaser für die Bleicherei, Mercerisation und Färberei.* Die Wrkg. der Bleiche, Mercerisation, Färberei, vor allem die Aufnahme der Farbstoffe in der Baumwollfaser, läßt sich durch mkr. Beobachtung von Lösungserscheinungen, besonders mit Kupferoxydammoniak, verfolgen. — Unterwirft man Baumwollfaser einer guten Halbbleiche (Imprägnieren mit Kalkmilch, Kochen unter Druck, Waschen, Säuern, Waschen, Kochen unter Druck in Lauge von 2°, Waschen und Säuern), so bleibt sowohl nach dem Kochen in Kalk als auch in NaOH die Cuticula erhalten; es ist also fraglich, ob das *Cutin*

ein talgartiges Fett darstellt. — Die Eiweißsubstanzen der im Lumen vorhandenen Protoplasmareste treten selbst nach dem Kochen mit NaOH unter Druck noch deutlich hervor. — Mit schwach essigsaurer Safraninlsg. färbt sich rohe Baumwollfaser anscheinend homogen rot, während diese Färbung umso weniger intensiv erscheint, je mehr die Bleiche fortgeschritten ist; dies ist dadurch begründet, daß nur die äußere, cutinisierte Schicht, nicht die Zellmembran gefärbt ist, u. erklärt den Umstand, daß von in basischen Farbstoffen gefärbter, ungebeizter Baumwolle nicht aller Farbstoff durch Waschen entfernbar ist. — Die Zellwand von z. B. mit Kongo gefärbter mercerisierter Baumwolle ist homogen gefärbt und läßt mit Kupferoxydammoniak nur das rot gefärbte Innenhäutchen zurück, während sich bei nicht mercerisierter die intensiv rote Cuticularschicht teils fetzenweise ablöst, teils intensiv rote Ringe und Spiralen um die kaum gefärbte, tonnenförmig angeschwollene Zellmembran bildet. Anscheinend ist die cutinisierte Schicht der Faser für gelöste Farbstoffe u. Beizen schwer durchlässig und wirkt außerdem als Filterschicht. Mit Suberin ist Cutin wegen des mangelnden Gehaltes an Phellansäure nicht identisch. — Die Mercerisation besteht nicht im Weglösen der sogenannten Cuticula, sondern im Herauslösen des der äußeren Faserschicht eingelagerten Cutins. Löst man Baumwolle in Kupferoxydammoniak und behandelt die zurückbleibenden cutinhaltigen Membranen mit konz. NaOH, so geben diese Teile mit Jod u. H_2SO_4 die rein blaue Färbung der Cellulose, während sie vor der Laugenbehandlung Braunfärbung zeigen. — Die bei der Färbung von Baumwolle mit substantiven Farben beobachteten scheinbaren Farbstoffablagerungen im Lumen sind identisch mit der infolge ihrer Imprägnierung mit Proteinsubstanzen intensiv gefärbten Innenwand der Baumwollfaser. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 125—28. 15/4. Traun.) BLOCH.

N. Planowsky, *Über die Rolle des Anthrachinons beim Ätzen von α-Naphthylaminbordeaux mit Rongalit.* Anthrachinon wirkt beim Ätzen mit Rongalit nicht katalytisch, sondern dient als Wasserstoffüberträger, indem es durch den Rongalit in *Oxanthranol* übergeführt wird, das den Azofarbstoff unter Wiederoxydation zu Anthrachinon reduziert; letzteres wird wieder durch Rongalit reduziert etc. — Chinon befördert die Wrkg. der Rongalitätze nicht. (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 109—11. 1/4. 128—31. 15/4. Iwanowo-Wosnessensk. Lab. der Baumwolldruckerei Fokin.) BLOCH.

Hans Lehmann, *Über eine neue kornlose Platte für Lippmann-Photographie.* Vf. hat auf Grund theoretischer Überlegungen eine neue kornlose Platte hergestellt, die 2 im Spektrum komplementär liegende Empfindlichkeitsmaxima mit bestimmtem relativen Intensitätsverhältnis besitzt. Die Platten werden von der Firma KRAUSEDER & Co., München, in den Handel gebracht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 279—83. Juli.) SACKUR.

M. M. Richter, *Über Äther- und Schwefelkohlenstoffexplosionen.* Anlaß zu den Unterss. des Vfs. gaben die Explosionen, die beim Umfüllen des Äthers dadurch eingetreten waren, daß der Arbeiter den Metalltrichter mit der Hand berührt hatte. Hierbei war außer elektrischen Schlägen das Übergehen elektrischer Funken bemerkt worden, so daß Reibungselektrizität die wahrscheinliche Ursache der Brände war. Der Vf. stellte etwa 200 Verss. an, indem er Wolle in Ä. hin- und herbewegte. Die Wolle wird dabei positiv, der Ä. negativ erregt. (Mit der Abnahme des Wassergehaltes des Ä. nimmt dessen Leitfähigkeit ab.) Der Vf. schlägt zur Vernichtung der elektrischen Erregung vor, einmal alle vom Ä. durchflossenen

App. und Röhren mit einer guten Erdung aus Kupfer zu versehen, ferner anstatt der beim Abfüllen benutzten Metalltrichter solche aus Glas, Steingut oder Porzellan zu verwenden. — In der gleichen Weise mit Schwefelkohlenstoff vorgenommene Verss. zeigten, daß dieser in außerordentlich hohem Grade elektrisch erregbar ist und darin durchaus dem Bzn. ähnelt. Der Vf. bringt für CS_2 die gleichen Vorsichtsmaßregeln wie für Ä. in Vorschlag. (Chem. Ind. **30**. 300—2. 1/7. [1/6.] Karlsruhe i. B.) BLOCH.

J. C. A. Simon Thomas, *Die langsame Zersetzung der nassen Schießbaumwolle.* Wiederholte Unters. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **11**. 1003; C. **99**. I. 76) einer nunmehr über 20 Jahre alten, nassen, gepreßten, mit Kreide versetzten Schießbaumwolle ergab, daß die Kreide infolge Freiwerden von HNO_3 u. HNO_2 nach und nach verbraucht wird und in den letzten 8 Jahren fast auf die Hälfte zurückgegangen ist. Die Abnahme der Stabilität ist vorläufig noch geringfügig, wird aber wahrscheinlich stärker werden, wenn die ganze Kreide verbraucht ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1143—44. 5/7. [4/4.].) BLOCH.

Ferdinand K. Kopecky, *Die Wissenschaft der Lederbereitung.* Hautpulver besitzt einen merklichen Gehalt an wasserlöslicher Substanz; bei andauerndem Waschen mit W. nimmt die Menge derselben ab und bleibt für einen gewissen Zeitraum nahezu konstant. Chromiertes Hautpulver dagegen gibt an W. keine l. Stoffe ab, da es sich durch Behandeln mit W. nicht mehr in Gelatine überführen läßt. Die Menge Cr-Salz, die diese Veränderung der Hautfaser zu sogen. „Chromleder" bedingt, schwankt, je nach der Art des Endprod., von 0,1 bis $4^1/_2$% Cr_2O_3, bezogen auf getrocknetes Pulver.

Die Frage, ob „Chromleder" eine chemische Verb. und „Chromieren", sowie „Gerben" chemische Vorgänge seien, verneint Vf. Wohl gibt es nach einer unveröffentlichten Unters. PROCTERS „Additionsverbb." wie „Hautfaser + Säure" u. „Hautfaser + Alkalihydroxyd", diese kolloidalen Verbb. sind aber weniger l. als Hautfaser selbst, so daß die Löslichkeit der letzteren einer Wrkg. bakterieller Tätigkeit und weitgehender Zers. sein muß, die durch das Auftreten von Aminen, H_2S und NH_3 leicht nachzuweisen ist. „Leder" kann daher keine chemische Verb. sein, und „Gerben" ist ein rein physikalischer Vorgang, der hauptsächlich auf Dialyse, Osmose, Diffusion, Absorption u. Adsorption beruht. „Chromleder" ist danach Hautfaser, auf welcher eine Schicht von basischem Cr-Salz oder von Cr_2O_3 niedergeschlagen ist, wodurch die Einw. kochenden W. oder anderer hydrolysierender Mittel aufgehoben wird. Beim Trocknen chromierten Hautpulvers schrumpft diese Schicht mit zusammen und bildet schließlich eine dichte, alles überziehende Hülle, die infolge ihrer Unlöslichkeit in W. die Hautfaser am Schwellen, an der Aufnahme von W. beim Wiedereinweichen hindert und somit zur Ursache für die mehr oder minder große Abnahme der Absorptionskraft des Hautpulvers für Gerbstoff wird. Ein Maß hierfür bietet der Wassergehalt geweichten und abgepreßten Pulvers, der bei gut schwellendem Pulver 70—75% beträgt.

Unter gewissen Umständen ist auch das „Färben" nichts weiter als das Überziehen der Faser mit einem gefärbten Kolloid, nämlich dann, wenn diese die Vorgänge der Osmose und Dialyse ermöglicht, wie tierische Faser (Wolle und Seide). Die verschiedenen Arten des Gerbens sind: 1. Mineralische Gerbung. Außer Cr sind alle Metalle, die basische Salze oder schwer oder unl. Hydrate bilden, Gerbmittel, u. diese Eigenschaft nimmt ab mit der zunehmenden Löslichkeit der Hydrate; die l. Hydrate bilden nach PROCTER (Grundsätze der Lederbereitung) Additionsverbindungen mit der Hautfaser. — 2. Vegetabilische Gerbung. Es ist dafür zu sorgen, daß der Vorgang stets ein physikalischer bleibt; zu dem Zwecke müssen

BIBLIOTEKA GŁ. Krakowie

Verluste an Hautsubstanz in löslicher Form vermieden u. die Fll. zu Beginn des Gerbens sauer gehalten werden; dann können Ndd. einer Additionsverb. nicht entstehen u. das sogen. „Totgerben" des Leders, bezw. auf dieser Stufe noch der Haut, kann nicht eintreten. — 3. Fett- u. Ölgerbung (Sämischleder). Durch mechanische Bearbeitung wird die Hautfaser mit einem feinen Öl- oder Fetthäutchen überzogen, das sie vor einer Hydrolysation schützt; es genügen hierzu ganz geringe Mengen Fett oder Öl. Durch Behandeln des Leders mit Na_2CO_3 ist dieses Häutchen nicht zu entfernen, wohl aber durch Verwendung von NaOH; das Leder nimmt darauf wieder die Eigenschaften von Haut an. — 4. Formaldehydgerbung. 2—3 Tropfen Formaldehyd von 40% geben mit 50—100 g Öl eine schwer trennbare Emulsion; da Häute aller Art merkliche Mengen Fett enthalten, erklärt sich die Verwendung von Formaldehyd zum Gerben leicht; hierdurch soll das in der Haut vorhandene Fett in eine Emulsion übergeführt und gleichmäßig über dieselbe verteilt werden. — 5. Gerben mittels Anilinfarbstoffen nach ZACHARIAS; er führte die Verwendung von S. vor dem Gerben ein, als nächsten Schritt zur Herst. rein physikalischer Bedingungen während der Zeit des Verfahrens, und benutzte zu gleicher Zeit die krystallisierenden Alkalisalze verschiedener Farbstoffe, die sich durch Absorption oder Adsorption auf der Haut in kolloidalem Zustande niederschlagen, nachdem die Salze durch die vorher von der Haut aufgenommene S. zersetzt worden sind. (Collegium **1907**. 273—76. 27/7. 277—79. 3/8.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 186005 vom 1/10. 1905. [2/7. 1907].

Valentiner & Schwarz, Leipzig-Plagwitz. *Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diazo- und Tetrazoverbindungen durch Zersetzung mit konzentrierter Flußsäure.* Das Verf. zur Darst. aromatischer *Fluorverbb.* aus *Diazo-* und *Tetrazoverbb.* durch Zers. mit konzentrierter Flußsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Zers. in Ggw. von *Eisenchlorid* ausführt. Die Ausbeute erhöht sich durch einen etwa 5%ig. Zusatz von Eisenchlorid in 10%ig. Lsg. auf etwa 40% des Ausgangsmaterials. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Difluordiphenyl* aus *Benzidin.*

Kl. 12o. Nr. 186214 vom 25/11. 1905. [3/7. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure.* Es wurde gefunden, daß die für therapeutische Zwecke wichtige *Monojodbehensäure* sich glatt in der Weise erhalten läßt, daß man auf die bisher unbekannte *Monobrombehensäure*, die aus *Erucasäure* durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht, Jodmetalle in Ggw. von Eg. einwirken läßt. An Stelle von Jodnatrium können auch andere Jodmetalle und an Stelle von Eisessig andere Lösungs- oder Verdünnungsmittel angewendet werden.

Kl. 12p. Nr. 186456 vom 27/8. 1905. [15/6. 1907].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyliminopyrimidinen.* Das Verf. zur Darst. von 2-Alkyliminopyrimidinen besteht darin, daß man Guanidinderivate der allgemeinen Formel: $X \cdot N : C(NH_2)_2$ (X = Alkyl [Alphyl oder Aryl])

mit oder ohne Zusatz alkalischer Kondensationsmittel mit Malonylhaloiden, Malonaminsäureestern, Cyanessigestern oder den Mono- u Dialkylderivaten dieser Malonsäureabkömmlinge kondensiert. Die so erhältlichen *2-Alkyliminopyrimidinderivate* sind ohne Ausnahme dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Einw. hydrolysierender Mittel, z. B. Erhitzen mit SS., in *Barbitursäuren* übergehen. So liefert z. B. das aus *Phenylguanidin* u. *Diäthylcyanessigester* entstehende *2-Phenylimino-4-imino-6-oxy-5-diäthylpyrimidin* bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin u. Ammoniak die bekannte *5-Diäthylbarbitursäure* (2·4·6-Trioxy-5-diäthylpyrimidin). Genau so verhält sich das entsprechende 2-Methylderivat. Ebenso wie das Phenyl- und *Methylguanidin* reagieren auch deren höhere Homologen; so entsteht z. B. aus *p-Tolylguanidin* und Dipropylcyanessigester das *2-p-Tolylimino-4-imino-6-oxy-5-dipropylpyrimidin* und aus Äthylguanidin und Dimethylmalonylhaloid das 2-Äthylimino-4,6-dioxy-5-dimethylpyrimidin. Aus *Phenylguanidin* und *Cyanessigester* entsteht *2-Phenylimino-4-imino-6-oxypyrimidin*, F. 244°; l. in starken SS. u. Alkalien. Aus *Methylguanidin* und *Diäthylcyanessigester* erhält man *2-Methylimino-4-imino-5-diäthyl-6-oxypyrimidin*. Kleine, glänzende Prismen, schm. bei 265° unter Gasentw.; ll. in SS. u. Ätzalkalien, wl. in k. W. u. A. Aus *Diäthylmalonylchlorid* u. *Phenylguanidin* gewinnt man *2-Phenylimino-5-diäthyl-4,6-dioxypyrimidin*, feine Nadeln, F. 253°, in A. wl.

Kl. 12q. Nr. 185663 vom 22/4. 1906. [14/5. 1907].

Irma Goldberg, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate.* Nach den Angaben von M. Schöpff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 903 u. 3281) gelingt es nicht, *p-Nitrochlorbenzol* mit *Anilin* zu kondensieren. Bei der Wiederholung der dort angegebenen Versuche zeigte sich nun, daß eine Kondensation zwischen *p-Nitrochlorbenzol* und *Anilin* nicht eintritt, daß es aber gelingt, die Vereinigung dieser beiden Körper zu bewirken, wenn man der Reaktionsmasse Kupferjodür oder eine Mischung von Kupfer und Jod in kleinen Mengen, sowie salzsäurebindende Mittel, z. B. Kaliumcarbonat, zusetzt. Auf diese Weise gelingt es ganz allgemein, obiges Chlornitroderivat mit aromatischen Verbb., die eine Aminogruppe enthalten, zu kondensieren. Die eintretende Reaktion wird durch die folgende Gleichung:

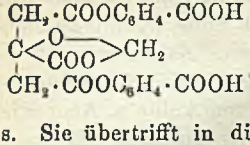
$$C_6H_4<^{Cl\,(1)}_{NO_2\,(4)} + NH_2\cdot R = C_6H_4<^{NH\cdot R}_{NO_2} + HCl,$$

in welcher R ein aromatisches Radikal oder ein Derivat desselben darstellt, veranschaulicht. Die Patentschrift beschreibt die Darst. von *p-Nitrodiphenylamin* aus *Anilin* u. Chlornitrobenzol, *4,4¹-Dinitrodiphenylamin* aus p-Nitranilin und dem genannten Chlornitroderivat. Das unter Verwendung von *p-Toluidin* erhältliche *p-Nitro-p'-tolylphenylamin* bildet nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. grünliche Krystalle, F. 138°; ll. in A., Bzl. u. Eg.; swl. in Lg. *4-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure* aus *Anthranilsäure* und p-Nitrochlorbenzol erhalten, bildet eine grünlich gefärbte, körnige M., nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 211° schm. Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe auf und ist ll. in A. und Eg., zl. in Ä. und Bzl., unl. in Lg.

Kl. 12q. Nr. 185800 vom 23/3. 1906. [25/5. 1907].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylsalicylsäure.* Es wurde gefunden, daß man durch Einw. der aus Methylencitronensäure oder ihren Salzen und Fünffachhalogenphosphor er-

hältlichen *Dihalogenide der Methylencitronensäure* auf *Salicylsäure* oder ihre Salze die bisher unbekannte *Methylencitrylsalicylsäure* der nebenstehenden Formel erhält.



Bei Anwendung der freien Salicylsäure verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man der Reaktionsmasse halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Chinolin, Dimethylanilin etc., zufügt. Die so erhältliche neue S. zeichnet sich durch Geschmackfreiheit und Reizlosigkeit aus. Sie übertrifft in dieser Beziehung selbst die bisher in der Therapie vielfach als Ersatzmittel für Salicylsäure angewandte Acetylsalicylsäure u. hat sich als ein wertvolles Antirheumaticum erwiesen. Für ihre therapeutische Verwertung ist dabei noch von Bedeutung, daß bei ihrer Spaltung im alkal. Darmsaft gleichzeitig auch der darin enthaltene Formaldehyd zur Abspaltung gelangt. Die *Methylencitrylsalicylsäure* bildet farblose Krystalle, F. 150—155°; in A., Aceton und Essigäther ll.; wl. in Ä. und Bzl., fast unl. in W. und PAe. In Sodalsg. löst sie sich unter B. des *Natriumsalzes* auf.

Kl. 12q. Nr. 186111 vom 16/1. 1906. [7/6. 1907].

Carl Sorger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester.* Die Darst. von *Salicylsäureglycerinester* (vergl. Patt. 126311 u. 127139; **C. 1901.** II. 1186. u. **1902.** I. 83) gelingt nun, indem man den *Salicylsäuremethyl-* oder *-äthylester* mit *Glycerin* erhitzt. Die Rk. verläuft in der Weise, daß der niedrigmolekulare Alkohol aus dem Ester austritt, bezw. abdestilliert, u. durch den höheren, mehrwertigen, das Glycerin, ersetzt wird. Bei der vorliegenden Rk. geht der Austausch des Methylalkohols beim Erhitzen mit Glycerin leichter vor sich, als der des Äthylalkohols. Fördernd wirkt eine geringe Menge Natronhydrat oder Natriumsalz, wie Carbonat, Acetat, Salicylat, denen katalytische Wrkgg. zukommen; mehr Natron wirkt verseifend. Durch den Natronzusatz wird auch die B. gefärbter Nebenprodd. fast vollständig vermieden. Das Reaktionsprod. kann unmittelbar für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden, oder der Salicylsäureglycerinester kann aus demselben durch Eingießen in heißes W. und darauf folgende Extraktion der wss. Lsg. mit Ä. abgeschieden werden. Aus Ä. umkrystallisiert, bildet er feine, weiße Nadeln, deren Eigenschaften mit denen des bekannten *Monosalicylsäureglycerinesters* übereinstimmen.

Kl. 12q. Nr. 186263 vom 3/1. 1906. [11/6. 1907].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184269 vom 1/11. 1903; vgl. **C. 1907.** II. 367.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsprodukts aus Formaldehyd und Holzteer.* Durch Pat. 184269 ist ein Verf. zur Darst. eines Kondensationsprod. aus *Formaldehyd* u. *Holzteer* geschützt, welches darin besteht, daß man *gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd* auf *Holzteer* unter Ausschluß von Kondensationsmitteln einwirken läßt. Bei weiterer Durcharbeitung dieses Verf. wurde nun gefunden, daß man das ganze Darstellungsverf. wesentlich abkürzen und dabei unter Umgehung der Ätherbehandlung ein Kondensationsprod. in höherer Ausbeute erhalten kann, wenn man ein inniges Gemenge von *Holzteer* und *polymerem Formaldehyd*, bezw. *Formaldehyd*lsg. unter vermindertem Druck erhitzt. Das so erhältliche Kondensationsprod. ist im wesentlichen identisch mit dem im Hauptpatent beschriebenen; es zeigt nur eine etwas größere Löslichkeit in Aceton, Chlf. und Alkalien.

Kl. 26d. Nr. 182084 vom 1/5. 1906. [2/4. 1907].

P. von der Forst, Hazlinghausen i. W., *Verfahren zur Abscheidung von Cyan, Blausäure, Cyan- und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen.* Das Verf. beruht

auf der Beobachtung, daß die Doppelcyanide des Kupfers besser zur Absorption des Cyans geeignet sind und ein viel reineres Endprod. geben, als die Eisensalze; dasselbe läßt sich entweder in der Weise ausführen, daß man in eine *Erdalkali-* oder *Alkalihydroxyd-* oder *Ammoniaklösung*, durch welche das von Cyan etc. zu befreiende Gas streicht, tropfenweise die Lsg. eines *Kupfersalzes* einfließen läßt, wobei ein Ausfällen von Schwefelkupfer vermieden u. eine vollständige Absorption des Cyans in einer klaren Lsg. erreicht wird, oder wenn man als Waschfl. das gewöhnliche Gaswasser mit über 3% Ammoniakgehalt benutzt u. in dasselbe am besten um die Öffnungen herum, aus welchen das Gas einströmt, *metallisches, Kupfer* legt. Cyan, Blausäure, Cyan- u. Rhodanverbb. verbinden sich beim Durchstreichen der Waschfl. mit dem im Gaswasser aufgel. Kupfer u. dem vorhandenen Ammoniak unter B. komplexer Verbb., wie $(NH_4)_3Cu(CN)_4$, wobei die mit Cyan gesättigte Waschfl. nur wenig Schwefelwasserstoff absorbiert und vollständig klar bleibt. Verhältnismäßig geht nur wenig Kupfer in Lsg. Das Cyan gewinnt man aus der Waschfl. entweder durch Auskrystallisieren, Ausfällen des Cyans nach bekannten Methoden oder durch Dest. mit verd. SS.

Kl. 26d. Nr. 183519 vom 12/3. 1905. [4/5. 1907].

Emil Ott, Zürich, *Verfahren und Vorrichtung zum Waschen von Gasen.* Zum *Waschen von Gasen*, insbesondere zum vollständigen *Entfernen des Schwefelwasserstoffs aus Leuchtgas* wird das Gas nun durch eine Anzahl aneinander sich anschließender kleiner Räume geleitet u. in jedem derselben durch ein wasserstrahlgebläseartig wirkendes enges Rohr zugleich mit der Waschfl. unter Druck getrieben, aus welchem die zerstäubte Fl. gegen eine der Rohrausmündung nahen, als Sammel- und Ablauffläche dienende Prellfläche geworfen wird. Nicht absorbiertes Gas und Waschfl. werden von dort getrennt abgeführt; ersteres tritt in den nächsten Waschraum über, wo es mit einer neuen Menge Waschfl. in gleicher Weise wie vorher in innige Berührung gebracht und gewaschen wird.

Kl. 26d. Nr. 184855 vom 15/12. 1904. [23/5. 1907].

Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft u. Julius Bueb, Dessau, *Verfahren, Braunkohlengeneratorgas für die Fortleitung auf weitere Strecken und für Motorenbetrieb geeignet zu machen. Braunkohlengeneratorgas* ist für Motorenbetrieb u. für die Fortleitung auf weitere Strecken infolge seines *Paraffingehaltes*, der ein Verstopfen der Leitungen und Ventile zur Folge hat, ungeeignet; zur Behebung dieses Mangels wird dasselbe nun, nachdem es zweckmäßig vorher auf Lufttemperatur abgekühlt ist, mittels eines Kompressors mit einem Druck von mehreren Atmosphären in einen größeren Sammelbehälter hineingedrückt, aus welchem es am entgegengesetzten Kopfende ununterbrochen in die Verbrauchsleitung expandiert. Hierbei scheiden sich im Druckbehälter Paraffin u. Wasserdampf vollständig aus. Die Reinigung des Behälters vom im Inneren desselben abgesetzten Paraffin geschieht durch Einblasen von Wasserdampf, wobei das Paraffin schmilzt und mit dem Kondenswasser als Fl. abgelassen wird.

Kl. 26d. Nr. 185419 vom 13/12. 1905. [10/6. 1907].

Walther Feld, Hönningen a. Rh., *Verfahren, Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen oder anderen Industriegasen mit Magnesiumsalzlösungen auszuwaschen.* Das Auswaschen von Kohlensäure und Ammoniak aus Gasen mittels Magnesiumsalzlösungen verdient zwar wegen der leichten Regenerierbarkeit der Waschfl. vor der Verwendung der Alkali- und Erdalkalisalzlsgg. den Vorzug, doch ergeben

sich durch die Ausscheidung von die Wasch- und Ammoniakabtreibeapparate verstopfenden unl. Magnesiumcarbonaten wieder Schwierigkeiten, da bei Anwendung konz. Magnesiumsalzlsgg. die Waschlaugen sowohl im Waschapp., als auch im Ammoniakabtreibeapp. bei der Regenerierung der Waschfl. zu einem steifen Brei erstarren. Dies wird nun dadurch vermieden, daß den Waschlaugen andere *Salze*, am besten *Alkali-* oder *Ammoniumsalze* zugesetzt werden, wodurch sowohl das Festwerden der M. im Waschapp. verhindert, als auch die Abtreibung des Ammoniaks erleichtert wird. Die Vorgänge bei beiden Prozessen bei Verwendung einer Lsg. von Chlormagnesium mit Beigabe von Chlorammonium als Waschfl. werden durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:

I. Absorptionsvorgang:

$$MgCl_2 + 2NH_4Cl + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = 4NH_4Cl + MgCO_3.$$

II. Abkochung des Ammoniaks:

a. $2MgCO_3 + 8NH_4Cl + H_2O = MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 8NH_4Cl + CO_2$,

b. $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 8NH_4Cl = 2(MgCl_2 \cdot 2NH_4Cl) + 4NH_3 + CO_2 + 2H_2O$.

Hieraus wird ersichtlich, daß zuerst nur Kohlensäure entwickelt wird, welche getrennt aufgefangen werden kann.

Kl. 28a. **Nr. 183415** vom 11/5. 1905. [26/4. 1907].

Alexander Kumpfmiller, Hemer, Westf., *Verfahren zur Reinigung von Sulfitablauge.* Zwecks Gewinnung eines *gerbenden* und vor allem *füllenden Extraktes für vorgegerbtes Leder*, bezw. eines *füllenden Zusatzes zur Farbbrühe* aus Sulfitzellstoffablauge wird diese Ablauge ohne Zusatz eines basischen Salzes durch Erhitzen von der schwefligen Säure befreit, wobei auch das Calciummonosulfit ausfällt, worauf der Rest von gebundenem Kalk durch Zusatz einer ein unl. Kalksalz bildenden organischen S. beseitigt wird. Das Verf. gewährt den Vorteil, daß dabei jeder schädigende Kalkzusatz vermieden wird.

Kl. 28a. **Nr. 184449** vom 20/6. 1905. [29/4. 1907].

Arthur Weinschenk, Mainz, *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen.* Das Verf. benutzt als *Gerbstoff* eine offenbar sehr wenig beständige *Verb. aus Formaldehyd* und *α- oder β-Naphthol*, die entweder vorher durch Zusammenreiben von Formaldehydlsg. mit den genannten Phenolen erzeugt und den zu gerbenden Blößen zugegeben wird oder auf denselben dadurch vorübergehend erzeugt wird, daß sie entweder zunächst mit *Formaldehyd* und dann mit *α- oder β-Naphthol* oder umgekehrt behandelt werden. Der neue Gerbstoff ist löslicher in W. als die Naphthole; die wss. Lsg. scheidet beim Stehen, Erwärmen, Verdampfen, sowie beim Zusatz von Salzsäure *Methylendinaphthol*, $CH_2 = (C_{10}H_7O)_2$, aus. Aus dem damit erzielten Leder lassen sich die hydroxylierten Naphthalinderivate durch konz. Alkalien oder SS. unter mehr oder weniger starker Zers. ganz oder teilweise wieder abspalten.

Kl. 28a. **Nr. 185050** vom 8/5. 1906. [29/5. 1907].
(Zus.-Pat. zu Nr. 184449 vom 20/6. 1905; vgl. vorstehend.)

Arthur Weinschenk, Mainz, *Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen.* An Stelle des *Formaldehyds* lassen sich bei dem Verf. des Hauptpat. nun auch andere *Aldehyde der aliphatischen* u. der *aromatischen Reihe*, wie *Acetaldehyd, Resorcyl-* u. *Pyrogallolaldehyd* verwenden.

Schluſs der Redaktion: den 26. August 1907.