

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 10.

7. September.

Apparate.

Charles Wilson Greene, *Eine neue Form eines Extraktionsapparats*. Während bei dem gewöhnlichen SOXHLETSchen Extraktionsapp. die h. Dämpfe aus dem Kolben in ein Seitenrohr entweichen, u. die Extraktion mit einem k. oder höchstens lauwarmem Lösungsmittel erfolgt, ist der hier beschriebene App. so eingerichtet, daß die h. Dämpfe die zu extrahierende Substanz umspülen, und das Kondensat stets annähernd auf dem Kp. des Lösungsmittels gehalten wird. Der App. besteht aus einem Glaskolben, einem in den Hals desselben eingeschlifenen Mittelstück u. einem auf dies aufzusetzenden Kühler, dessen inneren Teil das kühlende W. durchfließt, wogegen die h. Dämpfe des Lösungsmittels den äußeren Teil einnehmen. In dem Mittelstück befindet sich eine Tasse, welche den Goochtiiegel oder Papierfingerhut mit der zu extrahierenden Substanz aufnimmt, und welche mit dem erstgenannten Glaskolben durch einen Heber kommuniziert. (Journ. of Biol. Chem. 7. 503—7. Juni.) HENLE.

Apparat zum kontinuierlichen Filtrieren unter Vakuum. Der App., der im Original abgebildet ist, besteht in seinen Hauptteilen aus einem Büchnertrichter und zwei Scheidetrichtern, die durch geeignete Verbindung ein kontinuierliches Absaugen ermöglichen. Der App. eignet sich zum Verarbeiten großer Flüssigkeitsmengen, Auswaschen von Ndd., Extrahieren etc. Bezugsquelle F. u. M. LAUTENSCHLAGER, Frankfurt a. M. (Chem.-Ztg. 34. 587. 4/6.) ALEFELD.

Henrik Bull und Leif Saether, *Ein einfacher Apparat zur Ausführung von Bromierungen*. Bei dem im Original abgebildeten App. erfolgt die Bromierung in einem schräg gestellten Kölbchen, wobei als Rührer ein Glasrohr dient, durch das gleichzeitig das Br eingeführt wird. Damit das Br stets mit der gleichen Geschwindigkeit eintritt, läßt man es aus einem capillar ausgezogenen Glasrohr zutropfen. Der App. eignet sich besonders zur *Bestimmung der Bromide der stark ungesättigten Fettsäuren*; die durchschnittliche Abweichung betrug bei mehrfach wiederholten Bestst. nur 0,09%. (Chem.-Ztg. 34. 649. 21/6. Bergen, Norw.) HÖHN.

Rich. Müller, *Neue und praktische Form des Chlorcalciumrohres in U-Form*. Die beiden Schenkel des Rohres sind nach der gemeinsamen Mittelachse zu gebogen und berühren sich, so daß ein Zerdrücken selbst bei Anwendung stärkeren Druckes ausgeschlossen ist; ferner nimmt das Rohr weniger Platz ein als die gewöhnliche Form. Abbildung im Original. DRGM. Zu beziehen von CORNELIUS HEINZ, Aachen. (Chem.-Ztg. 34. 649. 21/6.) HÖHN.

K. Matton, *Zusatz zu dem Artikel: Neuer Sicherheitsheber*. Vf. hat den Sicherheitsheber (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 23. 20—21; C. 1910. I. 1086) in der Weise verbessert, daß derselbe mittels eines Ansatzrohres auch zum Absaugen von klaren,

über Ndd. befindlichen Fl. verwandt werden kann, ohne die Ndd. aufzurühren. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1214—15. 1/7. [24/5.]) ALEFELD.

Arthur L. Day und **Fred. Eugene Wright**, *Heizmikroskope*. Vf. weisen auf die beträchtlichen Abweichungen ihrer Instrumente von dem DOELTERSchen hin (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 567; C. **1909**. II. 1289). Sie wollten das Heizmikroskop zu einem wertvolleren quantitativen Instrumente machen und konnten in dem ihrigen ohne Schwierigkeit die Temp. des Ofens einige Stunden lang konstant erhalten (bis auf wenige Zehntel eines Grades bei 1500°), ebenso sank bei Wiederholung von Verss. die Differenz der Resultate auf 0,01 des Betrags, der sich vor Anbringung der Verbesserungen herausgestellt hatte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 423—25. 1/7.) ETZOLD.

von der Heide, *Rapidkühler*. Die starke Kühlwirkung kommt dadurch zustande, daß das Kühlwasser dreimal den App. durchströmt. Der App. wird in 12 cm Länge hergestellt mit Schlifren für Soxhletextraktionen und Corleisapparate. Bezugsquelle A. EBERHARD, vorm. NIPPE, Berlin. (Chem.-Ztg. **34**. 716. 7/7. Berlin. Lab. ZUNTZ.) ALEFELD.

Nic. Teclu, *Die Acetylenlampe als Unterrichtsmittel*. Vf. beschreibt eine im Original abgebildete *Acetylenlampe* zu Unterrichtszwecken, die von W. J. ROHRBECKS Nachfolger in Wien angefertigt wird. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **82**. 183 bis 185. 8/7. [April.] Wien. Chem. Lab. d. Handels-Akad.) POSNER.

J. Louis Foucar, *Differentialdestillation*. An Hand einer Zeichnung wird ein App. zur Trennung verschiedener miteinander gemischter Fl. von verschiedenem Kp. durch Dest. nach Einrichtung und Wrkg. beschrieben und seine Vorzüge vor Apparaten gleicher Art hervorgehoben. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 789—91. 15/7. [6/6.*].) RÜHLE.

Aug. Kumm, *Dampfbad für leicht brennbare Flüssigkeiten*. In diesem trichterförmigen Dampfbad bestreicht der Dampf strahlenbüschelförmig den Kolben; das Kondenswasser entweicht durch ein gebogenes Abflußrohr. Abbildung im Original. DRGM. Hergestellt von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. **34**. 801. 28/7. Karlsruhe.) HÖHN.

Arnold Hahn, *Ein bequemer Kühler*. Die Kühlung erfolgt durch ein über das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens zu schiebendes, kühlmantelähnliches Reservoir für W., Kältemischung etc., mit einer großen Füllöffnung am oberen Ende und durch Quetschhahn zu verschließendem Abflußrohr. Vorzüge des App. sind Zeitersparnis, Unabhängigkeit von Schläuchen und Wasserleitung und erweiterte Kühlmöglichkeit. Abbildung im Original. Zu beziehen von P. ALTMANN, Berlin. (Chem.-Ztg. **34**. 809. 30/7. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Robert B. Sosman, *Das Platinrhodiumthermoelement von 0° bis 1755°*. Im Anschluß an frühere Arbeiten von DAY und CLEMENT (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 405; C. **1909**. I. 53) und DAY und SOSMAN (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 93; C. **1910**. I. 1085) prüft Vf. die Verwendbarkeit des Thermoelements in dem weiten Intervall von 0—1755°. Es werden zunächst durch direkte Messungen Fixpunkte gesucht, alsdann wird die Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft u. der Temp. ermittelt, welche durch parabolische Kurven darstellbar ist. Die den Temp. entsprechenden Mikrovoltzahlen werden in einer

Tabelle zusammengestellt. Als Normalelement wurde Pt:(90 Pt + 10 Rh) gewählt, als Fixpunkte gelten: W. (E.) 0, W. (Kp.) 100, Naphthalen (Kp.) 217,7, Benzophenon (Kp.) 305,4, Cd (F.) 320,2, Zn (F.) 418,2, Sb (Kp. in CO) 629,2, Ag (Kp. in CO) 960,0, Au (Kp.) 1062,4, Cu (Kp. in CO) 1082,6, Diopsid (Kp.) 1391,2, Ni (Kp. in N₂) 1452,3, Co (Kp. in N₂) 1489,8, Pa (Kp.) 1549,2, Pt (Kp.) 1755. Nach dem Normalelement kann man jedes andere eichen, man denkt sich die Ergebnisse des ersteren als gerade Linie, bestimmt die für das letztere sich bei festen Temp. ergebenden Abweichungen in Mikrovolt nach der positiven oder negativen Seite und erhält so eine Abweichungskurve, welche zur Interpolation geeignet ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 1—15. Juli. Carnegie Institution of Washington.) ETZOLD.

C. A. Jacobson und S. C. Dinsmore, *Ein Scheideapparat*. Kombination des auf S. 265 beschriebenen Hebers mit einem zweikugeligen Scheidetrichter. (Amer. Chem. Journ. 44. 84—85. Juli. Nevada. Agricultural Exper. Stat.) PINNER.

William Miller, *Ein Gasthermometer für konstanten Druck*. Die bisherigen Konstruktionen für Gasthermometer bei konstantem Druck besaßen den Übelstand, daß der auf das Quecksilber wirkende Teil des Gases eine tiefere Temp. besitzt, als die Hauptmenge des Gases. Die vorliegende Konstruktion vermeidet diese Fehlerquelle. Durch ein siphonartiges Rohr wird Quecksilber, welches einen Teil der Thermometerkugel füllt, bei der Ausdehnung des Gases herausgetrieben u. sein Volumen in einer beweglichen Meßbürette, deren vertikale Verschiebung den Druck reguliert, aufzufangen. Ein Capillarrohr verbindet den Gasraum der Thermometerkugel mit dem einen Schenkel eines U-Rohres, welches außerhalb des Heizgefäßes zwischen Meßbürette u. Thermometerkugel angebracht ist u. die Einstellung des konstanten Druckes ermöglicht. Als Demonstrationsinstrument ist dieses Thermometer ohne weiteres zu verwenden. Zur Ausführung genauer Messungen muß man einfache Korrekturen für die Wärmeausdehnung des Glases und des Quecksilbers anbringen. (Philos. Magazine [6] 20. 296—302. August.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Murmann, *Über allgemeine Fehler bei Atomgewichtsbestimmungen*. Vf. ist der Ansicht, daß die Verschiedenheiten der Ergebnisse der At.-Gewichtsbest. auf 2 Fehler zurückzuführen sind: 1. müßten wegen der Absorption von Gasen die gesamten Wägungen im Vakuum vorgenommen werden; 2. müßten möglichst große Mengen von Substanz untersucht werden (mindestens 10 g). (Vgl. auch GUYE, ZACHARIADÈS, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 593; C. 1909. II. 1830.) (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 159—60. 1/7. Pilsen.) ALEFELD.

G. Friedel und F. Grandjean, *Bemerkungen über die „flüssigen Krystalle“ von O. Lehmann*. Kritische Nachprüfung mancher, auf die fl. Krystalle bezüglichen Tatsachen an der Hand von LEHMANN'schem Versuchsmaterial mit dem Krystallisationsmikroskop. Trotz aller Ähnlichkeiten mit den Krystallen darf man die Körper nicht einfach als fl. Krystalle ansprechen. Die Verhältnisse liegen viel komplizierter.

Fl. *Azoxyphenetol* zeigt bei 134—165° u. Mk. bei gekreuzten Nikols verschieden orientierte, doppelbrechende Flecken, ähnlich wie ein Granitdünnschliff. Jedem Fleck entspricht ein anderer Drehungswinkel zwischen den Nikols, um Auslöschung zu erreichen. Die Flecke erscheinen meist unverändert wieder, wenn

man das Präparat auch zwischendurch aufschmilzt oder erstarren läßt. Verschiebung des Objektträgers verschiebt die Grenzen der einen Flecke, Verschiebung des Deckglases die der anderen. Mit dem Polarisator beobachtet man nur die Konturen der auf dem Objektträger haftenden Flecke, mit dem Analysator nur die der am Deckglas haftenden! Der Polychroismus, der bestimmt ist durch die beiden Arten von Flecken, ist um so stärker, je dicker die Schicht der Fl. ist; er gehört der Fl. an, nicht den Grenzschichten. Man muß scharf unterscheiden zwischen den beiden orientierten Capillarschichten an den Gläsern und der Fl. dazwischen. Die theoretisch möglichen Hypothesen über die optische Natur der verschiedenen Schichten werden zusammengestellt u. diskutiert. Dabei wird eine von POINCARÉ eingeführte geometrische Darst. benutzt. Sie vereinfacht die Diskussion der Änderungen, die ein Lichtstrahl erfährt, wenn er durch Medien geht, die doppelbrechend sind oder Drehungsvermögen besitzen. Doch entziehen sich diese optischen Diskussionen im einzelnen jeder kurzen Wiedergabe. Folgende Hauptmöglichkeiten sind vorhanden: 1. die Fl. ist doppelbrechend, die Capillalhäutchen haben Drehungsvermögen, 2. Fl. und Capillalhäutchen sind doppelbrechend, 3. die Fl. ist isotrop und besitzt Drehungsvermögen, die Oberflächenhäutchen sind doppelbrechend. Die erste Hypothese ist gänzlich unzureichend zur Erklärung aller Erscheinungen, die zweite nur mit zahlreichen komplizierten Hilfsannahmen; die dritte gibt fast alle Erscheinungen ungezwungen wieder, falls man Drehungsvermögen und Doppelbrechung sehr groß annimmt. Jedenfalls löst man nicht alle Schwierigkeiten, wenn man die Fl. einfach als „Kristall“ anspricht.

Betrachtet man Tropfen Azoxyphenetol auf einem Objektträger ohne Deckglas, so zeigt eine reine konvexe Oberfläche nur verschwommene Flecke. Die optische Orientierung des Häutchens wechselt kontinuierlich von Punkt zu Punkt. Befindet sich Staub auf der Oberfläche, so geht von jedem Staubeilchen ein Fleck mit bestimmter Orientierung aus, wie dort, wo die Fl. auf einer festen Unterlage ruht (die nicht Glas zu sein braucht).

Die sog. „fl. Krystalle“ bestehen augenscheinlich aus zwei verschiedenen, nicht mischbaren Fl., die bis auf ihre optischen Eigenschaften fast identisch sind. Die Tropfen des Azoxyphenetols sind von Fäden durchsetzt, die auch im natürlichen Licht zu erkennen sind. Dies Fadenwerk erscheint nach dem Aufschmelzen, im Gegensatz zu den orientierten Flecken, in veränderter Gestalt. Die beweglichen schwarzen Fäden enden häufig in breite Bänder mit parallelen Konturen. Ganz gleich mit was für Licht man beleuchtet, das von solchem Band ausgehende Licht ist stets polarisiert, und die Polarisationsrichtung hängt nur von dem orientierten Fleck ab, durch den man das Band anvisiert. Die Vff. erklären die Erscheinungen damit, daß in der Fl. zellenartige Scheidewände (des surfaces de cloisonnement) zwischen zwei optisch verschiedenen Phasen existieren; diese Wände projizieren sich in das Gesichtsfeld als Fäden oder Bänder, während man sie in einem Stereoskopmikroskop körperhaft und im Raum bewegt sieht. Nimmt man die Fl. als sehr stark drehend an, so kann man die Erscheinungen erklären.

Zusatz eines Lösungsmittels erlaubt nach LEHMANN, manche Erscheinungen besser zu beobachten, kompliziert aber die Verhältnisse sehr stark.

Setzt man zu dem Azoxyphenetol Kolophonium, so erscheinen matte Banden, die sich in „Kernpunkten“ schneiden. Die verschiedenen Arten werden eingehend beschrieben und unterschieden. Man kann die Kernpunkte ähnlich auch in der reinen Fl. sehen, wenn man die isotrope Schmelze rasch abkühlt. Die Kernpunkte hängen, wie eingehende Verss. zeigen, mit den Scheidewänden im Schoß der Fl. zusammen (s. o.); wenn eine Wand an dem oberen Glase, eine andere am unteren haftet, so sind die scheinbaren Schnittpunkte der Scheidewände jene Kernpunkte. Der Zusatzkörper, wie Kolophonium, hindert den Kontakt von Glas u. Schmelze;

bei schnellem Abkühlen der isotropen Fl. ohne Zusatz kann man vorübergehend ganz dieselben Erscheinungen beobachten, wie mit Zusatz.

Bei dem Kondensationsprod. von *Benzaldehyd* und *Benzidin* findet man dieselben Erscheinungen wie beim Azoxyphenetol, außerdem sieht man noch homogene Flecke, die sich bei keiner Stellung der Nikols aufhellen. Der eine Brechungsindex der daneben liegenden doppelbrechenden Flecke ist gleich dem der dunklen, homogenen Flecke, der andere ist ganz erheblich größer. Die dunklen Flecke sind ganz schwach positiv doppelbrechend; sie scheinen von der übrigen Fl. durch horizontale Scheidewände abgetrennt zu sein. Jedenfalls genügt LEHMANN'S „Homoeotropie“ nicht, um die Existenz der ganz schwach doppelbrechenden Flecke in der enorm doppelbrechenden anderen Fl. zu erklären. Mitunter zeigt auch das Azoxyanisol vorübergehend solche dunklen Flecke.

LEHMANN'S „fließende Krystalle“ haben kaum Krystalleigenschaften. Sie löschen niemals gleichmäßig aus; es sind keine Individuen, sondern Konglomerate von kleinen Fasern. Die sphärischen Sphärolithe, die homogenen Krystalle und die kugelförmigen Tropfen LEHMANN'S sind optische Täuschungen. Scheidewände treten auf wie bei den flüssigen Krystallen. Bei den optischen Erscheinungen handelt es sich wieder um Oberflächeneffekte. Man ist bei der Charakterisierung der „fließenden und der flüssigen Krystalle“ vorschnell gewesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 192—239. Mai-Juni; C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 327—29. [25/7.*])

W. A. ROTH-Greifswald.

Th. Svedberg, *Über die Bildung disperser Systeme durch Bestrahlung von Metallen mit ultravioletem Licht und mit Röntgenstrahlen.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 32. 1—16. 6/5. — C. 1910. I. 1480.)
BUSCH.

W. Nernst, *Neuere Entwicklung der Theorie der galvanischen Elemente.* Der Vortragende gibt eine kurze Darst. der von ihm entwickelten osmotischen u. thermodynamischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung. Letztere ist durch die Berechnungen von MAGNUS über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen erfolgreich weiter geführt worden. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 273; C. 1910. I. 1823.) Die Kombination der osmotischen mit der thermodynamischen Betrachtungsweise ermöglicht auch die Berechnung von Potentialdifferenzen, die früher der Vorausberechnung nicht zugänglich waren. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 517 bis 520. 15/7. [6/5.*] Vortrag. Hauptversamml. der Deutsch. Bunsengesellsch. Gießen-Berlin.)
SACKUR.

Friedrich Krüger, *Über galvanische Polarisation.* Zusammenfassender Vortrag über die theoretische u. experimentelle Erforschung der Polarisationserscheinungen für Gleichstrom und Wechselstrom. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 522—33. 15/7. [6/5.*] Vortrag. Hauptvers. der Deutsch. Bunsengesellsch. Gießen-Danzig-Langfuhr.)
SACKUR.

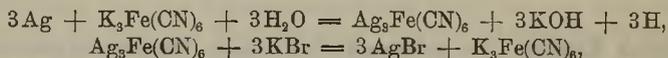
Max Bodenstein, *Spezielle anorganische Elektrochemie.* Zusammenfassender Vortrag über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte, die die anorganische Chemie der Elektrochemie zu verdanken hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 533—39. 15/7. [6/5.*] Vortrag. Hauptvers. der Deutsch. Bunsengesellsch. Gießen-Hannover.)
SACKUR.

K. Elbs, *Die neuere Entwicklung der speziellen organischen Elektrochemie.* Zusammenfassender Bericht über die in den letzten 6 Jahren gemachten Fortschritte auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 542—51. 15/7. [6/5.*] Vortrag. Hauptvers. der Deutsch. Bunsengesellsch. Gießen.)
SACKUR.

William Sutherland, *Potentielle Energie der Molekeln und Elektronen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 17. 657; C. 1909. II. 86.) Die Anziehung einer Molekel kann auf die elektrische Wrkg. einer geladenen Kugel zurückgeführt werden. Diese Anschauung gestattet die Ableitung einer Reihe von Beziehungen über den Binnendruck u. die Oberflächenspannung, die mit den Folgerungen der VAN DER WAALSschen Theorie im Einklang stehen. Hervorzuheben ist die Hypothese, daß bei Elementen die Übergangsschicht zwischen Fl. und Dampf die kritische D. besitzt, und daß bei Verbb. die D. dieser Schicht nur wenig von der kritischen D. abweicht. In den verschiedenen Aggregatzuständen ist das dynamische Gleichgewicht zwischen Atomen u. Elektronen nicht das gleiche, u. ein Teil der Verdampfungs-, bezw. Reaktionswärme wird zur Einstellung dieses veränderten Elektronenzustandes verbraucht. (Philos. Magazine [6] 20. 249—66. August. [April] Melbourne.) SACKUR.

Francis C. Krauskopf, *Der Dampfdruck von Wasser und wässerigen Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Rohrzucker*. Zur genauen Best. des Dampfdruckes von W. und wss. Lsgg. benutzt der Vf. die dynamische Methode u. ein Absorptionsgefäß in der von KAHLBERG beschriebenen Form (Science 22. 74; vgl. LINCOLN und KLEIN, Journ. of Physical Chem. 11. 318; C. 1907. II. 1481). Er bestimmt in guter Übereinstimmung mit anderen Forschern den Dampfdruck von reinem W. zwischen 25 u. 80°, von konz. Lsgg. von NaCl zwischen 40 u. 60° und KCl- und Rohrzuckerlsgg. bei 40°. Berechnet man das Molekulargewicht der gelösten Stoffe nach der Gleichung: $M = \frac{p' 18 C}{p - p' 100}$ (p Dampfdruck des W., p' Dampfdruck der Lsg. und C g des gelösten Stoffes in 100 g H₂O), so wächst das scheinbare Molekulargewicht bei den Salzen mit abnehmender Konzentration, während die Theorie der elektrolytischen Dissoziation im Gegenteil ein Abnehmen erwarten ließe. Das Molekulargewicht des Rohrzuckers nimmt mit abnehmender Konzentration ab. In allen Fällen differieren die berechneten Molekulargewichte sehr stark mit den normalen Werten. (Journ. of Physical Chem. 14. 489—508. Juni. April. Lab. of Physical Chem. Univ. of Wisconsin.) SACKUR.

L. Th. Van Kleef, *Studien über das Silber-Pigmentleimverfahren und eine neue Methode desselben*. Das von MANLY angegebene Pigmentleimverf. besteht in der Einw. von Kaliumbichromat, Ferricyankalium u. Bromkalium auf einen Bromsilberdruck. Dabei treten folgende Rkk. ein:



der Wasserstoff reduziert in statu nascendi das Chromat zu Chromoxyd, u. dieses wirkt auf die Gelatine gerbend ein. Der Vf. erhält nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate, wenn man die Reagenzien nacheinander einwirken läßt, indem man aus dem zu kopierenden Papier und dem aufgepreßten Pigmentpapier durch Umbiegen der Ecken eine Schale faltet und die Lsgg. in diese nacheinander ein gießt. Er bezeichnet diese Methode, bei der die reagierenden Stoffe nacheinander zur wirksamen Schicht hindiffundieren, als eine Handicapmethode. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 432—40. Juli. Haag.) SACKUR.

Otto Stuhlmann, *Ein Unterschied im photoelektrischen Effekt von einfallendem und austretendem Licht*. Nach Verss. von BRAGG u. Mitarbeiter ist die Sekundärstrahlung, die beim Auffallen von Röntgenstrahlen auf eine dünne, die Primärstrahlung nicht merklich absorbierende Platte erzeugt wird, auf der Austrittsseite größer als auf der Einfallsseite (Philos. Magazine [6] 16. 918; 17. 855; C. 1908. I.

1760; 1909. II. 498). Der Vf. findet dieselbe Erscheinung für den photoelektrischen Effekt, der durch ultraviolettes Licht auf einem dünnen durch Zerstäubung auf einem Quarzplättchen erzeugten Platinspiegel erhalten wird. Wie bei der Sekundärstrahlung ist der Effekt auf der Austrittsseite größer als auf der Eintrittsseite der erregenden Strahlen. Der Unterschied beträgt in maximo 17%. Durch Widerstandsmessung wurde die Dicke der Pt-Schicht zu 10^{-7} cm bestimmt. Die gewöhnliche elektromagnetische Schwingungstheorie des Lichtes ist nicht imstande, diese unsymmetrische Wrkg. zu erklären. Dies vermag nur eine Korpuskulartheorie oder eine Undulationstheorie, die einen die Elektronen in der Fortpflanzungsrichtung fortbewegenden Lichtdruck annimmt. (Philos. Magazine [6] 20. 331—39. August. PALMER Physical Lab. Princeton University.) SACKUR.

Peter Paul Koch, *Bemerkung zu dem behaupteten Unterschied zwischen longitudinalem und transversalem Zeemaneffekt*. Um die auffälligen Befunde zu erklären, hat CORBINO (S. 362) Feldinhomogenitäten angenommen und durch besondere Verss. wahrscheinlich gemacht. Der Vf. zeigt, daß die Meßmethode, die man bei den Beobachtungen senkrecht zum Feld verwendet, Bedenken unterliegt, und CORBINOS Annahme kaum nötig ist. Wenn die Verbreiterung nicht dem Feld proportional erfolgt, kann man daraus noch nicht auf wirklich vorhandene Anomalie schließen. Der Vf. mißt in schwachen Feldern die Aufspaltung der Zeemanaußenkomponenten der gelben Hg-Linie 5790 AE. nach einem neuen Meßverf. Die Verss. machen es wahrscheinlich, daß die Anomalie, die auch vom Vf. beobachtet wird, eine scheinbare ist. (Physikal. Ztschr. 11. 612—14. 15/7. [22/6.] München. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. A. Lindemann, *Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen*. (Vgl. MAGNUS und LINDEMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 269; C. 1910. I. 1823.) Von der dort angegebenen Formel wird das Zusatzglied $\gamma T^{3/2}$ vernachlässigt. Der Vf. untersucht, ob man a priori etwas über die Eigenfrequenz einfacher anorganischer Verbb. aussagen kann. Nicht kurz wiederzugebende theoretische Überlegungen führen zu einer Formel für die mittlere Eigenfrequenz, in welche nur bekannte Daten eingehen (F., D., DE., Atomzahl im Molekül, Anzahl Moleküle im Mol etc.). Die vorliegenden Daten für die DE. sind meistens schwankend. Für KCl, NaCl, CaF₂, SiO₂, S und Diamant wird die Eigenfrequenz berechnet und ungefähr gleich der beobachteten gefunden (mittlere Abweichung 16%). Besser geht man vor, indem man homologe Verbb. miteinander vergleicht, die Formel vereinfacht und eine Konstante benutzt, die man aus der Eigenfrequenz eines Vertreters der Gruppe berechnet. Ist T_s der absolute F., M das Mol.-Gew., a das Atom- oder Molekularvolumen, ν die Eigenfrequenz, so ist $\nu = \text{konst} \sqrt{\frac{T_s}{M\sqrt{a^3}}}$. Für eine große Zahl von Elementen wird die Konstante = $2,06 \times 10^{12}$.

Nach EINSTEIN können bei festen Körpern nicht geladene, schwingende Teilchen die Träger der Wärme sein. Nach Unterss. des Vfs. läßt sich in gewissen Fällen in der Tat der Verlauf der Atomwärme durch die EINSTEINSche Formel unter Einsetzung der optisch gefundenen Eigenfrequenz darstellen. Handelt es sich bei den optisch nachweisbaren und den aus der Atomwärme berechneten Eigenfrequenzen um dieselben Gebilde, so müssen mit steigender Temp. die Reststrahlen einer Substanz proportional ihrem linearen Ausdehnungskoeffizienten nach dem ultraroten Teil des Spektrums hin verschoben werden. (Physikal. Ztschr. 11. 609—12. 15/7. [25/6.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Lettermann, *Zur Zersetzung des Wassers durch Calcium*. Vf. empfiehlt die Verwendung von Calcium im chemischen Unterricht. — Bei der Zers. des W. bringt er die Späne in einem Lämpchen aus porösem, dünnem Stoff oder in einer Blechbüchse von 2—3 cm Durchmesser, deren Boden und Deckel mit je 20 bis 30 Löchern versehen war, verschlossen unter die Mündung des auf der Brücke stehenden Fußzylinders. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 176. Mai. Groß-Gerau.)
BUSCH.

Anorganische Chemie.

E. Magin, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Eis*. Man wirft ein Stück Eis, das keine Luftblasen enthalten darf, in ein Becherglas voll Spiritus mit der D. ca. 0,8—0,9. In dem Augenblick, wo die D. des Spiritus, die sich durch das gebildete W. allmählich vergrößert, die des Eises erreicht hat, u. das Eisstückchen an die Oberfläche steigt, wird die D. der Fl. mit der MOHR'schen Wage bestimmt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 174. Mai. Hamburg.)
BUSCH.

Reiner von der Helm, *Untersuchungen im langwelligen Teil des Stickstoffbandenspektrums zwischen 6900 und 5000 Å.E.* Es sollte eine sorgfältige Prüfung der DESLANDRESS'schen Gesetze vorgenommen u. die bisher vorliegenden Messungen diskutiert und korrigiert werden. Mittels eines kleinen Gitters gelang es nur, die Lage der Bandenköpfe festzustellen, aber nicht die die Bande zusammensetzenden Linien einzeln auszumessen. Auch mittels eines großen Gitters von 6,5 m Radius gelang die Auflösung der Banden noch nicht vollständig. Es konnte mit dem großen Gitter nur eine einzige Aufnahme bei 33-stünd. Expositionszeit gemacht werden; diese zeigt die ungeheuer große Zahl der Linien, die das Stickstoffspektrum enthält, ist aber zu ihrer Ausmessung nicht ausreichend. Für die Bandenköpfe gilt das sogenannte 2. DESLANDRESS'sche Gesetz. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8**. 405—32. Juli. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

D. Gernez, *Über die Natur des als schwarzer Phosphor bekannten Produktes*. Der von THÉNARD 1812 entdeckte, von BLONDLOT später eingehender studierte schwarze Phosphor ist, wie die vom Vf. durchgeführte Unters. ergeben hat, keine Verb. von P und Hg. Vielmehr löst der geschmolzene P das gewöhnliche Hg zu einer farblosen Lsg. Wird die gesättigte oder selbst übersättigte Lsg. abgekühlt, so bleibt sie auch bei niedriger Temp. farblos, bringt man aber den P zum Erstarren, so verläßt das Hg den erstarrten P und färbt ihn intensiv schwarz. Da das Hg in dieser M. sehr fein verteilt ist, so löst es sich an Ort und Stelle wieder leicht in dem P, sobald dieser von neuem verflüssigt wird, und die Lsg. ist dann wieder farblos. Rascher und auffallender vollzieht sich dieser Vorgang, wenn man nicht das gewöhnliche Hg, sondern sehr fein verteiltes Hg anwendet, wie es sich bei der Reduktion eines Hg-Salzes durch den P bildet; dieses fein verteilte Hg wird alsdann von dem P weit leichter gel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 12 bis 16. [4/7.*].)
DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Natriumcarbonat auf einige unlösliche Carbonate*. Es wurde die Einw. einer sd. wss. Lsg. von Natriumcarbonat auf BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , Dolomit, MgCO_3 , PbCO_3 , ZnCO_3 und CdCO_3 untersucht. BaCO_3 und SrCO_3 wurden nicht angegriffen; von den übrigen untersuchten Carbonaten gingen geringe Mengen unter der Einw. der sd. Sodalslg. in Lsg. — Auch $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wird durch eine h. konz. Lsg. von K- oder Na-Carbonat angegriffen.

(Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 512—15. 15/8. [4/6.*] Montpellier.)
HENLE.

P. Askenasy und A. Lebedew, *Beiträge zu Kenntnis der thermischen Reduktion von Tonerde*. Die Reduktion von Tonerde durch Kohle bei hohen Temp. kann sowohl zu *Aluminiummetall* wie zu *-carbid* führen, und beide Vorgänge sind in der Literatur beschrieben worden. Zur Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse wurden Gemische aus Tonerde und Kohle im Gleichstromlichtbogenofen, im Wechselstromlichtbogen und im Widerstandsofen erhitzt u. das Reaktionsprod. analysiert. In einem geeigneten Gefäß wird das Prod. durch h. 15 %ig. Salzsäure zers. und die entweichenden Gase nach der Explosionsmethode analysiert. Das Verhältnis Wasserstoff : Methan gestattet die Berechnung des Verhältnisses Aluminium : Carbid. Die Verss. zeigten, daß stets gleichzeitig Metall u. Carbid gebildet wird. Die Rk. geht am besten in einem Bade von geschmolzener Tonerde vor sich. Wahrscheinlich löst sich das Metall im geschmolzenen Carbid auf u. scheidet sich beim Erstarren desselben aus. Andernfalls ist es kaum zu erklären, daß das entstehende Aluminium im Ofen nicht vollständig verdampft. Erhitzungsverss. mit reinem Aluminiumcarbid zeigten, daß diese Verb. im Vakuum bis 1400° hinauf völlig beständig ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 559—66. Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.)
SACKUR.

R. J. Meyer und Herbert Winter, *Über das Scandium*. II. Mitteilung. (Vgl. MEYER, Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 134; C. 1909. I. 9.) Die Vff. haben Methoden zur völligen Reindarst. des Sc ausgearbeitet. — Handelt es sich darum, aus Wolframit das Sc allein zu gewinnen, so ist die direkte Fällung der salzsauren Lsg. des Oxydgemisches mit Natriumsilicofluorid der kombinierten Oxalsäure-Flußsäuremethode vorzuziehen; dagegen ist letztere unerlässlich, wenn die Gesamterden des Wolframits erhalten werden sollen. Das Erdgemisch des Wolframits von Zinnwald enthält 56,4% Sc_2O_3 und 43,6% andere seltene Erden, das durch direkte Fällung mit Natriumsilicofluorid gewonnene Oxydgemenge 93,3% Sc_2O_3 . Zinnwalder *Wolframit* besteht aus 75,41% WO_3 , 9,34% FeO, 14,00% MnO, 0,18% PbO + SnO₂, 0,50% TiO₂ + Ta₂O₅, 0,55% CaO und 0,15% seltene Erden; der Gehalt an reiner Scandinerde beträgt ca. 0,1%. Ähnliche Zus. hat ein Wolframit aus der Kupfergrube Sadsdorf; das Verhältnis von Fe zu Mn ist umgekehrt, der Scandiumgehalt annähernd derselbe, der Gehalt an Th etwas höher. — *Zinnschlacken* von den Halden ehemaliger erzgebirgischer Zinnwerke zeigten ca. denselben Scandiumgehalt.

Mittels der l. c. beschriebenen Reinigungsmethoden gelangt man zu einem Rohscandium, dessen At.-Gew. bei ca. 46 liegt. Die durch Na_2SiF_6 gefällte und dann mit Natriumthiosulfat mehrfach gereinigte Erde enthält keine fremden Yttererden mehr; durchzuführen ist noch die *Trennung des Thoriums vom Scandium*. — Th zeigt bei Ggw. eines großen Überschusses an Sc Abweichungen von seinem normalen Verhalten. Es ist nicht möglich, das Th aus neutraler thoriumhaltiger Sc-Lsg. durch H_2O_2 quantitativ auszufällen; der Gehalt an Thoriumsalz muß schon sehr erheblich sein, damit überhaupt eine Fällung auftritt. Sicher läßt sich Th neben Sc mit HJO_3 in stark s. Lsg. nachweisen (vgl. MEYER, SPETER, Chem.-Ztg. 34. 306; C. 1910. I. 1642), wobei Scandiumjodat bei Ggw. genügender S. in Lsg. geht. — Das Ausgangsmaterial für die Trennungsverss. hatte ein mittleres At.-Gew. 48,0. Durch Extraktion des geglühten Oxyds mit HCl läßt sich ein Teil des Th heraus-schaffen (At.-Gew. sinkt auf 46,85), doch ist die Methode zu umständlich und unsicher. Bei Fällung des Th durch H_2O_2 nach vorherigem Zusatz von Thoriumnitrat sinkt das At.-Gew. nur um 0,45. Aussichtsreicher erscheint die Fällung mit HJO_3 ,

deren einmalige Anwendung das At.-Gew. um 1,73 erniedrigt, ferner die Fraktionierung der Ammoniumdoppelsulfate auf Grund der leichten Löslichkeit des Thoriumammoniumsulfats in gesättigter Ammoniumsulfatlsg. ($R^{III} = 46,51$). Durch Extraktion des Oxalats mit 20%ig. HCl läßt sich das gesamte Th in den schwerer l. Fraktionen anreichern, doch ist das Verf. zu umständlich, und die Ausbeute an reinem Sc zu gering. — Wasserfreies *Scandiumchlorid*, $ScCl_3$, das aus dem Oxyd bei Einw. eines mit S_2Cl_2 -Dämpfen beladenen Chlorstroms von ca. 500° ab entsteht, sublimiert bei 800—850°, also etwas höher als Thoriumchlorid, in durchsichtigen, flimmernden Blättchen. Durch Verflüchtigung des Thoriumchlorids bei ca. 800° sinkt das At.-Gew. des Sc im schwerer flüchtigen Anteil schon bei einer Operation von 48 auf 55; für größere Mengen ist das Verf. aber unbrauchbar. $ScCl_3$ ist sehr hygroskopisch, in W. unter Zischen und Erwärmung l., die Lsg. reagiert stark s.; unl. in absol. A. Beim Erhitzen an der Luft entsteht ein unl. Oxychlorid, beständig gegen h. SS. und Alkalien.

Eine glatte Trennung von Sc u. Th läßt sich durch Überführung des Scandiums in *Scandiumnatriumcarbonat*, $Sc_2(CO_3)_3 \cdot 4Na_2CO_3 \cdot 6H_2O$, erzielen (bearbeitet von **M. Speter**). Beim Einkochen einer Lsg. von Thoriumnatriumcarbonat in viel überschüssigem Soda krystallisiert schließlich mit der Soda ein ll., durch k. W. zersetzliches Doppelsalz; unter gleichen Bedingungen scheidet sich aus Scandiumnatriumcarbonatlsg. ein wl. krystallisiertes Doppelsalz bei einer Konzentration ab, bei der das Th-Salz völlig gel. bleibt. Man gießt eine annähernd neutrale Lsg. von $ScCl_3$ in h., 20%ig. Na_2CO_3 -Lsg., kocht ein, bis das Doppelsalz sich abscheidet, dekantiert die h. Lauge ab und kocht die Krystalle noch 2-mal mit frischer Sodalösung aus. Das Th wird schon durch einmalige Anwendung der Methode völlig eliminiert. — Unter analogen Bedingungen entsteht auch ein wl. Ammoniumdoppelcarbonat $2Sc_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 6H_2O$; ein entsprechendes K-Salz konnte nicht erhalten werden. Die Doppelcarbonate sind in k. konz. Alkalicarbonatlsg. wesentlich leichter l. als in h., wenig, aber vollständig und unzers. l. in k. W. Selbst bei starker Verdünnung tritt Trübung durch Hydrolyse erst nach 16-stdg. Stehen ein. Kochen zers. die wss. Lsg. rasch unter Abscheidung von basischem Salz oder Hydroxyd.

Die zur Best. des At.-Gew. bestimmten Präparate wurden durch Fällung mit K_2SiF_6 , doppelte Fällung mit Thiosulfat u. doppelte Überführung in das Natriumdoppelcarbonat gereinigt. Der durch wiederholte Anwendung der Sodamethode erreichte Grenzwert des Atomgewichts ist 45. — Eine Bestätigung dieses At.-Gew. ergab die fraktionierte Krystallisation des beständigen, leicht und in quantitativer Ausbeute erhältlichen *Scandiumacetylacetonats*, $Sc(CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3)_3$. Es fällt unl., zunächst amorph aus, wenn man Acetylaceton zur neutralen Lsg. eines Scandiumsulfates gibt und die freiwerdende S. durch NH_3 abstumpft. Große, flimmernde Prismen (aus w., 71%ig. A.), F. 187—190°; unl. in W., ll. in absol. A., Ä. u. Chlf. Sublimiert leicht, neigt zur Hydrolyse unter B. basischer Prodd. Fraktionierung des Acetylacetonats eines Rohprod. vom At.-Gew. 48,1 ergab ein chemisch reines Präparat vom At.-Gew. 44,90. — Sc liefert keine in s. oder neutraler Lsg. beständigen Doppelnitrate. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 398—417. 28/7. [13/6.] Berlin N. Wissenschaftl. Chem. Lab.)
HÖHN.

V. Anger, *Über das Natriummanganat und seine Hydrate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 470; C. 1910. I. 1416.) Das Natriummanganat läßt sich leicht durch Zers. des korrespondierenden Permanganats mittels überschüssigen NaOH gewinnen. Man erhitzt in einer Silber- oder Platinschale Natriumpermanganat mit dem Doppelten der theoretisch notwendigen NaOH-Menge auf etwa 125°. Bei 115° beginnt sich O zu entwickeln, bis 170° ist das gebildete Manganat beständig,

oberhalb dieser Temp. geht es unter erneuter O-Entw. in Manganmanganat über. Bricht man bei 125° die Operation ab, so findet man am Boden des Gefäßes schwarze, violett reflektierende Krystalle des wasserfreien Natriummanganats, Na_2MnO_4 . Beim Umkrystallisieren des Salzes aus stark alkal. Lsg. krystallisiert das Hydrat $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in schwarzen Prismen aus. Wendet man 5%ig. Natronlauge zum Umkrystallisieren an, so erhält man das äußerlich dem vorhergehenden sehr ähnliche Hydrat $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wird die Lsg. des Manganats in Kochsalz und Eis abgekühlt, so scheidet sie das Hydrat $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in schwarzen, bei -17° schm. Nadeln ab. — Durch überschüssige Natronlauge wird das Natriummanganat zu Manganmanganat, $\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zers., während das Kaliummanganat unter den gleichen Bedingungen das Salz $\text{Mn}_5\text{O}_{13} \cdot 5\text{K}_2\text{O}$ liefert. — $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ krystallisieren in allen Verhältnissen miteinander, ebenso das Natriummanganat u. -chromat. Letztere beiden Salze bilden gelbgrüne Mischkrystalle, die, wenn das Manganat in etwas reichlicher Menge vorhanden ist, bei sehr niedriger Temp. schm. und ein Hydrat mit 10 Mol. W. bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 69—70. [4/7.*]) DÜSTERBEHN.

Fritz Ephraim und Samuel Model, *Über Doppelbromide des Mangans. Manganobromid* hat eine sehr geringe Neigung zur B. von Doppelbromiden u. ist in dieser Beziehung dem Kobaltbromid analog. Es gelang nur, ein Doppelsalz mit *Calciumbromid* zu erhalten; Verss. mit KBr , BaBr_2 und SrBr_2 waren ohne Erfolg. Ammoniumbromid gibt anscheinend Mischkrystalle von NH_4Br mit einem Ammoniummanganobromid, vielleicht $(\text{NH}_4)_2\text{MnBr}_4$; ähnlich scheint sich NaBr zu verhalten. — $\text{CaMnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, rosa, durchsichtige, glasähnliche oder opake, vier- u. sechsseitige Säulen und Täfelchen, wenig hygroskopisch. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 376—78. 28/7. [30/5.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Fritz Ephraim und Samuel Model, *Über einige Doppelchloride und -jodide des Zinks.* (Vgl. EPHRAIM, Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 56; C. 1908. II. 847.) Es werden *Zinkdoppelchloride* u. *-jodide* mit *Alkalien* und *Erdalkalien* beschrieben. — $\text{CaZnCl}_4 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus äquimolekularen Mengen der Komponenten, wobei zuerst CaCl_2 auskrystallisiert; durchscheinende, aus kleinen Blättchen bestehende, fast gelatine M., äußerst hygroskopisch. — $\text{Ca}_2\text{ZnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, paraffinartig glänzende, sehr hygroskopische Tafeln. — $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, paraffinähnlich, sll. — $\text{BaZnCl}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, mkr. Nadeln; die B. ist weniger von der Konzentration als der Temp. abhängig. — $\text{K}_2\text{ZnJ}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durchscheinend, körnig-krystallinisch, ziemlich hygroskopisch; verliert das W. völlig bei 100° , schm. bei höherem Erhitzen und erstarrt dann zu Prismen. — $\text{NaZnJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, äußerst hygroskopisch. $\text{NH}_4\text{ZnJ}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, zum Teil durchsichtige, zum Teil weißliche sechsseitige Tafeln oder an den Ecken abgestumpfte, dreieckige Krystalle, hygroskopisch. — $\text{CaZnJ}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, farblose, glasglänzende Prismen, die zuweilen plötzlich zu einem weißen Pulver zerfallen. — $\text{SrZnJ}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, rhomboedrische, durchsichtige Blättchen, weniger hygroskopisch als das Ca-Salz. — $\text{BaZnJ}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, schuppige, sehr hygroskopische Kryställchen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 379—86. 28/7. [30/6.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Hermann Casaretto, *Über das Bandenspektrum, das bei Einführung von Manganchlorür in die Sauerstoff-Leuchtgasgebläseflamme entsteht.* Von allen Verbindungsspektren ist das des Manganchlorürs das lichtstärkste. Deshalb erschien es wünschenswert, dasselbe mit den neuesten Hilfsmitteln möglichst genau aufzunehmen. Als Lichtquelle diente ein Sauerstoff-Leuchtgasgebläse, in das das Manganchlorür mittels Zigarettenhülsen kontinuierlich eingeführt wurde. Die spek-

trale Zerlegung erfolgte mittels des Konkavgitters. Der wesentlichste Fortschritt gegen frühere Unterss. bestand darin, daß nicht nur die Mitte der Banden, d. h. die Punkte stärkster Intensität, sondern die Kanten gemessen werden konnten. Diese Kanten konnten in 10 Gruppen eingeordnet werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von OLMSTED (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 4. 255; C. 1907. I. 146) über die Bandenspektren verwandter Verbb. wird es sehr wahrscheinlich gemacht, daß das erhaltene Spektrum das Metallbandenspektrum des Elements Mangan selbst ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 381—404. Juli. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

R. G. Van Name und Rowland S. Bothworth, *Mischkristalle von Silbersulfat und Silberbichromat*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 97—101. 18/5. [21/3.] — C. 1910. I. 1582.) BUSCH.

G. Stafford Whitby, *Die Auffindung und Bestimmung sehr geringer Mengen von Silber*. Alle Lsgg. von Silbersalzen geben beim Erhitzen mit etwa $\frac{1}{1}$ -n. NaOH (nicht länger als 2 Min.) und gewissen organ. Verbb., nach bisherigen Beobachtungen mit *Dextrin, Gummi arabicum, Glycerin, Cellulose* (in Form von Filterpapier), *Stärke* u. am geeignetsten *Rohrzucker*, eine braune oder gelbe Färbung. 50 ccm einer Lsg. von einem Teil Silber in 25 000 000 Tln geben eine deutliche Färbung; enthalten die 50 ccm mehr als 0,000 025 g Silber, so ist die auftretende Färbung so tief, daß sie auch ohne Überführung in ein NESSLERSches Glas erkannt werden kann. Da die Färbung dem vorhandenen Silber proportional ist, läßt sich die Methode auf die colorimetrische Best. kleiner Silbermengen (0,000 002 g Ag in 50 ccm Lsg. oder 0,000 04 in 1 l) ausdehnen.

Die Methode besitzt Wert zur Messung der Korrektur für die *Löslichkeit von Silberhalogeniden in Wasser* bei genauen gravimetrischen Unterss., z. B. bei Atomgewichtsbestst., u. ist ungefähr von derselben Empfindlichkeit wie die Nephelometermethode von RICHARDS u. WELLS (Amer. Chem. Journ. 31. 235; C. 1904. I. 1103), aber schneller und leichter ausführbar. Die Ggw. von Ammoniak stört die Entw. der Färbung, nicht dagegen die Ggw. von Cu, Zn, ein- oder zweiwertigem Hg, Bi, Cd und Pb, wenn ihre Mengen etwa ebensoviel betragen, wie die des Ag. — Die Färbung, die auch mit anderen Alkalien, wie Barytwasser, eintritt, führt Vf. auf die Ggw. von kolloidalem Ag zurück. Eine Lsg. von *Silberoxyd* gibt beim Kochen mit Rohrzucker auch ohne Zusatz von NaOH die Gelbfärbung. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 62—64. 18/5. [26/2.] London. Royal Coll. of Science. Analyt. Lab.) BUSCH.

G. Stafford Whitby, *Die Löslichkeit „unlöslicher“ und wenig löslicher Silbersalze*. Die Bestst. wurden nach der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Methode ausgeführt. Im allgemeinen bestätigen die erhaltenen Resultate die nach

Salz	Temp.	g/l	Salz	Temp.	g/l
<i>Arsenat</i>	20	0,0085	<i>Chromat</i>	18	0,0256
<i>Arsenit</i>	20	0,0115		27	0,0341
<i>Bromat</i>	27	1,71		50	0,0534
<i>Chlorid</i>	21	0,00154	<i>Ferricyanid</i>	20	0,00066
<i>Chlorid</i>	100	0,0217	<i>Jodat</i>	20	0,039
<i>Chlorid</i> in 1% HCl.	21	0,0002	<i>Oxalat</i>	21	0,0378
<i>Chlorid</i> in 5% HCl.	21	0,0033	<i>Oxyd</i>	20	0,0215
<i>Chlorid</i> in 10% HCl.	21	0,0555*)	<i>Thiocyanat</i>	21	0,00025

*) An einer anderen Stelle der Arbeit steht 0,0740.

physikalisch-chemischen Methoden gewonnenen. Die benutzten Salze waren aus sehr verd. Silberlsgg. gefällt und jeweilig 8—9 mal mit W. gewaschen. Die erhaltenen Zahlen sind in obiger Tabelle zusammengestellt.

Chlorid: Die frisch hergestellte pulverisierte Form wurde verwendet. Der Wert für die Löslichkeit in W. bei 100° weist wieder darauf hin, daß es unzulässig ist, diese Substanz in sd. Lsg. zu fällen u. mit sd. W. auszuwaschen. — Chromat: Die Ergebnisse zeigen, daß die Löslichkeit nicht mit Zunahme der Temp. abnimmt, wie die von ABBEGG und COX (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 11; C. 1904. I. 351) andeuten. — Oxyd: Die Löslichkeit betrug anfänglich 0,0172 g im l, nahm allmählich zu, erreichte ein Maximum im Laufe von ungefähr 5 Tagen, das ungefähr doppelt so hoch war, fiel hierauf 14 Tage lang und wurde konstant bei 0,0215 g im l. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 107—9. 18/5. [26/2.] London. Royal Coll. of Science. Analyt. Lab.)

BUSCH.

Organische Chemie.

K. Auwers und F. Eisenlohr, *Spektrochemische Untersuchungen*. (Erste Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen. (Vgl. S. 75, 131 u. 133; daselbst weitere Literatur.) Jede Konjugation erhöht die Refraktion und Dispersion, jede „Störung“ der Konjugation vermindert die Anomalie; da die Wrkg. der Störungen verschieden groß sein kann, gehen beide Gruppen ineinander über. Eine Hilfe bei Konstitutionsbestst. ist daher nur möglich, wenn man die Wrkkg. der verschiedenen Arten Störung zahlenmäßig kennt. Die Technik der Best. von n u. d wird kurz besprochen und die Fehlergrenze diskutiert. Als Einheit für die D . ist nur die D . des W. von 4° zu benutzen. Das in der Literatur verstreute, auf ungesättigte Verbb. bezügliche Material wird gesammelt, gesichtet und, wenn nötig, umgerechnet auf d_4^{20} u. genaue Mol.-Geww. Ferner werden Ausnahmen, von der BRÜHLschen Regel aufgesucht u. womöglich aufgeklärt. Schließlich wird eine große Zahl neuer Bestst. ausgeführt. Stets wird außer M_a etc. auch Σ_a , Σ_D und $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$ berechnet (die hundertfachen Werte der spezifischen Refraktion und Dispersion), die allein vergleichbar sind. Am besten drückt man die Exaltation der Dispersion in Prozenten des theoretischen Wertes aus. Die Vff. versuchen, Normalwerte für die Exaltationen in den einzelnen Körperklassen zu berechnen.

Im folgenden werden alle berücksichtigten Verbb. aufgeführt, aber nur die neu bestimmten, nicht die neu berechneten Daten wiedergegeben.

I. Kohlenwasserstoffe. A) Acyclische. 1. Pentadien-2,4, 2. Hexadien-2,4 (ältere Werte weichen nicht unerheblich voneinander ab; Polymerisation), 3. Heptadien-2,4, 4. 6-Methylheptadien-2,4, 5. 7-Methyloctadien-2,4, 6. Isopren, 7. Disopropyl, 8. 2,4-Dimethylpentadien-2,4, Kp_{759} 92—94°, $d_{17,8}^{17,8} = 0,7412$, $n_D^{17,8} = 1,44055$. $E \Sigma$ für $\alpha + 0,50$, für $D + 0,74$, für die Dispersion $\gamma - \alpha$ 25%, 9. 5-Methylhexadien-2,4, 10. 2,6-Dimethylheptadien-4,6 = Isogeraniolen (Werte nicht ganz sicher), 11. 2,6-Dimethylnonatrien-2,6,8.

Eine Diskussion der Werte für Körper mit einer ungestörten Konjugation führt zu dem Schluß, daß reinen KW-stoffen mit einer ungestörten Konjugation eine Exaltation von Σ_D von mindestens 1,8 zukommt. Vermutlich drückt jede lange Seitenkette die Exaltation herab. Jede Störung der Konjugation vermindert die Anomalie des Brechungsvermögens u. der Dispersion auf etwa die Hälfte. Wo in der Literatur Ausnahmen vorkommen (*Myrcen*, *Ocimen*), handelt es sich um ältere

Angaben oder um Körper, die bei der Unters. schon polymerisiert waren (Refraktion normal, Dispersion exalziert) oder teilweise umgelagert.

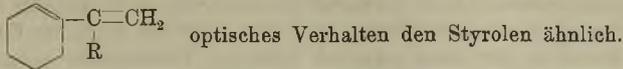
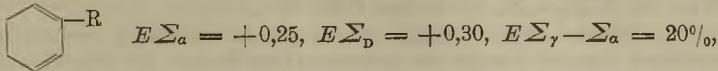
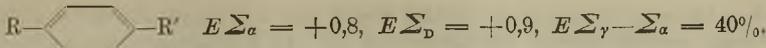
B) *Styrole*. 1. *Styrol*, auf verschiedene Weise dargestellt, am bequemsten aus β -Bromhydrozimtsäure u. Soda, Kp_{14} 40°, Kp_{761} 145–146°, $d_{19,9}^{19,9} = 0,9073$, $n_D^{19,9} = 1,54486$. $E \sum$ für $\alpha + 0,82$, für $D + 0,97$, für $\gamma - \alpha$ 41%. 2. β -*Methylstyrol*. Kp_{19} 65,5°, $d_{18,7}^{18,7} = 0,9145$, $n_D^{18,7} = 1,54967$. $E \sum$ für $\alpha + 0,86$, für $D + 1,06$, für $\gamma - \alpha$ 45%. 3. β -*Isopropylstyrol*, 4. β -*sec. Butylstyrol*, 5. β -*Octenylstyrol*, 6. *1,4-Diphenyl-1-äthylbuten-3*, 7. α -*Methylstyrol*. Kp_{14} 54–55°, $d_{19,8}^{19,8} = 0,9078$, $n_D^{19,8} = 1,52893$. $E \sum$ für $\alpha + 0,38$, für $D + 0,54$, für $\gamma - \alpha$ 29%. 8. α, β -*Dimethylstyrol*. $Kp.$ 187–189°, $d_{19,7}^{19,7} = 0,9092$, $n_D^{19,8} = 1,5283$ u. 1,5293. $E \sum$ für $\alpha + 0,44$, für $D + 0,57$, für $\gamma - \alpha$ 30%. 9. β, β -*Dimethylstyrol* (dargestellt aus *Dimethylbenzylcarbinol*, Kp_{16} 106–107°, Kp_{24} 113–115°, fl. bei Zimmertemp. $d_{16}^{16} = 0,9790$, $n_D^{16} = 1,51735$), Kp_{767} 183–185°, $d_{19,6}^{19,6} = 0,8986$, $n_D^{19,6} = 1,52733$. $E \sum$ für $\alpha + 0,45$, für $D + 0,59$, für $\gamma - \alpha$ 30%. 10. α, α, β -*Trimethylstyrol* [*Methylisopropylphenylcarbinol* (Kp_{24} 118°) nach GRIGNARD aus Isopropylbromid u. Acetophenon; Wasser entzogen durch anhydrische Oxalsäure]. $Kp.$ 192–193,5°, Kp_{22} 88–90°, $d_{19,4}^{19,4} = 0,8958$, $n_D^{19,4} = 1,5196$. $E \sum$ für $\alpha + 0,24$, für $D + 0,34$, für $\gamma - \alpha$ 21%. 11. β, β -*Diäthylstyrol*. (Der von KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1724; C. 1904. I. 1515 beschriebene Körper scheint unrein, sauerstoffhaltig gewesen zu sein.) *Carbinol* (Kp_{16} 135°) aus Magnesiumbenzylchlorid u. Diäthylketon dargestellt. mit Oxalsäure entwässert. $Kp_{19,5}$ 106–108°, $d_{18,7}^{18,7} = 0,8924$, $n_D^{18,7} = 1,51677$. $E \sum$ für $\alpha + 0,29$, für $D + 0,37$, für $\gamma - \alpha$ 19%. 12. α -*Äthyl- β, β -dimethylstyrol*, Kp_{24} 97,2–97,8°, $d_{17,5}^{17,5} = 0,8886$, $n_D^{17,5} = 1,51422$. $E \sum$ für $\alpha + 0,30$, für $D + 0,37$, für $\gamma - \alpha$ 18%.

Für die Styrole mit einfach gestörter Konjugation (*Styrol* u. β -*Monosubstitutionsprod.*) ergeben sich folgende Durchschnittswerte $E \sum_a = +0,85$, $E \sum_D = +1,0$, $E \sum_{\gamma - \alpha} = 45\%$, bei zweifacher Störung sind die Werte $E \sum_a = +0,45$, $E \sum_D = +0,55$, $E \sum_{\gamma - \alpha} = 30\%$, bei dreifacher Störung findet man $E \sum_a = +0,3$, $E \sum_D = +0,35$, $E \sum_{\gamma - \alpha} = 20\%$. Auch bei den Styrolen scheint zwischen der Wrkg. einer zentralen und einer seitlichen Störung kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. Bei *Zimtalkohol* und *Phenylvinylacetat*, bei Ggw. von etwas Na-Acetat aus Phenylacetaldehyd und Essigsäureanhydrid dargestellt ($Kp_{12,5}$ 120,8–121,8°, $d_{22,9}^{22,9} = 1,0658$, $n_D^{22,9} = 1,54944$, $E \sum$ für $\alpha + 1,11$, für $D + 1,28$, für $\gamma - \alpha$ 67%) sind die Anomalien noch größer als bei den Styrolen.

C) *Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe*. Hier ist die Konstitution und Einheitlichkeit der Verbb. so oft zweifelhaft, daß die Vff. nur einen kritischen kurzen Überblick geben. Ein reines Dihydrobenzol scheint noch nicht dargestellt zu sein; dasselbe gilt wohl von den Mono- und Dimethylcyclohexadienen, nur das 1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3 u. das 1-Methyl-4-äthylcyclohexadien-1,3 ($E \sum$ für α ca. 0,7, für D ca. 0,8, für $\gamma - \alpha$ 44%) hält vor der Kritik Stand.

Das *Sylvestren* (SCHIMMEL) hat keine konjugierte Doppelbindungen u. ist daher optisch ganz normal. Kp_{769} 177–179°, $d_{17,1}^{17,1} = 0,8490$, $n_D^{17,1} = 1,47746$. $E \sum$ für α und $D = +0,07$, für $\gamma - \alpha$ nur 6%. Für α -*Phellandren* derselben Provenienz ergibt sich Kp_{17} 65,2–66°, $d_{22,4}^{22,4} = 0,8426$, $n_D^{22} = 1,47697$. $E \sum$ für $\alpha + 0,29$, für $D + 0,30$, für $\gamma - \alpha$ 21%. Die in der Literatur angegebenen Werte für das β -*Phellandren* sind zu niedrig. Bei α - u. β -*Terpinen* und *Terpinolen* stehen die angegebenen Werte von M etc. mit den Strukturformeln im Einklang. Andere *Menthadiene* bedürfen der Nachprüfung. Für das $\Delta^{9(8)}\text{-}p$ -*Menthadien* erwarten die Vff., im Gegensatz zu den vorliegenden Daten, einen Betrag für $E \sum_D$ von +0,6, was WALLACH u. PERKIN jun. (S. 80) inzwischen an zwei verschieden dargestellten Präparaten gefunden haben.

Aus der Diskussion folgt als wahrscheinliches Resultat:



II. Aldehyde. 1. *Acrolein*. Die von BRÜHL früher gefundenen Exaltationen dürften infolge der sehr raschen Polymerisation um die Hälfte zu klein sein. 2. *Crotonaldehyd*. Annähernd wie von DELÉPINE (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1316; C. 1909. I. 957) dargestellt, ganz in einer CO_2 -Atmosphäre. Kp_{751} 102 bis $103,5^\circ$, $d^{17,4}_4 = 0,8557$, $n_D^{17,3} = 1,43838$. $E\Sigma$ für $\alpha +1,50$, für $D +1,67$, für $\gamma-\alpha$ 51%. 3. *Citral*, 4. α -Methyl- β -äthylacrolein, nach LIEBEN-ZEISEL aus Propionaldehyd dargestellt. Kp 137–139°, $d^{14,6}_4 = 0,8605$, $n_D = 1,44808$, $E\Sigma$ für $\alpha +0,93$, für $D +1,03$, für $\gamma-\alpha$ 36%. 5. *Diisovaleraldehyd*, aus i-Valeraldehyd u. Aceton mit 10% ig. Sodalsg. dargestellt, über die Bisulfitverb. gereinigt. Kp_{17} 78 bis 82° , $d^{17,4}_4 = 0,8542$, $n_D^{17,4} = 1,44327$; $E\Sigma_\alpha = +0,14$, $E\Sigma_{\gamma-\Sigma_\alpha} 26\%$. 6. *Benzaldehyd*, 7. *Phellendral*, 8. β -Cyclocitral.

Das Material reicht zur Aufstellung von Normalwerten noch kaum aus. Vermutlich ist für acyclische Aldehyde mit ungestörter Konjugation $E\Sigma_\alpha = +1,50$, $E\Sigma_D = +1,70$, $E\Sigma_{\gamma-\Sigma_\alpha} = 50\%$, zentrale Störungen verringern die Werte, namentlich was die Refraktion anbetrifft. Im Gegensatz zu neueren Angaben finden die Vf. für den nicht konjugierten Phenylacetaldehyd (Kp_{21} 99°, $d^{19,6}_4 = 1,0272$, $n_D^{19,6} = 1,52546$) ganz normale Werte: $E\Sigma$ für $\alpha -0,02$, für $D +0,02$, für $\gamma-\alpha$ nur 13%.

III. Ketone. 1. *Äthylidenaceton*; Darst. nach CLAISEN. Kp_{745} 122–124°, $d^{19,6}_4 = 0,8577$, $n_D^{19,6} = 1,43903$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,93$, für $D +1,04$, für $\gamma-\alpha$ 36%. 2. *Mesityloxyd*, Kp_{753} 129–129,5°, $d^{18,6}_4 = 0,8581$, $n_D^{16,4} = 1,44582$. Fraktion ganz einheitlich? 3. *2-Methylhepten-4-on-6*, 4. *Iron*, 5. α -*Ionon*, 6. *2,4,8-Trimethyl-nonen-4-on-6*, 7. *1-Methylcyclohexen-6-on-5*, 8. *1,3-Dimethylcyclohexen-6-on-5*. [G. Peters-Greifswald, $\text{Kp}_{14,5}$ 86–87°, $d^{11,7}_4 = 0,9462$, $n_D^{11,7} = 1,48705$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,89$, für $D +0,90$, für $\gamma-\alpha$ 41%.] 9. *1-Methyl-3-isopropylcyclohexen-6-on-5*, 10. *1-Methyl-3-isobutylcyclohexen-6-on-5*, 11. *1-Methyl-3-hexylcyclohexen-6-on-5*. 12. α,β -*Pulenenon*, 13. *Isoacetophoron*, 14. *Isocampherphoron*, 15. *Carvenon*, aus Dihydrocarvon. Kp 232–233°, $d^{20,0}_4 = 0,9266$, $n_D = 1,48245$; ähnlich ein Präparat von SCHIMMEL. $E\Sigma +0,70$ für α , für $D +0,68$, für $\gamma-\alpha$ 34%. 16. *Menthen-1-on-3*, 17. *Tanacetophoron*, 18. *1-Methylcyclohexen-1-on-3-carbonsäureäthylester-4*, 19. *Isophorocarbonsäureäthylester*. Kp_{27} 165–166,5°, $d^{20,4}_4 = 1,0291$, $n_D^{20,4} = 1,47878$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,55$, für $D +0,47$, für $\gamma-\alpha$ 46%. 20. *Acetophoron* aus dem Semicarbazon. Kp_{14} 87°, $d^{19,4}_4 = 1,0293$, $n_D^{19,1} = 1,53427$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,34$, für $D +0,41$, für $\gamma-\alpha$ 31%. 21. *Isopropylphenylketon*. Kp 222,1–222,3°, $d^{15,8}_4 = 0,9371$, $n_D^{15,8} = 1,51959$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,33$, für $D +0,37$, für $\gamma-\alpha$ 31%. 22. *1-Methylcyclopenten-1-on-5*, 23. *Pulegenon*, 24. Δ^1 -*Tetrahydroacetophoron*, 25. *p-Methyl- Δ^1 -tetrahydroacetophoron*, 26. *m-Methyl- Δ^1 -tetrahydrophenyläthylketon*, 27. *1-Methylcyclohexen-5-on-2*, 28. *Carvotanacetone*, 29. *p-Menthen-4-on-3*, 30. *Carvon*. $d^{18}_4 = 0,9609$, $n_D^{18,4} = 1,49945$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,37$, für $D +0,31$, für $\gamma-\alpha$ 20%. 31. *Methylsuberenon*, 32. *Pulegon*. Kp_{21} 111,4–111,8°, $d^{18,3}_4 = 0,9371$, $n_D^{18,3} = 1,48705$. $E\Sigma$ für $\alpha +0,60$, für $D +0,57$, für $\gamma-\alpha$ 34%. 33. *Pinocarvon*.

Bei den Ketonen ist das große Material fast widerspruchsfrei. Für α - β -ungesättigte Ketone, die nur die eine zentrale Störung des konjugierten Systems enthalten, ist $E\Sigma$ für α und $D +0,8$, $E\Sigma_{\gamma-\Sigma_\alpha} = 40\%$; der Zutritt einer

seitlichen Störung verringert die Zahlen wenig, auf $+0,7$ und $35-40\%$, wogegen eine zweite zentrale Störung die Zahlen auf $0,4-0,5$ herabdrückt; der wahrscheinlichste Wert für $E \sum_{\gamma} - \sum_{\alpha}$ ist in dem Falle 25% .

Eine semicyclische Doppelbindung scheint die Anomalien zu verstärken. Bei den ungesättigten Ketonen können die optischen Daten bereits zur Bestimmung auch feinerer Konstitutionsunterschiede verwertet werden; wie an WALLACHS *m-Menthen-6-on-2* gezeigt wird, dessen Konstitution nach dem Wert für $E \sum_{\alpha}$ im Einklang mit WALLACHS Annahme der einer zweifach gestörten Konjugation entspricht. Bei anderen Präparaten, deren optische Werte mit der Konstitution nicht im Einklang sind, wird wahrscheinlich gemacht, daß polymerisierte oder unreine Präparate vorlagen.

IV. Säuren. 1. Crotonsäure, 2. Angelicasäure, 3. Tiglinsäure, 4. Benzoesäure, 5. Geraniumsäure, 6. Suberenessigsäure. Für die nur einmal in der Konjugation gestörte Crotonsäure ergibt sich $E \sum_{\alpha}$ zu $1,02$, während sich für die zweifach zentral gestörten SS. $+0,65$ ergibt. Die zuletzt genannten SS. bedürfen erneuter Untersuchung.

V. Ester. 1. Crotonsäureäthylester, 2. Crotonsäureamylester, 3. Methacrylsäureamylester, 4. β, β -Dimethylacrylsäuremethylester. Kp. $135-138^{\circ}$, $d_{19,8}^{19,8} = 0,9337$, $n_D^{19,8} = 1,43207$. $E \sum$ für $\alpha +0,38$, für $D +0,42$, für $\gamma - \alpha 23\%$. 5. β -Oxycarbäthoxyl- α, β -crotonsäureäthylester, 6. Itaconsäurediamylester, 7. Isolauronsäuremethylester. Kp. $204-204,5^{\circ}$, $d_{17,8}^{17,8} = 0,9721$, $n_D^{17,8} = 1,46970$. $E \sum$ für $\alpha +0,48$, für $D 0,43$, für $\gamma - \alpha 29\%$. 8. Isolauronsäureäthylester. Kp. 216° , $d_{17,2}^{17,2} = 0,9534$, $n_D^{17,2} = 1,46624$. $E \sum$ für $\alpha +0,51$, für $D +0,44$, für $\gamma - \alpha 25\%$. 9. Benzoesäuremethylester. Kp.₁₃ $83,5^{\circ}$, $d_{16,5}^{16,5} = 1,0905$, $n_D^{16,5} = 1,51800$. $E \sum$ für $\alpha +0,18$, für $D +0,23$, für $\gamma - \alpha 26\%$. 10. Benzoesäureäthylester. Kp.₁₃ $94,3^{\circ}$, $d_{17,3}^{17,3} = 1,0496$, $n_D^{17,3} = 1,50682$. $E \sum$ für $\alpha +0,25$, für $D +0,29$, für $\gamma - \alpha 25\%$. 11. Trimethylacrylsäureäthylester, 12. α -Methyl- β -oxycarbäthoxyl- α, β -crotonsäureäthylester, 13. α -Äthyl- β -oxycarbäthoxyl- α, β -crotonsäureäthylester, 14. Camphocarbonsäurekohlen säureäthylester, 15. Acetylcamphocarbonsäuremethylester, 16. Acetylcamphocarbonsäureamylester, 17. Isovalerylcamphocarbonsäureäthylester.

Das Material erlaubt kaum bestimmte Schlußfolgerungen. Für nicht Polymerisationsprodd. enthaltende Ester der α, β -ungesättigten Stammsäuren scheint $E \sum_{\alpha}$ mindestens $+0,4$, $E \sum_{\beta}$ mindestens $+0,5$, $E \sum_{\gamma} - \sum_{\alpha}$ mindestens 20% zu sein; weitere Störungen drücken $E \sum_{\alpha}$ u. $E \sum_{\beta}$ auf ca. $0,25$ herab, während $E \sum_{\gamma} - \sum_{\alpha}$ nicht wesentlich geändert wird.

Die Vff. resümieren selbst etwa folgendermaßen: 1. Bei den untersuchten ungesättigten Verbb. treten optische Exaltationen ausnahmslos nur auf, wenn im Molekül eine Konjugation, semicyclische Doppelbindung oder ein Kohlenstoffdreiring vorhanden ist. 2. Die exaltierende Wirkung der konjugierten Systeme $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ und $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ wird ganz allgemein durch „Störungen“, in das System eintretende Seitenketten, geschwächt. Der Grad der Schwächung hängt von Stellung, Art u. Zahl der Substituenten ab; mehrfache Störungen können die Anomalie gänzlich aufheben. 3. Innerhalb der zu einem bestimmten Typus gehörenden Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen sind die Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion konstant oder fast konstant. Falls sich das weiter bestätigt, können diese Normalwerte die Anwendbarkeit der Spektrochemie für die Lsg. von Konstitutionsfragen wesentlich erhöhen.

Hier sind nur die zentralen Störungen berücksichtigt. Die obigen Zahlen werden in ihrem Zusammenhang untereinander diskutiert, wobei sich deutliche Gesetzmäßigkeiten ergeben. Es wird gezeigt, wo eine spektrochemische Konstitutionsbest. Erfolg haben kann (acyclische KW-stoffe, Styrole, Ketone) u. wo nicht

Normalwerte:

	Konjugation:	$E \sum_a$	$E \sum_D$	$E \sum_\gamma - \sum_a$
Acyclische KW-stoffe	ungestört	ca. 1,6	1,8	50%
	einfach gestört	ca. 0,7	1,1	—
Styrole	einfach gestört	0,85	1,0	45%
	zweifach gestört	0,45	0,55	30%
	dreifach gestört	0,3	0,35	20%
Aldehyde	ungestört	ca. 1,5	ca. 1,7	ca. 50%
	einfach gestört	0,8	0,8	40%
Ketone	zweifach gestört	0,4	0,4	25%
	einfach gestört	ca. 1,0	—	—
Säuren	zweifach gestört	ca. 0,65	—	—
	einfach gestört	ca. 0,4	ca. 0,4	—
Ester	zweifach gestört	ca. 0,25	ca. 0,25	ca. 25%

(z. B. Ester, auch bei den Terpenen und anderen hydroaromatischen KW-stoffen ist sie noch nicht immer anwendbar). Es wird gezeigt, welche Lücken noch auszufüllen sind. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 65—180. 8. 7. Greifswald. Chem. Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Angelo Contardi, *Phosphorsäureester einiger mehrwertiger Alkohole und einiger Kohlenhydrate*. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 23; C. 1910. I. 1032). a) Mannit und Phosphorsäure. 25 g Mannit wurden etwa 10 Stdn. mit 120 g Phosphorsäure, D. 1,7, im Ölbade bei 120—130° (innere Temp.) erhitzt. Das mit BaCO₃ gefällte Ba-Salz entsprach in seiner Zus. der eines neutralen Ba-Salzes des *Hexaphosphorsäureesters* des Mannits, aus dem in verd. salzsaurer Lsg. durch die ber. Menge $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄ der Ester selbst C₆H₂₀O₂₄P₆, fast farblose, hygroscopische Fl., bei 100° beständig, bei längerem Erhitzen bei 110—120° sich zers., sll. in W., A., Essigsäure, freigemacht wurde. — b) Quercit und Phosphorsäure. Aus 16 g Quercit und 50 g H₃PO₄, D. 1,7, wurde das neutrale Ba-Salz des *Pentaphosphorsäureesters* des Quercits u. aus diesem der Ester selbst C₆H₁₇O₂₀P₅, dichter, gelber Sirup, erhalten. — c) Glucose und Phosphorsäure. Aus 25 g Glucose und 120 g H₃PO₄, D. 1,7, wurde bei 10-stünd. Erhitzen auf 120° das neutrale Ba-Salz eines *Heptaphosphorsäureesters* der Glucose, gelbliches Pulver, sll. in verd. HCl und HNO₃, swl. in Essigsäure, unl. in W., erhalten, aus dem die Säure selbst C₆H₂₀O₃₈P₇ abgeschieden wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 823—27. 16. 6. Mailand. Organ.-chem. Lab. der Kgl. Höheren Agrikulturschule.)

ROTH-Cöthen.

A. P. N. Franchimont, *Beitrag zur Kenntnis der Monoalkylnitramine*. Erhitzt man eine alkoh. Lsg. von *Äthylnitramin*, C₂H₅·NH·NO₂, mit K₂CO₃ und vermischt die Lsg. des resultierenden K-Salzes mit einer h., alkoh. Lsg. von Pikrylchlorid, so erhält man neben K-Pikrat und KCl *Trinitrophenyläthylnitramin*, C₆H₄(NO₂)₃·N(NO₂)·C₂H₅, blaßgelbe Platten aus A., F. 96°; in gleicher Weise reagiert das K-Salz des *Propylnitramins*, C₃H₇·NK·NO₂, mit Pikrylchlorid in alkoh. Lsg. unter B. von *Trinitrophenylpropylnitramin*, F. 98°. Läßt man das K-Salz des *Butylnitramins* in h., alkoh. Lsg. auf Pikrylchlorid einwirken, so entstehen hauptsächlich K-Pikrat und freies Butylnitramin; doch erhält man auch hier, allerdings in geringer Menge, *Trinitrophenylbutylnitramin*, C₆H₂(NO₂)₃·N(NO₂)·C₄H₉, fast farblose Blättchen aus A. vom F. 98—99°, die auch durch Nitrierung von *Trinitrophenylbutylamin*, C₆H₂(NO₂)₃·NH·C₄H₉, mittels konz. HNO₃ gewonnen werden. Letztergenannte Verb. entsteht bei Einw. von Pikrylchlorid auf n-Butylamin in h., alkoh. Lsg.: sie krystallisiert aus P.Ae. in orangegelben Nadeln vom F. 80,5—81° und ist

ll. in Bzl., wl. in PAe. — Mit Alkalien oder NH_3 färben sich die Trinitrophenylalkylnitramine alle intensiv rot.

Durch Auflösen von *Methylnitramin* in der äquimolekularen Menge Piperidino-methylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, erhält man einen durch Alkali verseifbaren Ester des Methylnitramins, das *Methylnitraminopiperidinomethan*, $\text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\langle\text{C}_5\text{H}_{10}$, farblose Krystalle aus Bzl. oder PAe., F. 52°, wl. in PAe. — *Äthylendinitramin*, $\text{NO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$, reagiert in gleicher Weise mit Piperidino-methylalkohol unter B. von *Äthylendinitraminopiperidinomethan*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\langle\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\langle\text{C}_5\text{H}_{10}$, Krystalle, F. 123°, ll. in Bzl., wl. in Ä., PAe. — Löst man Piperazinhydrat in 40%ig. Formaldehydls. und fügt eine wss. Lsg. von Methylnitramin hinzu, so bildet sich *Bismethylnitraminomethylen-N-piperazin*, $\text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$, durchsichtige Blättchen aus h., absol. A., Zersetzungspunkt ca. 170°, l. in Bzl., Chlf. — Mit Metallsalzen gehen die beschriebenen Piperidin- und Piperazinverb. doppelte Umsetzung ein, wobei Metall-derivate des Methylnitramins gebildet werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 296 bis 312. 15/7. Leiden.) HENLE.

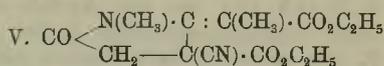
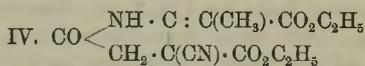
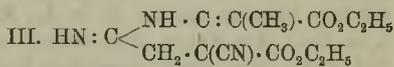
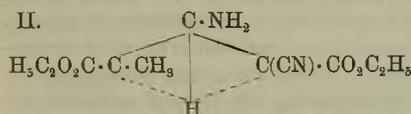
A. P. N. Franchimont, *Bemerkung über die Trinitrophenylalkylnitramine*. Die intensiv rote Färbung, welche die Trinitrophenylalkylnitramine, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{R}$, mit Alkalien u. NH_3 geben (vgl. vorst. Ref.), dürfte auf eine Wechselwrg. zwischen zwei Nitrogruppen u. dem Metall oder NH_3 zurückzuführen sein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 313—14. 15/7. Leiden.) HENLE.

W. R. Bloor, *Kohlenhydratester der höheren Fettsäuren*. Durch 3-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Mannit, Stearinsäure und konz. H_2SO_4 auf 65—75° u. Extraktion des Prod. mit Ä. erhält man neben Äthylstearat *Manniddistearat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$, weiße, mkr. Nadeln aus Ä., F. 51°, $[\alpha]_D^{20} = 63,9^{\circ}$ (0,725 g in 10 cem Bzl.), unl. in W., l. in Ä., Bzl., h. A. Durch Kochen mit alkoh. NaOH wird die Verb. wieder in Stearinsäure u. Mannit umgewandelt. — Ähnliche Ester sollen aus Kohlenhydraten dargestellt werden. (Journ. of Biol. Chem. 7. 427—30. Juni. HARVARD Medical School.) HENLE.

Telemachos Komnenos, *Über die beim Alkylersatz im Äthylmalonat entstehenden Nebenprodukte*. Aus dem bei der Einw. von Jod auf ein Gemisch von Malonsäure-äthylester, CH_3OH und Na-Methylat neben Acetylentetracarbonsäuremethylester erhaltenen öligen Prod. (S. 145) ließen sich folgende Körper isolieren: 1. α,γ,γ -Aceton-tricarbonsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7 = (\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, mkr., sargdeckelförmige Prismen (aus verd. A.), F. 105—108° (Hydrazon, F. 125°, freie S., F. 151° unter Zers.). — 2. Geringe Mengen eines Esters $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, mkr. Tafeln und Prismen (aus sehr verd. A.), F. 120°. — 3. α -Methyl- γ -oxy- α,ϵ,ϵ -acetylaceton-tricarbonsäuremethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9 = (\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, weiß, fettig, krystallinisch (aus Bzl.-PAe.), F. 75°, l. in sd. W. (Phenylhydrazon, mkr. Nadeln, F. 108—110° zu roter Fl., zers. sich bei 170°. $\text{K}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht mit alkoh. KOH; mkr. Prismen, unl. in A. $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_9)_2 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, swl.). — 4. Ein Ester $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, dünne Nadeln (aus sd., stark verd. A.), F. 95°. $[\text{K}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_9 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallinisch, unl. in A. $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_9)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, grünliche, mkr. Prismen. Hydrazon des Esters, mkr. Prismen und Tafeln, F. 117—120°, zers. sich bei 135°.] — 4. In geringer Menge ein Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$, wohl $\alpha,\alpha,\gamma,\delta,\delta$ -Butanon-tetracarbonsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)[\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2]$; Nadelchen (aus w. W.), F. 85—87°. — 5. In sehr kleiner Menge ein Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$, wohl α -Methyl- α,γ,ϵ -acetylaceton-tricarbonsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}$

$(\text{CO}_2\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$; F. 85°, Kp. 295—300° (Hydrazon, F. 110°). — Keines der Nebenprod. enthält Äthylgruppen, obwohl das Ausgangsprod. Äthylmalonat war. (Monatshefte f. Chemie 31. 421—38. 11/6. [3/3.*] Athen. DAMBERGISCHES chem.-pharmazeut. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Arthur Fred Campbell und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen*. Teil XIII. *Die Konstitution des β -Imino- α -cyanglutarsäureäthylester und seiner Alkylderivate*. (Teil XII.: S. 196.) Nachdem bewiesen worden ist, daß β -Imino- α -cyanglutarsäureäthylester nur in der Aminform (Journ. Chem. Soc. London 85. 1737; C. 1905. I. 592) existiert, kann die gleichzeitige B. der α,α - und α,α' -Dimethylderivate bei der Einführung eines zweiten Methyls in den β -Imino- α -cyanglutarsäureester nur dadurch erklärt werden, daß in diesem Ester und seinem α -Methylderivat dieselbe Tautomerie (I.) stattfindet, die auch für die Glutaconsäure zur Erklärung der Identität der beiden α -Stellungen angenommen wurde (vergl. hierzu FEIST, LIEBIGS Ann. 370. 41; C. 1910. I. 254). Ebenso tritt auch hier cis-trans-Isomerie erst dann ein, wenn beide H in α ersetzt sind. Immerhin ist durch Eintritt des ersten Methyls das Gleichgewicht in den Schwingungen des beweglichen H zugunsten der α' -Stellung verschoben, was sich in der überwiegenden B. der α,α' -Dimethylverb. äußert und bei Einw. von Jodacetonitril auf die Na-Verb. des α -Methylderivats nur die α' -substituierte Verb. entstehen läßt, die in Form des 2-Imino-4-cyan-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5- α -propionsäureäthylester (III.) auftritt. Diese Änderung im Gleichgewicht könnte durch II. graphisch dargestellt werden.



Experimentelles. β -Imino- α' -cyan- α -methylglutarsäureäthylester, $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus Natrium- β -imino- α -cyanglutarsäureester in A. bei 2-stdg. Erhitzen mit Methyljodid, Krystalle aus verd. A., F. 63—64°; liefert bei zweimaliger Behandlung mit Natriumäthylat in A. und Methyljodid ein Gemisch von Dimethylderivaten, aus dem durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. zwei als α - und β -Formen unterschiedene stereoisomere β -Imino- α' -cyan- α,α' -dimethylglutarsäureäthylester und ein β -Imino- α' -cyan- α,α' -dimethylglutarsäureester isoliert wurden. Als Nebenprodukt dieser Methylierung entsteht durch Abspaltung eines Carboxäthyls aus β -Imino- α' -cyan- α -methylglutarsäureester β -Imino- α -cyanvaleriansäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}:(\text{NH})\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Krystalle aus Bzl., F. 121°, der durch Bzl. von den II. Dimethylderivaten befreit wird; geht beim Erwärmen mit wss. KOH in α -Cyan- β -ketovaleriansäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, über. — α - β -Imino- α' -cyan- α,α' -dimethylglutarsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Nadeln aus A., F. 99°, wl. in verd. A. — β -Imino- α' -cyan- α,α' -dimethylglutarsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 64°. — β - β -Imino- α' -cyan- α,α' -dimethylglutarsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, rechtwinklige Pris-

men aus verd. Methylalkohol, F. 85°; zerfällt wie der stereoisomere Ester beim Kochen mit wss. KOH in Isobuttersäure, Dimethylmalonsäure und Malonsäure.

Saurer β -Imino- α' -cyan- α,α -dimethylglutarsäureäthylester, $C_{10}H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 5 g α - oder β -Imino- α' -cyan- α,α -dimethylglutarsäureäthylester beim Eintragen in eine Lsg. der $1\frac{1}{2}$ -fachen berechneten Menge KOH in Methylalkohol; man läßt stehen, bis die Lsg. auf Zusatz von W. klar bleibt, verjagt den Methylalkohol und macht salzsauer; Prismen aus verd. A., F. 135° (unter CO_2 -Entw.). — β -Imino- α -cyanisobutylessigsäureäthylester, $C_9H_{14}O_2N_2 = C_3H_7 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, aus dem sauren β -Imino- α' -cyan- α,α -dimethylglutarsäureäthylester bei 150°, Tafeln aus verd. A., F. 121°. — Cyanisobutyrylessigsäureäthylester, $C_9H_{13}O_3N = C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, aus β -Imino- α -cyanisobutylessigsäureäthylester bei vorsichtigem Erwärmen mit wss. KOH und Ansäuern der entstandenen Lsg., Öl, Kp.₂₀ 135—137°, in wss. Na_2CO_3 unter CO_2 -Entw. l.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tiefrot; $Ag \cdot C_9H_{13}O_3N$, weißes Krystallpulver; durch Kochen mit wss. KOH wird der Cyanketonsäureester in NH_3 , Isobuttersäure und Malonsäure zerlegt.

2-Imino-4-cyan-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5- α -propionsäureäthylester, $C_{13}H_{17}O_4N_3$ (III.), aus 24 g β -Imino- α' -cyan- α -methylglutarsäureäthylester, 2,3 g Na in 50 g A. gel., und 16,7 g Jodacetnitril beim Erhitzen in 10 Min.; man gießt in W., zieht mit Ä. aus und sammelt die krystallinische Substanz, gelbe Tafeln aus A., F. 216°; in k., wss. KOH und k., konz. HCl unverändert l.; kann aus W. umkrystallisiert werden. — Gießt man die Lsg. in konz. HCl in sd. W., so entsteht 4-Cyan-2-keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5- α -propionsäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_5N_3$ (IV.), farblose Nadeln aus verd. A., F. 128°, in wss. Na_2CO_3 l.; $K \cdot C_{13}H_{15}O_5N_3$, farblose Prismen aus A., ll. in A., Methylalkohol; $Ag \cdot C_{13}H_{15}O_5N_3$, amorpher Nd., l. in Bzl.; das Keton gibt beim Kochen mit wss. KOH bis zum Aufhören der NH_3 -Entw. und darauf folgendem Kochen der mit HCl stark sauer gemachten Lsg. bis zum Ende der CO_2 -Entw. Homolävulinsäure, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, F. 32°, Kp.₂₀ 183°, deren Semicarbazon, $C_7H_{13}O_3N_3$, Prismen aus A., F. 176° (Zers.), bildet. — 4-Cyan-2-keto-4-carbäthoxy-1-methyltetrahydropyrroliden-5- α -propionsäureäthylester, $C_{14}H_{18}O_5N_3$ (V.), aus dem Ag-Salz des 4-Cyan-2-keto-4-carbäthoxytetrahydropyrroliden-5- α -propionsäureesters in Bzl. und CH_3J , Tafeln aus verd. Methylalkohol, F. 75°; entwickelt beim Kochen mit KOH Methylamin, die hierauf salzsauer gemachte Lsg. liefert beim Kochen CO_2 und Homolävulinsäure. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1299—1316. Juli. SHEFFIELD. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

Otto Folin, Darstellung von Cystin. Man kocht 100 g reine, ölfreie Wolle in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 200 cem konz. HCl, bis die Biuretrk vollständig verschwunden ist (3—5 Stdn. lang), fügt zu der h. Lsg. überschüssiges festes Na-Acetat, läßt einige Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen, filtriert den ausgeschiedenen Nd. ab, löst in 3—5% ig. HCl, entfärbt mit Tierkohle, filtriert, erhitzt zum Sieden und fällt das Cystin nochmals aus durch langsamen Zusatz einer h. konz. Na-Acetatlg. (Journ. of Biol. Ch. 8. 9—10. Juli. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

W. Oechsner de Coninck, Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Stärke. Man verrieb etwas Stärke mit überschüssigem W. und ließ auf das Gemisch unter gelegentlichem Umrühren konz. HCl, HBr oder HJ einwirken; einige Verss. wurden bei gewöhnlicher, andere bei erhöhter Temp. ausgeführt. In allen Fällen ließ sich feststellen, daß das Reaktionsprod. auf FEHLINGsche Lsg. reduzierend einwirkte. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 515—17. 15/8. [4/6.*] Montpellier.) HENLE.

Armand Gautier und **P. Clausmann**, *Einwirkung des Eisens und seiner Oxyde auf Kohlenoxyd bei Rotglut. Anwendung auf einige geologische Grundlagen.* (Vgl. A. GAUTIER, S. 451.) Läßt man CO auf Fe bei Rotglut einwirken, so bildet sich neben CO₂ freier Kohlenstoff und, wenn die Temp. hoch genug war, Eisencarbid, ein Vorgang, der bereits bekannt ist. Wenn dem Fe Oxyde dieses Metalles beigemischt sind, so bildet es in Berührung mit CO von beginnender Rotglut ab neben CO₂ und freiem Kohlenstoff mehrere Carbide, wahrscheinlich Fe₁₂C und Fe₃C, von denen das erstere durch verd. H₂SO₄ leichter angegriffen wird als das letztere. Gleichzeitig mit diesen Carbiden, dem Kohlenstoff und der CO₂, entstehen bei dieser Rk. FeO, Fe₃O₄ und eine geringe Menge eines in h. Kalilauge l. Körpers. Die Einw. von verd. Mineralsäuren auf diese Carbide bewirkt eine B. von Methan und H₂, die anscheinend von einer geringen Menge cyclischer KW-stoffe begleitet sind. In Ggw. einer begrenzten Menge von Fe und Eisenoxyden ist bei Rotglut die Zers. des CO unter B. von Kohlenstoff und CO₂ unbegrenzt.

Leitet man über das Prod. der Einw. von CO auf unvollständig reduziertes Fe überhitzten Wasserdampf, so besteht das sich entwickelnde Gas zwischen 500 und 600° zu 98,23% aus H₂ und zu 1,77% aus Methan, zwischen 800 und 900° aus 23,17% H₂, 3,40% Methan, 65,10% CO und 8,23% CO₂. Bei 500—600° bildet sich außerdem eine Spur von Formaldehyd, dagegen fehlen ungesättigte KW-stoffe völlig. Die oxydierende Wrkg. des Wasserdampfes beginnt also zwischen 700 und 800° unter B. von CO und CO₂ auf Kosten des Kohlenstoffs, welcher die bei der Einw. des CO auf das Fe und seine Oxyde entstehenden Carbide begleitet. Gleichzeitig und bereits vor 500° werden diese Carbide durch den Wasserdampf unter B. von Methan, dessen Menge mit der Temp. wächst, zers. Bei 800—900° beträgt die Methanmenge bereits 13% des bei der Einw. des Wasserdampfes auf die Eisencarbide bei Rotglut entstehenden Gases. Das Methan bildet sich also hier unter den gleichen Bedingungen, unter denen die vulkanischen Gase entstehen. Die hohen Drucke dürften in der Natur diese Rkk. vervollständigen und aus dem CO und der CO₂ die cyclischen Petrol-KW-stoffe bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 16—22. [4/7.*])

DÜSTERBEHN.

Martin Schenck, *Über das Glykocyamin und das Glykocyamidin.* (Vgl. G. KORNDÖRFER, Arch. der Pharm. 242. 620; C. 1905. I. 156.) Durch Methylierung des Glykocyamidins hat KORNDÖRFER ein Isomeres des Kreatinins erhalten, welchem er auf Grund der bei der Spaltung mit Ba(OH)₂ entstehenden Prodd.: NH₃,

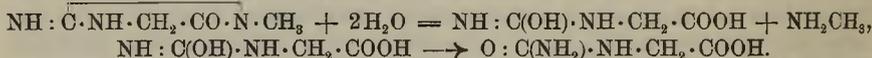
Methylamin, Glykokoll und Hydantoinensäure, die Formel CH₃·N : C·NH·CH₂·CO·NH zuerteilte. Da sich dieselben Spaltungsprodd. jedoch auch mit der Formel

NH : C·NH·CH₂·CO·N·CH₃ in Einklang bringen lassen, hat Vf. dieses Methylglykocyamidin von neuem dargestellt und der Oxydation mittels KMnO₄ unterworfen, um auf diese Weise seine Konstitution aufzuklären. Ein Methylglykocyamidin der letzteren Art müßte dasselbe Methylguanidin, NH₂·C : (NH)·NH·CH₃, liefern wie das Kreatinin, während ein Methylglykocyamidin der KORNDÖRFERSchen Formel das bisher unbekannte Methylguanidin, (NH₂)₂C : N·CH₃, ergeben sollte. Der Vers. entschied zu Ungunsten der KORNDÖRFERSchen Formel.

Vf. beschreibt zunächst einige vergebliche Verss., auf einem anderen als dem von KORNDÖRFER angegebenen Wege zum Glykocyamidin zu gelangen. — Das Methylglykocyamidin wurde ebenfalls nach der Vorschrift von KORNDÖRFER dargestellt, die Oxydation desselben nach den Angaben NEUBAUERS (LIEBIGS Ann. 119. 46) ausgeführt. Hierbei entstand ein Methylguanidin, welches mit dem aus Kreatin erhaltenen und synthetisch aus Methylamin und Cyanamid gewonnenen identisch war, so daß also die von KORNDÖRFER für das Methylglykocyamidin

aufgestellte Formel verlassen und durch die γ -Formel $\text{NH} : \overline{\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3}$ ersetzt werden muß. Als in einem Falle aus dem Oxydationsprod. direkt das Pt-Salz des Methylguanidins dargestellt wurde, entstand ein Salz, welches aus W. in gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen resultierte und sich im Schmelzröhrchen fast ebenso wie das aus dem synthetischen Methylguanidin dargestellten Chlorplatinat verhielt. Die von A. SCHWANTKE (vgl. folgendes Ref.) ausgeführten kristallographischen Messungen ergaben indessen, daß beide Platinsalze einander sehr ähnlich, aber nicht identisch waren. Vielleicht handelt es sich hier um ähnliche Verhältnisse, wie sie bei der Oxydation von Kreatin beobachtet wurden. Im letzteren Falle bildete sich nämlich, wenn das Oxydationsprod. ebenfalls direkt in das Pt-Salz verwandelt wurde, ein aus gleichen Mol. Kreatinin- und Guanidinplatinchlorid bestehendes Platinsalz vom F. 212—215°; Kreatin liefert also bei der Oxydation neben Methylguanidin auch Guanidin. Wurde aber aus dem Oxydationsprod. des Methylglykocyamidins zuerst das Au-Salz des Methylguanidins, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, Prismen aus W., F. 199—200°, dargestellt und dieses dann erst in das Pt-Salz verwandelt, so ergab sich eine vollständige, kristallographische Übereinstimmung mit den Au- und Pt-Salzen des aus Cyanamid und Methylamin und des aus Kreatin erhaltenen Methylguanidins.

Von den von KORNDÖRFER bei der Barytspaltung des Methylglykocyamidins gefundenen Prodd. lassen sich die ersteren, NH_3 , Methylamin und Glykokoll, mit Leichtigkeit auch aus der γ -Formel erklären. Die B. der Hydantoinensäure aus dem γ -Methylglykocyamidin ließe sich durch die Annahme der B. eines intermediären Prod., etwa eines Derivates des Isoharnstoffs, $\text{NH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2$, das sich sofort in Hydantoinensäure umlagerte, erklären:



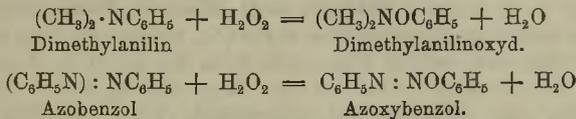
Nach dieser Auffassung müßte ein δ -Methylglykocyamidin γ -Methylhydantoinensäure liefern, während sie der B. von β -Methylhydantoin aus Kreatinin keine Schwierigkeiten bietet. (Arch. der Pharm. 248. 376—89. 2/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Arthur Schwantke, *Beitrag zur kristallographischen Kenntnis der Salze des Methylguanidins*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. hat durch kristallographische Messungen der Au- und Pt-Salze nachgewiesen, daß das bei der Oxydation des γ -Methylglykocyamidins und Kreatins entstehende Methylguanidin identisch ist mit dem synthetisch aus Methylamin und Cyanamid dargestellten Prod., wobei er die Winkeltabelle HAUSHOFERS (Ztschr. f. Kristallogr. 3. 75) korrigierte. Das Au-Salz des Methylguanidins ist nämlich nicht rhombisch, sondern stellt Zwillinge schief auslöschender monokliner Individuen dar. — Außerdem studierte Vf. die aus dem Oxydationsprod. des γ -Methylglykocyamidins und Kreatins direkt dargestellten Pt-Salze. Das aus gleichen Mol. Kreatinin- und Guanidinplatinat bestehende Pt-Salz ist rhombisch. (Arch. der Pharm. 248. 390—97. 2/7. [10/5.] Marburg. Mineralog. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

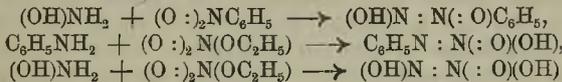
Edward Percy Frankland, *Eine Synthese der Tetrahydroharnsäure*. Behandelt man eine Lsg. von 2,4 g α, β -Diaminopropionsäurehydrobromid, Krystalle aus W., F. 238° (Zers.), in w. W. mit 6,15 g 48%ig. HBr u. einer wss. Lsg. von 4 g Kaliumcyanat, und dampft man das entstandene Harnstoffderivat mit konz. HCl ein, so entzieht Methylalkohol dem erhaltenen Rückstand Tetrahydroharnsäure (TAFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1181; C. 1901. I. 1286), Krystalle aus W., F. 216°

(Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 97. 1316—19. Juli. Birmingham. Univ. Edgbaston. Chem. Department.) FRANZ.

A. Angeli, *Über die Oxydation der Azoderivate zu den entsprechenden Azoxyverbindungen*. Fügt man zu einer Lsg. von *Azobenzol* in Essigsäure etwa die doppelte Gewichtsmenge 30%ig. H_2O_2 (MERCCK'sches Perhydrol), gießt nach einigen Tagen in W. und extrahiert mit Ä., so erhält man reines *Azoxybenzol* ohne B. des von REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1364; C. 1909. I. 1701) beschriebenen Isomeren. Diese Rk. entspricht der Oxydation, die Vf. bei Einw. von H_2O_2 auf tertiäre Amine beobachtet hat, wie aus den beiden folgenden Gleichungen hervorgeht:

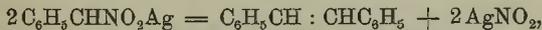


Dies Verhalten spricht für die vielfach gehegte Annahme, daß auch in den Azoxyverb. ein fünfwertiges Stickstoffatom auftritt; ferner steht damit im Einklang die vom Vf. früher angegebene B. von Azoxybenzol aus Nitrobenzol und Anilin in Ggw. von metallischem Na. Vf. verweist auch noch auf die in seiner Schrift (*Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*, Stuttgart 1906) zusammengefaßten analogen Rkk.:

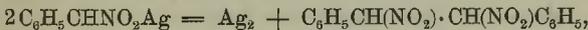


hin. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 793—95. 16/6.) ROTH-Cöthen.

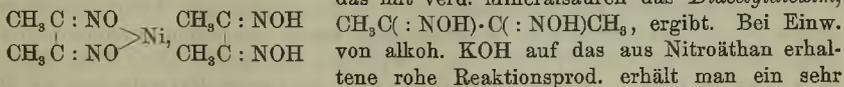
A. Angeli und L. Alessandri, *Über die Zersetzung einiger Silbersalze*. Das *Ag-Salz* des *Isophenylnitromethans* verliert (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 38; C. 1909. II. 975) z. T. $AgNO_2$ unter B. von *Stilben*:



z. T. Ag unter B. von zwei stereoisomeren *Dinitroprodd.*:



die im Gegensatz zu den Angaben von J. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3537; C. 1901. II. 1309) bei Einw. von Natriumäthylat auf z. B. das α -Dinitroderivat die Verb. $C_6H_5CH(OC_2H_5) \cdot CH(NO_2)C_6H_5$ liefern. Mit Piperidin gaben beide Dinitroderivate, die zueinander wohl im Verhältnis der Mesoweinsäure zur Traubensäure stehen, das *Nitrostilben*, $C_6H_5CH : C(NO_2)C_6H_5$, und die Verb. $C_6H_5CH(OH) \cdot CH(NC_5H_{10})C_6H_5$. Aus *Nitropentan* wurde die Verb. $C_4H_5CH(NO_2)CH(NO_2)C_4H_9$, F. 110°, aus *Nitroäthan* ein *Dinitrobutan*, $CH_3CH(NO_2)CH(NO_2)CH_3$, erhalten, das mit Zn + Essigsäure in eine Verb. $CH_3CH(NHOH) \cdot CH(NHOH)CH_3$ verwandelt wurde. Letztere liefert in wss. Lsg. nach Zusatz von $NiSO_4$, NH_3 und NH_4Cl auf dem w. Wasserbade beim Durchstreichen von Luft das Prod. von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2520; C. 1905. II. 651) der nebenstehenden Formel,



explosives Prod., das einem Kondensationsprod. der ursprünglichen Dinitroverb. $2C_6H_5CH(NO_2) \cdot CH(NO_2)CH_3 - 3H_2O$ zu entsprechen scheint.

Experimenteller Teil. Eine alkoh. Lsg. von α -Dinitrostilben (1 Mol.) wurde mit einer Lsg. von Na (2 Atome) in A. behandelt, wobei die von MEISENHEIMER und HEIM (LIEBIGS Ann. 355. 269; C. 1907. II. 1621) bereits beschriebene Verb. $C_{16}H_{17}O_3N$, farblose Nadelchen (aus A.), F. 92°, die deutlich die Rk. von KONOWALOW gaben, erhalten wurde. Bei Einw. von etwas überschüssigem Piperidin auf α - oder β -Dinitrostilben in alkoh. Lsg. entsteht das in der Literatur ebenfalls schon beschriebene Prod. $C_6H_5CH : C(NO_2)C_6H_5$ neben geringen Mengen einer Verb. $C_{19}H_{23}ON$, farblose Nadeln (aus viel A.), F. 156—157° (in den Mutterlauge). — Das aus gut gekühlten wss. Lsgg. des Na-Salzes des Nitroäthans und von $AgNO_3$ bereitete Ag-Salz, käsige, weiße, sich schnell bräunende M., lieferte bei der Zers. das durch ein an N ärmeres Produkt, wohl Mononitrodimethyläthylen, $CH_3CH : C(NO_2)CH_3$, verunreinigte Dinitroderivat, $C_4H_8O_4N_2$, farblose Prismen (aus Ä.), F. 41°, bei etwa 150° sich zers., swl. in PAe., mehr l. in Ä., wl. in k. A.; zeigt deutlich die Rk. von KONOWALOW. Das bei der Zers. des Ag-Salzes des Nitroäthans direkt erhaltene rohe Öl liefert mit methylalkoh. KOH das Salz $C_8H_9O_5N_2K_2$, Prismen (aus W.), in wss. konz. Lsg. sich zers. — Reduktion der Dinitroderivate. 1 Mol. des Dinitroprod., F. 41°, wurde in alkoh. Lsg. mit etwas überschüssigem Zinkpulver und 4 Mol. Eg. behandelt, darauf das eingeeengte Filtrat mit W. aufgenommen, mit verd. HCl zers. und überschüssiges NH_4Cl , NH_3 und $NiSO_4$ zugefügt. Das erhaltene Dimethylglyoxim, $C_4H_8O_2N_2$, F. 233—234° unter Zers., zeigte mit sd. verd. HCl Diacetylgeruch. — Das Ag-Salz des Nitropentans, gelblicher, weniger schnell sich bräunender Nd., liefert bei der Zers. farblose Prismen (aus Ä.) der Zus. $C_{10}H_{20}O_4N_2$, F. 109—110°, die die Rk. von KONOWALOW liefern. Das verbleibende Öl gibt mit methylalkoh. KOH ein gelbes Kaliumsalz, Schuppen, beim Erhitzen explodierend. — Das Ag-Salz des Nitrostyrols ergab bei der Zers. ein nicht krystallisierendes, rotes Öl, das Ag-Salz des Diazobenzolnitroäthans lieferte bei der Zers. ebenfalls nur einen Sirup, ebenso wenig ließ sich bisher ein faßbares Prod. bei der Zers. des Ag-Salzes des Oxims des Piperonals isolieren. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 19. I. 784—93. 16/6. Florenz. Kgl. Inst. f. höhere Studien.)

ROTH-Cöthen.

H. Van Erp, *Untersuchungen über die Produkte der Bromierung des o- und p-Nitrophenols*. Unter Verwendung von o- u. p-Nitrophenol als Ausgangsmaterialien wurden einige Mono- u. Dibromnitrophenole dargestellt.

Die Bromierung des o-Nitrophenols in Eisessigs. mit 1—2 Mol. Br ergibt ein durch Überführung des Prod. in die K- und Anilinsalze und wiederholte fraktionierte Krystallisation mit großer Mühe trennbares Gemisch von 4-Brom-2-nitrophenol, 6-Brom-2-nitrophenol und 4,6-Dibrom-2-nitrophenol. 4-Brom-2-nitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)Br^4$, hellgelbe Krystalle aus A. vom F. 89°, ist ll. in Bzl., Chlf., wl. in PAe. und verflüchtigt sich in beträchtlichem Maße mit Wasserdampf. — K-Salz, $K \cdot C_6H_3O_3NBr + 2H_2O$, blutrote Krystalle aus sd. W., zl. in A. — Ca-Salz, $Ca(C_6H_3O_3NBr)_2 + 2H_2O$, mkr., orangefarbige Nadeln aus sd. W., wl. in W. — Acetat, $C_6H_3O_4NBr$, farblose Krystalle, aus Benzollsg. durch PAe. fällbar, F. 74,5°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., PAe. — 6-Brom-2-nitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)Br^6$, Krystalle aus sd. A., schm. bei 66,5°; sein K-Salz, Krystalle aus h. W., hat die Zus. $K \cdot C_6H_3O_3NBr + H_2O$; sein Acetat schm. bei 39,5—40°. — Nitrierung des 6-Brom-2-nitrophenols mit rauchender HNO_3 in Eisessigs. gibt 2-Brom-4,6-dinitrophenol (s. u.); die Bromierung in Eisessigs. ergibt das schon genannte 4,6-Dibrom-2-nitrophenol, $C_6H_2(OH)(NO_2)_2Br^{4,6}$, Krystalle aus A., F. 117°, ll. in Bzl., zl. in Ä., wl. in PAe. — K-Salz, $K \cdot C_6H_2O_3N_2Br_2$, dunkelrote Krystalle aus sd. W., wl. in k. W. — Ba-Salz, $Ba(C_6H_2O_3N_2Br_2)_2 + 2H_2O$, orangegelbe Nadeln aus sd. W., swl. in W. und A. — Anilinsalz, $C_{12}H_{10}O_3N_2Br_2$, orangefarbige Krystalle aus

PAe., F. 87°, ll. in Bzl., wl. in PAe. — Acetat, $C_6H_5O_4NBr_2$, farblose Krystalle aus PAe., F. 89°, ll. in Bzl., Ä., wl. in PAe.

Durch Nitrierung des 4-Brom-2-nitrophenols mit rauchender HNO_3 in Eisessigsig. erhält man 4-Brom-2,6-dinitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2Br$, Krystalle aus sd. A., F. 74,5°, ll. in Bzl., Ä., wl. in PAe. — K-Salz, $K \cdot C_6H_3O_5N_2Br$, blutrote Krystalle aus sd. W. — Na-Salz, $Na \cdot C_6H_3O_5N_2Br + 2H_2O$, blutrote Nadeln aus h. W., wl. in A. und k. W. — Ca-Salz, $Ca(C_6H_3O_5N_2Br)_2 + H_2O$, hellgelbe Nadeln aus sd. W., ll. in h. W. — Ba-Salz, $Ba(C_6H_3O_5N_2Br)_2 + H_2O$, gelbe Nadeln aus sd. W., wl. in W. — Anilinsalz, $C_{12}H_{10}O_5N_3Br$, orangefarbiges, mikrokristallinisches Pulver aus sd. Bzl., F. 137,5°, ll. in h. Bzl., wl. in Ä., W. — Acetat, $C_8H_5O_6N_2Br$, farblose Prismen aus Bzl., F. 110,5°, ll. in Bzl., wl. in k. PAe. — 4,6-Dibrom-2-nitrophenol verwandelt sich unter mehrmonatlicher Einw. von HNO_3 von der D. 1,41 bei gewöhnlicher Temp. unter Abspaltung von 1 Atom Br in 2-Brom-4,6-dinitrophenol.

Durch Bromierung des *p*-Nitrophenols in Eisessigsig. mit 1 Mol. Br und Behandlung des Prod. mit Anilin in Benzollsg. zwecks Entfernung gleichzeitig gebildeten Dibromids erhält man 2-Brom-4-nitrophenol, $C_6H_4(OH)Br(NO_2)$, farblose Krystalle aus sd. W., F. 112°, wl. in W., ll. in A., Ä. — K-Salz, $K \cdot C_6H_3O_5NBr + 1\frac{1}{2}H_2O$, hellgelbe Krystalle aus sd. W., l. in W., weniger l. in A. — Na-Salz, $Na \cdot C_6H_3O_5NBr + 2H_2O$, hellgelbe, mkr. Nadeln aus sd. W. oder sd. A., ll. in h. W., weniger l. in A. — Ca-Salz, $Ca(C_6H_3O_5NBr)_2 + 3\frac{2}{3}H_2O$, hellgelbe, mkr. Nadeln aus sd. W., zl. in A., wl. in k. W. — Anilinsalz, $C_{12}H_{11}O_5N_2Br$, grünlichgelbe Krystalle aus h. Bzl., F. 55—69° unter Zers., ll. in A., Ä., wl. in PAe. — Acetat, $C_8H_6O_4NBr$, weiße Prismen, aus Benzollsg. durch PAe. fällbar, F. 62°, ll. in Ä., Chlf., wl. in PAe. — Die Bromierung des *p*-Nitrophenols mit 2 Mol. Br in Eisessigsig. ergibt 2,6-Dibrom-4-nitrophenol, $C_6H_3(OH)Br_2(NO_2)$, F. 143°, ll. in A., Ä., wl. in PAe. — Na-Salz, $Na \cdot C_6H_2O_5NBr_2$, kristallisiert aus W. oberhalb 50° orangefarbig mit 2 Mol. H_2O , unterhalb 20° hellgelb mit 5 Mol. H_2O ; es ist ll. in sd. W., zl. in k. W. — Ca-Salz, $Ca(C_6H_2O_5NBr_2)_2 + 4H_2O$, hellorangefarbige Rhomben aus sd. W., wl. in k. W. — Anilinsalz, $C_{12}H_{10}O_5N_2Br_2$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 155,5°, wl. in k. W. und k. organischen Lösungsmitteln. — Acetat, $C_8H_5O_4NBr_2$, farblose Krystalle aus sd. A., F. 181°, swl. in A.

Die Nitrierung des 2-Brom-4-nitrophenols mit rauchender HNO_3 in Eisessigsig. ergibt 2-Brom-4,6-dinitrophenol, $C_6H_3(OH)Br_2(NO_2)_2$, Krystalle aus sd. A., F. 118,5°, ll. in Bzl., wl. in PAe. — K-Salz, $K \cdot C_6H_2O_6N_2Br + H_2O$. — Anilinsalz, $C_{12}H_{10}O_6N_3Br$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 151°, ll. in A., Ä., wl. in PAe. — Acetat, $C_8H_5O_6N_2Br$, farblose Krystalle, aus h. Bzl. durch absol. A. fällbar, F. 104,5°, ll. in Bzl., wl. in A., Ä., fast unl. in PAe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 187 bis 237. 15/7. Harlem.)
HENLE.

***p*-Aminobenzoesäureisobutylester.** Es werden die Eigenschaften des Esters angeführt. Er gibt in salzsaurer, bezw. schwefelsaurer Lsg. mit einer wss. Lsg. von naphthalindisulfosaurem Na (1,5 : 15,0) eine weiße Fällung, die in h. A. l. ist. Auf der Zunge ruft er vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Durch seine Schwerlöslichkeit (0,022% gegenüber 0,079% beim Anästhesin) ist der Ester ein brauchbares Lokalanästhetikum, sowohl in Pulverform wie besonders in Salbenform bei Brandwunden. Das Präparat hat ein Anästhesievermögen, welches dem des Cocains gleichzustellen ist, ist wenig giftig u. besitzt eine deutliche desinfizierende Wrkg. (Apoth.-Ztg. 25. 488. 2/7.)
ALEFELD.

Emil Fischer, Helmuth Scheibler und Reinhard Groh, Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V. Optisch-aktive β -Amino- β -phenylpropionsäure. In dem

Referat müssen auf S. 465, 38 mm v. o., die Worte „in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH“ gestrichen werden. BUSCH.

Justin Dupont und Louis Labaune, *Über den Chlorwasserstoffester des Zimtalkohols*. Behandelt man Zimtalkohol in der Wärme mit HCl-Gas und das entstandene Chlorid in alkoh. Lsg. darauf mit AgNO_3 , so erhält man bei der fraktionierten Dest. α -Phenylallyläthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, Kp. 199—200°, Cinnamyläthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 234—235°, α -Phenylallylalkohol, Kp. 227—228°, und Zimtalkohol. Der bei der Einw. von HCl-Gas auf Zimtalkohol entstehende Chlorwasserstoffester ist demnach ohne Zweifel das Chlorid des Zimtalkohols, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, das sich bei der Behandlung mit alkoh. Silbernitratlsg. teilweise in den sekundären Alkohol umlagert, teilweise Äthyläther bildet. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] 1. 38—41. April. Grasse.)

DÜSTERBEHN.

E. André, *Acetylenketone*. Die Ausbeute an Acetylenketon, $\text{R} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$, steigt beträchtlich, wenn man an Stelle des Säurechlorids das Säurebromid auf das Acetylennatrium einwirken läßt. Man arbeitet in Ggw. von wasserfreiem Ä. bei niedriger Temp. (bis zu -20°). Dargestellt wurden auf diese Weise: *Acetylphenylacetylen*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Kp.₁₂ 122—124°, D.²³ 1,024, $n_D^{23} = 1,5728$, Mol.-Refr. 45,79, ber. 43,145. — *Propionylphenylacetylen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp.₁₃ 134—135°, D.²³ 1,007, $n_D^{23} = 1,5615$, Mol.-Refr. 50,84, ber. 47,748. — *Butyrylphenylacetylen*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, Kp.₁₃ 145—146°, D.²³ 0,988, $n_D^{23} = 1,5525$, Mol.-Refr. 55,62, ber. 52,350. — *Isovalerylphenylacetylen*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp.₁₂ 149—151°, D.²⁰ 0,969, $n_D^{20} = 1,5405$, Mol.-Refr. 59,78, ber. 56,949. — *Caproylphenylacetylen*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, F. 14—15°, Kp.₁₂ 170—172°, D.²⁰ 0,965, $n_D^{20} = 1,5352$, Mol.-Refr. 64,52, ber. 61,549. — *Benzoylphenylacetylen*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — *Caproylbromid*, Fl., Kp. 175—176°. — Es gelingt auch, diese Acetylenketone durch Oxydation der korrespondierenden Alkohole darzustellen. So wird *Benzaldehydphenylacetylen*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bei der Einw. von CrO_3 in Eg.-Lsg. zu über 50% in Benzoylphenylacetylen verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 75—78. [4/7*].) DÜSTERBEHN.

Justin Dupont und Louis Labaune, *Über die Halogenderivate des Geraniols und Linalools*. (Vgl. Wiss. und industr. Ber. von ROURE-BERTRAND fils [2] 10. 21.) Läßt man auf eine Benzollsg. von Geraniol oder l-Linalool in Ggw. von K_2CO_3 bei 0 bis $+5^\circ$ PCl_5 einwirken, so erhält man, ebenfalls in guter Ausbeute, das gleiche Chlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Kp.₆ 94—96°, das auch bei der Einw. von HCl-Gas entsteht. Das entsprechende Derivat des d-Linalools ließ sich dagegen weder auf dem einen, noch auf dem anderen Wege in genügender Reinheit darstellen. — Geraniol, l- und d-Linalool liefern bei der Behandlung mit HBr-Gas in w. Toluollsg. das selbe Bromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$, schwach gelbliche, mit der Zeit sich bräunende Fl., Kp.₆ 102 bis 103°, D.¹⁵ 1,1450, $n_D^{15} = 1,507$, opt.-inaktiv, zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck. Während bei der Einw. von HCl-Gas auf die Benzollsg. der Alkohole nur das erste Mol. HCl unter B. des Esters leicht absorbiert wird, wird bei Anwendung von HBr auch ein weiteres Mol. HBr von dem zunächst gebildeten Ester addiert. Eine endgültige Aufklärung der Konstitution dieser beiden Halogenwasserstoffester, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$, gelang bisher nicht.

Der aus Geraniol dargestellte Chlorwasserstoffester bildete bei der Einw. von Kaliumacetat in Ggw. von Toluol Linalylacetat. Aus dem Bromwasserstoffester des Geraniols, l- und d-Linalools entstand bei der Einw. von Na-Äthylat in Ggw. von A. Geranioläthyläther. Aus Silberoxyd und dem Bromwasserstoffester des Geraniols in Ggw. von Bzn. entstand l-Linalool. Unter den Reaktionsprodd. der

Einw. von AgNO_3 auf die alkoh. Lsg. der Halogenwasserstoffester des Geraniols u. Linalools fand sich neben i-Linalool auch Geranioläthyläther. — Der aus dem Na-Derivat des Geraniols und Äthylbromid erhaltliche *Geranioläthyläther* sd. bei 218° , der in analoger Weise dargestellte *Linalooläthyläther* bei 192° . Zur Darst. des Na-Derivates des Linalools verwendet man am besten Na-Amid. (Wiss. u. industr. Bes-richte von ROURE-BERTRAND fils [3] 1. 42—48. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

F. Rochussen, *Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe*. Zusammenfassender Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1496—1504. 12/8.) BUSCH.

Roure-Bertrand fils, *Beiträge zum Studium der ätherischen Öle und der Riechstoffe produzierenden Pflanzen. Ätherisches Orangenblütenöl*. Das Öl wurde aus Mai- u. Herbstblüten durch Extraktion mittels PAe. und darauffolgende Dest. des Verdampfungsrückstandes mit Wasserdampf gewonnen. Öl I. ist dekantiert, Öl II. in W. gel. und aus der Lsg. durch Ä. extrahiert, Öl III. ein Gemisch von I. und II., Öl IV. das vom Anthranilsäuremethylester befreite Prod. 1000 kg Maiblüten lieferten 0,7363 kg Gesamtöl, wovon 0,0773 kg in W. gel. blieben, 1000 kg Herbstblüten 0,6636 kg Gesamtöl, wovon 0,0521 kg in W. gel. waren.

	Mai I.	Herbst I.	Mai II.	Herbst II.	Mai III.	Herbst III.
D. ¹⁵	0,8883	0,8866	0,9434	0,9124	0,8899	0,8887
n _D ¹⁵	1,474	1,469	1,498	1,483	1,478	1,478
Drehungsvermögen	—0° 40'	—4° 28'	—1° 46'	—3° 20'	—0° 48'	—4° 6'
SZ.	0,7	0,7	0,7	1,05	0,7	1,0
VZ.	71,4	96,6	61,6	58,8	70,2	95,8
Ester, als Linalylacetat	25,0	33,8	21,5	20,6	24,6	33,4%
VZ. des acetylierten Öles	172,2	185,9	164,7	173,7	163,1	179,5
Gesamtalkohol als Linalool	54,4	59,3	51,6	54,8	51,0	57,0%
Anthranilsäuremethylester	2,43	1,57	13,2	12,4	3,53	2,74%

Sämtliche Öle lösten sich im gleichen Volumen 80%ig. A. und weniger.

Die durch Extraktion gewonnenen Orangenblütenöle drehen also nach links, während die durch direkte Dest. der Blüten mit Wasserdampf gewonnenen Neroliöle rechtsdrehend sind. Ein solches Neroliöl zeigte das $\alpha_D = +9^\circ 8'$, während im allgemeinen $+5^\circ$ gefunden wird. Andererseits besaß ein durch Dest. mit Wasserdampf unter vermindertem Druck dargestelltes Neroliöl ein $\alpha_D = -2^\circ 30'$. — Bei der Abscheidung des Anthranilsäuremethylesters nach HESSE u. ZEITSCHEL empfiehlt es sich, das Öl mit 6 Vol. trockenem Ä. zu verdünnen, die Fällung bei -4° vorzunehmen und in ein auf 0° abgekühltes Gefäß hineinzufiltrieren, welches etwas W. enthält, um durch zeitweiliges Umschütteln die überschüssige H_2SO_4 so rasch als möglich unschädlich machen zu können. Öl IV. zeigte folgende Konstanten:

	Mai	Herbst
D. ¹⁵	0,8882	0,8784
Drehungsvermögen	—0° 52'	—4° 6'
VZ.	63,0	86,8
Terpenester, als Linalylacetat	21,3	29,5%
VZ. des acetylierten Öles	167,3	186,9
Gesamtalkohol, als Linalool	50,7	58,0%
Gebundene Alkohole	16,7	23,1%
Dem Geraniol und Nerol entsprechende VZ.	20,3	25,9
Gehalt an Geraniol und Nerol	5,4	6,9%
Gebundener : Gesamtalkohol	32,9 : 100	40,0 : 100

Die Maiblüten verdanken demnach ihren Gehalt an äth. Öl den jungen Zweigen, die Herbstblüten den älteren Zweigen.

Seefenchelöl. Vgl. DELEPINE, S. 83. — Äth. Öl von *Myrica Gale*. Vgl. PERROT, S. 324. — *Javanisches Patchouliöl*. Das Öl wurde aus 300 kg trockenen javanischen Patchouliblättern in Grasse destilliert: Ausbeute 0,803%. Weniger gefärbt und weniger viscos, als das Öl aus den Penang- und Singaporeblättern, Geruch frisch, jedoch weniger anhaftend, als der von Ölen letzterer Herkunft. D^{15} 0,9564, $\alpha_D = -28^{\circ} 8'$, VZ. 6,3, VZ. des acetylierten Öles 40,4, l. in $\frac{1}{4}$ Vol. und mehr 90%ig. A., nimmt in der Kälte die dickflüssige Konsistenz des Penangöles an, ohne aber Patschoulialkohol abzuscheiden. Vgl. Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [2] S. 18; C. 1909. I. 921. — *Äth. Öl aus Mentha arvensis var. Javanica*. Das von DE JONG in Java destillierte, tiefgelbe Öl ist von demjenigen der *Mentha arvensis var. glabrata* Gray völlig verschieden. D^{15} 0,9979, $\alpha_D = +0^{\circ} 24'$, l. in 1,5 Vol. u. mehr 70%ig. A., l. in 80%ig. A. in allen Verhältnissen, SZ. 69,8, VZ. 49,7, VZ. nach der Acetylierung 153,3, VZ. nach der Reduktion und Acetylierung 155,0, Ester, als Menthylacetat, 17,5%, gebundenes Menthol 13,8%, Gesamtmenthol 48,2%, Ketone u. Aldehyde höchstens in Spuren vorhanden, verdickt sich bei -15° ohne Krystalle abzuscheiden.

Ylang-Ylangöl von Mayotte. Dieses Öl (III.) zeigt folgende Konstanten, verglichen mit denjenigen eines Öles aus Réunion (I.), Nossi-Bé (II.) u. Manila (IV.). Die Angaben über das Manilaöl stammen von BACON (Philippine Journ. of Science 3. A. 65).

	I.	II.	III.	IV.
D^{15}	0,9492	0,9673	0,9324	0,911—0,958
α_D	$-38^{\circ} 8'$	$-42^{\circ} 12'$	$-47^{\circ} 40'$	-27° bis $-49^{\circ} 7'$
SZ.	—	1,4	1,0	—
VZ.	96,03	129,5	113,4	90—138
Ester, ber. als Linalylacetat	33,6%	45,3%	39,7%	—
VZ. des acetylierten Öles	132,11	154,7	134,4	—
Gesamtalkohol, ber. als Linalool	40,3%	42,7%	41,0%	—
Gebundene Alkohole	26,4%	35,6%	31,2%	24,7—38%

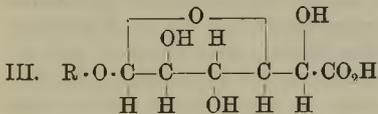
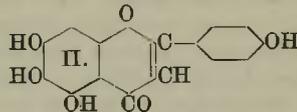
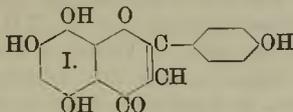
Öl I. ist in $\frac{1}{2}$ Vol., Öl II. u. III. in 1 Vol. 90%ig. A. l., doch trüben sich die Lsgg. bald. — *Äth. Öl von Andropogon Nardus L. aus Franz. Guyana*. Erwies sich als ein Öl aus *Andropogon citratus* DC., das ungewöhnlich reich an Citronellal und Geraniol ist. D^{15} 0,8864, $\alpha_D = -0^{\circ} 2'$, VZ. 16,8, VZ. nach der Acetylierung 217,08, Ester, ber. als Geranylacetat, 5,8%, Gesamtalkohol, ber. als Geraniol, 71,3%, in Disulfit l. Anteile 80%. Das Öl ist l. in 1 Vol. 90%ig. A.; die Lsg. trübt sich auf weiteren Zusatz von A. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] l. 48—68. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

C. T. Kingzett und R. C. Woodcock, *Die Bildung von Ameisensäure in Terpentiniöl bei Oxydation durch Luftsauerstoff*. Wenn auch die Annahme, daß sich bei der Oxydation von Terpentiniöl mittels Luftsauerstoff Ameisensäure bilde, vielfach in der chemischen Literatur vertreten wird, so fehlte es bisher noch an einem einwandfreien Nachweise dafür. Vff. haben deshalb krystallinische Abscheidungen, die sich in verzinkten eisernen Tanks für luftoxydiertes russisches Terpentiniöl gebildet hatten, untersucht und haben sie mittels Elementaranalyse und Rkk. als Zinkformiat, $Zn(H\cdot COO)_2 \cdot 2H_2O$, erkannt. Terpentiniöldämpfe wirkten bei neunwöchentlicher Einw. nicht auf Zinkfolie ein, dagegen war eine Einw. bereits nach 4 Wochen festzustellen, sobald die Einw. in Ggw. feuchter Luft vor sich ging.

Die Entstehung der Ameisensäure ist wahrscheinlich durch langsame B. eines Spaltprod. in dem luftoxydierten Öle zu suchen. Wird das Öl nach der Oxydation mit W. gewaschen, so findet sich der größte Teil der Ameisensäure, neben Essigsäure, im Waschwasser; in 100 ccm desselben konnten 0,0527 g Ameisensäure und 0,2436 g Essigsäure nachgewiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 791—92. 15/7. [6/6.*].) RÜHLE.

W. T. Schaller, *Der Brechungsindex von Canadabalsam*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 390—91. — C. 1910. I. 1612.) ETZOLD.

Guido Goldschmiedt und Ernst Zerner, *Über das Scutellarin*. (Vgl. S. 42.) Scutellarin ist eine glucosidartige Verb., die bei der Hydrolyse *Glucuronsäure* und *Scutellarein* liefert. Letzteres, ein Flavonderivat, gibt mit Basen u. SS. Salze und fungiert als Beizenfarbstoff; durch Acetylierung und Alkylierung sind 4 Hydroxyle nachzuweisen. Bei der Kalispaltung entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute *p-Oxyacetophenon* neben einem noch nicht in faßbare Form zu bringenden Körper, der dieselbe Holzspank. gibt wie Phloroglucin. Die Konstitution des *Scutellareins* ist I. oder II., die des *Scutellarins* = III. (R = Rest des Scutellareins).



Experimenteller Teil. Die Gewinnung des Scutellarins erfolgte durch Extraktion der Blätter von *Scutellaria altissima* mit sd. Methylalkohol. Zus. $C_{21}H_{16}O_{12}$; schwärzt sich bei ca. 200°; spurenweise l.

in W., swl. in sd. organischen, nicht basischen Lösungsmitteln, am besten noch in sd. Eg. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte, FÉHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. Die alkoh. Lsg. gibt mit Bleiacetat einen roten Ndd., mit $FeCl_3$ wird sie grün, beim Erwärmen rot; alkoh. KOH, NaOH oder Alkaliacetate fällen rotgelbe, an der Luft spinatgrün werdende Ndd. Beim Befeuchten mit Barytwasser erfolgt Rotfärbung, die an der Luft allmählich, mit Oxydationsmitteln sofort spinatgrün wird. α -Naphtholrk. s. l. e. Mit sd. verd. HCl entsteht Furfurol. Scutellarin ist auch in Alkalisalzen schwacher SS. l.; die Lsgg. in Alkalien werden rasch dunkel. $[\alpha]_D^{19}$ (in wss. Pyridin) —14,0°, bezw. —13,97°. — Ba- $C_{21}H_{16}O_{12}$, mit Ba-Acetat in wss. Pyridin; gelbrotes, amorphes Pulver. — *Methylester*, $C_{20}H_{17}O_{10}$. CO_2CH_3 , durch Kochen mit viel absol. CH_3OH und konz. H_2SO_4 ; intensiv gelb, krystallinisch, wird über 200° grau, schm. nicht unter 335°. — *Acetylverbindung*, $C_{21}H_{11}O_{11}(C_2H_3O_2)_2$, weiße Krystalle (aus Essigester), F. 255°; zwl. in A. und Essigester, F. 255°; zwl. in A. u. Essigester, ll. in Eg. u. Essigsäureanhydrid, unl. in k. Lauge. — Aus den Prodd. der Kalispaltung des Scutellarins (mit 25% ig. wss. KOH) lassen sich *p-Oxyacetophenon* und *p-Oxybenzoesäure* isolieren. — Hydrolyse erfolgt durch längeres Kochen mit 30—40% ig. H_2SO_4 oder durch Kochen einer Eisessiglsg. mit H_2SO_4 , wobei das Scutellarein als Sulfat gewonnen wird; zweckmäßig verreibt man je 5 g Scutellarin mit 100 g W., gießt unter kräftigem Rühren konz. H_2SO_4 zu, bis die suspendierte Substanz gelöst ist, und gießt rasch in $\frac{1}{2}$ l k. W. Dauer der Operation 30—40 Sekunden; die Ausbeute an Scutellarein ist die theoretische.

Scutellarein, $C_{15}H_{10}O_6$ = I. oder II., gelbe Krystalle (aus CH_3OH); wird

bei ca. 300° dunkel, ohne zu schm.; in sd. CH₃OH u. A. leichter l. als Scutellarin, in anderen organ. Mittel, ausgenommen Eg., auch beim Sd. swl. Spurenweise l. in W., in KOH mit rotgelber, bald nachdunkelnder, mit Na₂CO₃ mit gelber, bald grün werdender Farbe; ll. in Boraxlsg., spurenweise in sd. Na-Acetatlsg. Beim Befeuchten mit Barytwasser werden die Kryställchen rot, dann viel schneller grün als Scutellarin. Gebeizte Wolle wird kräftig angefärbt (Cr rotbraun, Al braungelb, Sn citronengelb, Fe olivgrün). Die sd. Eisessiglsg. scheidet mit HCl, HBr oder konz. H₂SO₄ tiefgefärbte, krystallinische Salze aus. Analysiert C₁₅H₁₀O₆·H₂SO₄. — K·C₁₅H₉O₆, aus der sd. alkoh. Lsg. mit K-Acetat; gelbgrüner Nd. — Mit sd. verd. HNO₃ entsteht Pikrinsäure, Oxalsäure u. 3,5-Dinitro-p-oxybenzoesäure, Ba·C₇H₂O₇N₂, lange, gelbe Nadeln (aus verd. Lsg.) oder tiefrote Prismen (aus konz. Lsg.). — *Tetraacetylscutellarein*, C₁₅H₆O₆(CO₂CH₃)₄, mit sd. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat; weiße Krystalle (aus Essigester), F. 235—237°. — Die Methylierung des Scutellareins wurde mit KOH + CH₃I, überschüssigem Dimethylsulfat u. Diazomethan studiert; letzteres liefert die günstigsten Resultate. — *Trimethylscutellarein*, C₁₅H₇O₆(OCH₃)₃, gelbe, rhombisch begrenzte Blättchen (aus Essigester), F. 189—190° (korr.); swl. in sd. wss. Alkalien; die Lsg. in sd. alkoh. KOH gibt beim Erkalten das Salz als gelben, krystallinischen Nd. Die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist grünlichgelb. — *Acetyltrimethylscutellarein*, weiße, mkr., rhombisch begrenzte Blättchen (aus Essigester), F. 167—169° nach vorherigem Sintern. — *Tetramethylscutellarein*, C₁₅H₆O₆(OCH₃)₄, etwas gelbstichige, körnige Kryställchen, F. 158—160°. — Verhalten des Scutellareins bei der Kalispaltung s. oben. — *p-Oxybenzoesäure* gibt mit FeCl₃ eine schwach bräunlichgelbe Färbung, keinen gelben, in überschüss. FeCl₃ l. Nd.

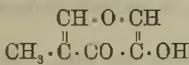
Die Isolierung der *Glucuronsäure* aus dem bei der Hydrolyse des Scutellarins erhaltenen Filtrat erfolgte als Ba-Salz durch Neutralisieren mit BaCO₃, Eindunsten des Filtrats bei 40° im Vakuum u. Trocknen über H₂SO₄. Das Rohprod. gibt mit Phenylhydrazin u. 50%/ig. Essigsäure das *Phenylosazon des Ba-Salzes*, [(C₆H₅·NH·N:)₂C₅H₇O₃·CO₂]₂Ba; citronengelb, swl. in Pyridin. — *Phenylosazon der Glucuronsäure*, (C₆H₅·NH·N:)₂C₅H₇O₃·CO₂H, mkr. feine, gelbe Nadeln (aus wss. Pyridin), F. 123° unter Zers.; l. in verd. Lauge unter teilweiser Zers. Gibt mit α-Naphthol und H₂SO₄ dieselbe grüne Färbung wie Scutellarin. — Beim Verfüttern von Scutellarein an Kaninchen tritt im Harn kein Scutellarin auf. (Monatshefte f. Chemie 31. 439—91. 11/6. [17/3.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

M. Nierenstein, *Fortschritte der Gerbstoffchemie (1905—1910)*. Zusammenfassender Bericht. — In einer Anmerkung teilt Vf. mit, daß er bezüglich der *Guaranagerbsäure* zu einer ähnlichen Ansicht kommt, wie GORTER bezüglich des Gerbstoffs der Sonnenblume (Arch. der Pharm. 247. 436; C. 1909. II. 2086), welcher nach diesem mit der Chlorogensäure identisch ist. Die vom Vf. isolierte Guaranagerbsäure bildete farblose Nadeln, F. 199—201°; die Elementaranalyse stimmte mehr oder weniger auf *Chlorogensäure*, C₃₂H₃₈O₁₉; [α]_D²⁰ = —72,4° (in W.); —39,1° (in A.). (Chem.-Ztg. 34. 625—26. 16/6. Bristol.) BUSCH.

A. Backe, *Untersuchungen über das Isomaltol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 540; C. 1910. I. 1647.) Der durch die gemeinsame Wrkg. der Hitze u. eines Enzyms entstehende, dem Maltol sehr ähnliche, aber mit ihm nicht identische Körper C₆H₆O₈ wird vom Vf. *Isomaltol* genannt. Farblose, in reinem Zustande sehr beständige Krystalle, F. 98°, ll. in A., Chlf., Ä., Bzl. und h. W., weniger in k. W. und PAe., reagiert sauer, löst sich in Alkalicarbonaten unter CO₂-Entw. mit gelber Farbe. Das Isomaltol reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte u. bildet mit Jod und Kalilauge Jodoform. *Benzoat*, C₆H₅O₂·C₇H₆O, harte Krystalle, F. 99°. Mit Kupfersulfat bildet das Isomaltol die Verb. (C₆H₅O₂)₂Cu·H₂O, grüne,

sehr beständige Krystalle, l. in A., fast unl. in W., verwittern leicht, selbst in h. W. Das Isomaltol an sich reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, doch bildet sich neben der vorstehenden Kupferverb. stets eine zweite, welche reduziert, einen caramelähnlichen Geruch besitzt und sich vor allem durch die intensiv grüne Färbung seiner Lsgg. zu erkennen gibt.

Mit Diazomethan bildet das Isomaltol ein *Methylderivat*, $C_6H_5O_3 \cdot CH_3$, harte Tafeln aus Ä., F. 102°, l. in A., l. in W., sublimiert in langen, farblosen Nadeln, liefert bei der Hydrolyse nur Ameisensäure, aber keine Essigsäure, reagiert mit Amylnitrit unter B. gelber Krystalle vom F. 138°. Die essigsäure Lsg. dieser Krystalle gibt mit Phenylhydrazin gelbe Krystalle, die zum Teil bei 152°, zum Teil bei 205—208° schm. Das Isomaltol selbst scheint durch Phenylhydrazin zers. zu werden, da sich ein gelber, selbst in der Kälte ölig werdender Nd. bildet. Bei der Oxydation des Isomaltols mittels $KMnO_4$ entsteht in der Kälte außer dem caramelähnlich riechenden Körper, der übrigens auch bei der Oxydation mittels Silberoxyd u. bei der Hydrolyse des Methylderivats auftritt, Ameisensäure. Form-aldehyd greift das Isomaltol in wss. Lsg. an; die Reaktionsfl. entwickelt den eben erwähnten aromatischen Geruch, färbt sich mit Kupfersulfat grün, reagiert mit $FeCl_3$ nicht mehr und reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Wahrscheinlich



besitzt das Isomaltol die nebenstehende Konstitutionsformel. — Das Isomaltol entsteht nicht durch eine Umwandlung des Maltols, denn dieses ist gegen sd. Phosphorsäure beständig. Vielmehr bildet es sich durch saure Dest. eines Körpers, der unter denselben Bedingungen wie das Maltol entsteht. Unter günstigen Bedingungen erhält man durch Dest. aus 1 kg Zwiebackpulver 0,07 g Isomaltol, während sich aus 1 kg Mehl durch Ä. nur etwa 1 mg Maltol u. Spuren von Isomaltol entziehen lassen. Maltol und Isomaltol lassen sich leicht durch Sublimation trennen, da das letztere bereits bei gewöhnlicher Temp. flüchtig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 78—80. [4/7.*.])

DÜSTERBEHN.

Hermann Pauly, *Über jodierte Abkömmlinge des Imidazols und des Histidins*. (Vgl. PAULY, GUNDERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3999; C. 1909. I. 300.) Obwohl Histidin leicht Jod absorbiert, konnte bisher durch direkte Jodierung kein Jod-, bezw. Dijodhistidin gewonnen werden. Ursache scheint die Empfindlichkeit des Glykokollrestes gegen basische Jodlsgg. zu sein; ist die Aminogruppe in diesem durch geeignete Acylreste substituiert, so lassen sich Jodierungsprodd. abscheiden. — Durch Darst. der Ag-Verb. und des N-Äthylderivats wurde die Konstitution des Trijodimidazols weiter gestützt und durch erneute Einw. von J u. Alkali noch das Imidwasserstoffatom durch J ersetzt (I). — Die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale zwischen C- und N-jodierten Imidazolen (a und b) sind folgende. a: Meist l. in A., Aceton und Eg.; sonst wl. b: swl. oder unl. in der Kälte in allen üblichen indifferenten Mitteln. — a: Deutlich krystallisiert. b: staubfeine Pulver ohne erkennbare Krystallform. — a: Geben Metall- und Säuresalze gleich dem Imidazol; infolgedessen schon in k., verd. Basen l., ebenso in k. SS. selbst stärkerer Konzentration ohne Jodverlust. b: Gehen keinerlei Salzbildung ein, daher unl. in k. Alkalien und SS.; beim Erwärmen l. unter Jodabscheidung, die mit SS. häufig auch schon in der Kälte erfolgt. — a: Schm. meist glatt ohne starken Jodverlust. b: Die höher jodierten verpuffen, ohne zu schm., unter starker Jodentw. u. Hinterlassung schwarzer Rückstände.

An der Farbe lassen sich C- u. N-jodierte Verb. nicht sicher unterscheiden; auch die N-jodierten scheinen in ganz reinem Zustande weiß zu sein. — Beim Kochen mit NaOH entwickelt N-Äthyltrijodimidazol andauernd starken Geruch nach Isonitril (Äthylcarbylamin?). — Tetrajodimidazol erleidet beim Erhitzen auf

160° eine eigenartige Zers.; unter Entw. starker Joddämpfe hinterbleibt ein schwarzer, rußähnlicher Rückstand, der nicht aus reinem C besteht, sondern noch den gesamten N u. einen bestimmten Teil des J enthält. Der Jodrest entweicht erst bei 400°, während der zurückbleibende gesamte N erst etwa bei Rotglut ausgetrieben wird. Diese Zerfallserscheinungen lassen sich annähernd genau durch folgende Gleichungen wiedergeben: I. bei 160°: $C_3N_2J_4 = [C_3N_2J]_m + 3J$; II. bei 400°: $[C_3N_2J]_m = [C_3N_2]_n + mJ$; III. über 500°: $[C_3N_2]_n = nC_3 + nN_2$. Über einen ähnlichen Zerfall vgl. KLASON, Journ. f. prakt. Ch. [2] 34 159.

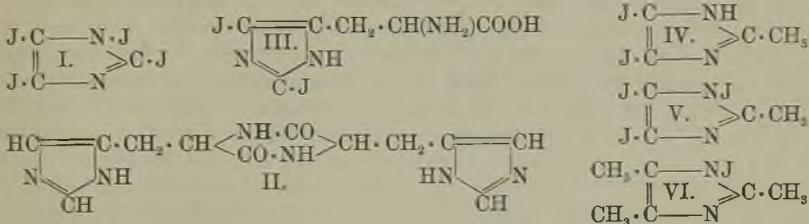
Jodierung wurde bei drei Derivaten des Histidins durchgeführt, beim Benzoylhistidin (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 156; C. 1906. I. 1616), p-Nitrobenzoylhistidin und 1-Histidinanhydrid (II.) (PAULY, Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 75; C. 1910. I. 837). Sowohl der Jodverbrauch bei der Darst. wie auch die Analyse der erhaltenen Körper zeigt, daß der Imidazolkern im Histidin in Ggw. HJ-bindender Substanzen sofort das mögliche Maximum an Kernjod aufnimmt, nämlich 2 Atome. Im Tetrajodid des 1-Histidinanhydrids sind die Imidazolimidgruppen jodfrei (Darst. der Disilberverb.). Alaninanhydrid nimmt unter den in Betracht kommenden Bedingungen kein Jod auf. Das Gleiche gilt von dem Hippursäurerest, wie er im Benzoyl- u. Nitrobenzoylhistidin enthalten ist. Den Jodderivaten liegt somit das noch nicht dargestellte Dijodhistidin (III.) zugrunde, u. es tritt dadurch das Histidin in eine weitere chemische Analogie mit Tyrosin.

Die Imidazole lassen sich um so leichter jodieren, je basischer sie sind. Ähnliches konnte bei den Histidinen konstatiert werden. Aus einer vergleichenden Tabelle ist zu ersehen, inwieweit Histidine schon ohne besonderen Zusatz HJ-bindender Basen imstande sind, Jod fest aufzunehmen. — Bei den Jodierungen des bei der Spaltung Histidin ergebenden Sturins, eines Protamins aus Störhoden, ergab sich, daß der Jodverbrauch fast genau der Menge Histidin entspricht, die man bei der quantitativen Spaltung des Sturins erhält. — Bezüglich der pharmakologischen Wrkg. (FAUST, TRAUMANN, GUNDERMANN) weicht das Verhalten der jodierten Imidazole im Tierkörper von dem des Imidazols wesentlich ab. Während letzteres ziemlich indifferent ist, bewirkt das Trijodimidazol schon in relativ kleinen Dosen eine starke Steigerung der Atmung u. des Pulses, die nicht auf abgespaltenes Jod zurückzuführen ist. Tetrajodhistidinanhydrid zeigte die analoge Wrkg. nicht sicher.

Die Verb. der Imidazolgruppe sind teilweise von K. Gundermann mitbearbeitet. Da bei der Jodierung wahrscheinlich das Jod nicht sofort an diejenige Stelle des Moleküls wandert, an der man es im Endprod. vorfindet, so ist es, zwecks Vermeidung von Überjodierung, notwendig, die Jodzufuhr möglichst genau dem Jodverbrauch anzupassen. Am leichtesten erreicht man dies durch Verwendung schwacher Lsgg. bei lebhaftem Schütteln; die Verdünnung richtet sich nach der Schnelligkeit der Jodabsorption. Ferner ist die Konzentration der HJ-bindenden Basen von Bedeutung; zur Vollendung des Prozesses ist es zweckmäßig, einem weniger basischen Imidazol ein starkes Alkali beizugeben, einem stärker basischen ein schwaches. Das Ende einer gut verlaufenen Jodierung ist fast stets deutlich zu erkennen (bleibende Gelbfärbung, bezw. gelber Nd.). — Je größer die Verdünnung ist, um so mehr freies Jod kann neben freiem Alkali bestehen (Tabelle im Original). Gibt man z. B. 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. bei 4° mit 100 ccm 2-n. Sodalsg. zusammen, so sind nach 5 Min. durch Ausschütteln mit $CHCl_3$ noch Spuren freies J nachweisbar. — Auch die Temp. spielt eine Rolle; einfache Imidazole lassen sich bei Zimmertemp. glatt jodieren; für Histidinderivate ist Kühlung erforderlich. — *N*-Äthyl- α,β - μ -trijodimidazol, $C_5H_5N_2J_3$, aus Trijodimidazol in A. + KOH u. Jodäthyl; farblose Krystalle aus A.; F. 141=142°; unl. in W. und Alkali; entwickelt, mit letzterem gekocht, Carbylamingeruch. — α,β,μ -Trijodimidazolsilber, $Ag \cdot C_3N_2J_3$,

aus Trijodid in W. + wenig NH_3 durch AgNO_3 ; flockig, ziemlich lichtbeständig; explodiert beim Erhitzen schwach unter Ausstoßung von Joddämpfen u. Zerstäuben schwarzer Flocken; wl. oder unl. in NH_3 . — *N- α,β,μ -Tetrajodimidazol* I. (G.), weißbis gelbgraues, geruchloses Pulver; zers. sich bei 160° (s. oben); in der Kälte unl. in allen indifferenten Lösungsmitteln. Unl. in h. NaOH ; zers. sich mit h. SS . und Alkalien unter Jodverlust.

α,β -Dijod- μ -methylimidazol IV. (G.), aus μ -Methylimidazol; zentimeterlange, dünne, stark glänzende Prismen aus viel sd. W.; F. 199° ; ll. in A., Aceton, schwerer in Ä., Chlf. ; l. in SS . u. Alkalien unter Salzbildung. Mit konz. H_2SO_4 entwickelt es erst bei starkem Erhitzen Joddämpfe. — *N- α,β -Trijod- μ -methylimidazol* V. (G.), aus der vorigen Verb. durch weitere Jodierung; graugelbes, unl. Pulver, das sich, wie das Tetrajodimidazol, bei 160° unter Entw. von Joddampf und B. schwarzer Massen zers.; zeigt auch sonst ähnliche Eigenschaften. — *N-Jod- α,β,μ -trimethylimidazol* (VI.), aus Trimethylimidazol in W. + NaOH durch Jod in KJ -Lsg.; cremefarbiges, staubfeines Pulver; schm. bei 134° unter Zers. u. Schwarzfärbung; leicht zers., verliert andauernd Spuren von Jod; unl.; gibt beim Kochen mit A. u. Aceton Jod ab. Gibt mit k. Eg. in $\frac{1}{4}$ Stde. eine Lsg., die alsdann 90% des Jods als solches enthält; ähnlich zers. es sich beim Übergießen mit verd. Mineralsäuren; durch schweflige S. wird es in ein schwarzes Harz verwandelt.

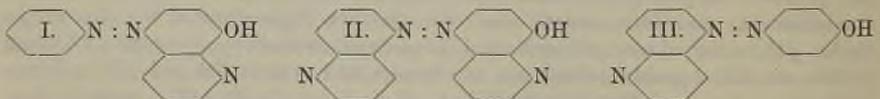


Benzoylhistidin wurde rascher u. reiner erhalten als FRANKEL (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 156; C. 1906. I. 1616) angibt; Krystalle aus der 20-fachen Menge sd. W.; F. 249° unter Zers. (FRANKEL: 230°). — Durch Jodieren in $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. gelangt man zum *Benzoyldijodhistidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5\text{J}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, leichtes, kreibiges Pulver; schm., wasserhäftig, etwas über 100° , wasserfrei bei 161 – 164° u. geringer Zers. und Dunkelfärbung; sil. in A., Aceton und Eg., sonst swl. Verliert im Vakuum bei 105° $\frac{1}{3}$ Mol. W.; löst sich in Basen und konz. Mineralsäuren. Mit konz. HCl spaltet es bei 120° neben Jod Benzoesäure ab. — Chlorhydrat, mikrokristallinischer Nd. — *p-Nitrobenzoyldijodhistidin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4\text{J}_2$ (nicht rein), aus *p*-Nitrobenzoylhistidin; wird beim Trocknen etwas gelblich; F. 172° unter Dunkelfärbung und Zers.; zeigt sonst die gleichen Eigenschaften wie die vorige Verb.; gibt, gleich dieser mit sodaalkal. Diazobenzolsulfosäure orangerote Färbung u. fällt mit NH_3 -Ag als Ag-Salz; mit rauchender HCl spaltet sich bei 120° *p*-Nitrobenzoesäure ab. — *l-Histidinanhydrid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (II.), gibt in 2-n. Sodalsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. *Tetrajodhistidinanhydrid*. Die Abscheidung der amphoteren Verb. erfordert Sorgfalt, da sie in schwachen, verd. SS . u. Basen l. ist; löst sich zuerst leicht in A., um sich bald in wl., krystallinischer Form wieder abzuschcheiden; mkr., fast rechtwinklige Platten; schm. bei 240° unter voraufgehender Entw. von Joddämpfen zu einer schwarzen Fl.; wl. L. in k., konz. Mineralsäuren ohne Jodabgabe; gibt, mit konz. H_2SO_4 erhitzt, erst gegen 150° Joddämpfe ab; reagiert mit Diazobenzolsulfosäure. — Di-Ag-Verb., flockig; besitzt große Ähnlichkeit mit Trijodimidazolsilber; verpufft beim Erhitzen unter B. von Joddämpfen und schwarzen Flocken.

Durch Reduktion mit Sulfiten läßt sich dem Tetrajodid leicht die Hälfte des Jods entziehen. Man gelangt so zum *Dijodhistidinanhydrid*, $C_{12}H_{12}O_2N_6J$; mikrokristallinischer, im Aussehen an $BaSO_4$ erinnernder Nd., der aus aneinandergereihten muschel- oder linsenförmigen Krystallgebilden besteht; gleicht in den Eigenschaften sehr der krystallinen Form des Tetrajodids; F. ca. 245° unter Zers. und Dunkelfärbung; unl., bezw. wl. Liefert Ag-Verb. und Diazork.; ll. in schwachen SS. und Basen. — Die Jodierung des *Sturins* wurde in W. (+ NH_3) mit $\frac{1}{50}$ -n. Jodlsg. ausgeführt. Das jodierte Protamin befindet sich zum Schluß größtenteils in der alkal. reagierenden Lsg., aus welcher durch Pikrinsäurelsg. ein wdl., feinflockiges *Pikrat* ausfällt; entwickelt erst beim Kochen mit konz. H_2SO_4 Joddämpfe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2243—61. 23/7. [11/7.] Würzburg. Univ.-Laboratorium.)

JOST.

John Jacob Fox, *p-Oxyazoderivate des Chinolins*. (Vgl. S. 478.) Die aus 8-Oxychinolin u. Diazoniumsalzen dargestellten Oxyazokörper können in der 8-Oxygruppe nicht alkyliert oder acyliert werden u. unterscheiden sich hierdurch von denen, welche die Oxygruppe nicht im Chinolinkern enthalten. Hier muß eine hemmende Wirkung der benachbarten stark basischen Gruppe angenommen werden. Beide Körperklassen einschließlich ihrer Chlorhydrate können trotz des verschiedenen Verhaltens und der stark differenzierten Beständigkeit der Dihydrochloride nur als echte Oxyazoverbb., nicht als Chinonhydrazone angesehen werden, wofür auch ihre Absorption spricht, die der des Aminobenzolazophenols (HEWITT, THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 95. 1295; C. 1909. II. 978), das ebenfalls eine basische Gruppe enthält, sehr ähnlich ist. — *5-Benzolazo-8-oxychinolin*, $C_{15}H_{11}ON_3$ (I), aus 22 g 8-Oxychinolin in wss. NaOH und Benzoldiazoniumchlorid aus 14,7 g Anilin; man zers. das sich langsam abscheidende unl. rote Na-Salz mit verd. Essigsäure; braune Nadeln aus A., F. 171° , l. in Chlf., Bzl., Pyridin und anderen organischen Fl. — $C_{15}H_{11}ON_3 \cdot HCl$, dunkelrote Nadeln, F. 223° . — $(C_{15}H_{11}ON_3 \cdot HCl)_2 ZnCl_2$, dunkelrote Nadeln. — $(C_{15}H_{11}ON_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, brauner, mikrokristallinischer Nd. — Das dunkelviolette, an der Luft rauchende Dihydrochlorid, durch Überleiten von HCl über die Base dargestellt, verwandelt sich an feuchter Luft schnell in $C_{15}H_{11}ON_3 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$. — Die Addition von Alkyljodid gelingt bei den Azoderivaten des 8-Oxychinolins nicht. — *5-p-Toluolazo-8-oxychinolin*, $C_{16}H_{13}ON_3$, aus p-Toluoldiazoniumchlorid und einer alkal. Lsg. von 8-Oxychinolin und Zers. des unl. roten Na-Salzes mit Essigsäure, braune Nadeln aus Chlf., F. 174° , ll. in organischen Fl. — $C_{16}H_{13}ON_3 \cdot HCl$, rote Nadeln oder fast schwarze Tafeln aus konz. HCl, wird leicht hydrolysiert. — $C_{16}H_{13}ON_3 \cdot 2HCl$, violetschwarzes Pulver. — $(C_{16}H_{13}ON_3 \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$, rote Nadeln. — $(C_{16}H_{13}ON_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$.



5-p-Brombenzolazo-8-oxychinolin, $C_{15}H_{10}ON_3Br$, aus einer alkal. Lsg. von 8-Oxychinolin und p-Brombenzoldiazoniumchlorid, rotbraune Nadeln aus Chlf., F. 215° , wl. in A., Bzl., ll. in Pyridin und anderen Fl. — Hydrochlorid, rote Tafeln aus konz. HCl, F. 246° . — Das auf trockenem Wege dargestellte Dihydrochlorid verwandelt sich an feuchter Luft in $C_{15}H_{10}ON_3Br \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$. — *5-p-Nitrobenzolazo-8-oxychinolin*, $C_{15}H_{10}O_3N_4$, aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und einer alkal. Lsg. von 8-Oxychinolin, braune, mkr. Nadeln aus Pyridin oder Chlf., F. 281° , wl. in organischen Fl. — $C_{15}H_{10}O_3N_4 \cdot HCl$, tiefrote Nadeln, schm. nicht unter 281° . — *5-p-Acetylaminobenzolazo-8-oxychinolin*, $C_{17}H_{14}O_3N_4$, aus p-Acetylaminobenzoldiazo-

niumchlorid und alkal. 8-Oxychinolin, tiefgelbe Tafeln aus Pyridin, F. 266° (Zers.), l. in organischen Fl. außer Bzl., PAe.; liefert bei 2-stdg. Kochen mit viel 20%ig. HCl 5-*p*-Aminobenzolazo-8-oxychinolin, $C_{15}H_{12}ON_4$, dunkelbraune Nadeln aus 50%ig. A., F. 205° (Zers.). — $C_{15}H_{12}ON_4 \cdot 2HCl$, braune Nadeln aus konz. HCl, schm. nicht unter 281°. — Trihydrochlorid, auf trockenem Wege dargestellt, dunkelpurpurnes Pulver. — $C_{15}H_{12}ON_4 \cdot H_2PtCl_6$, dunkelbraune, mkr. Krystalle. — 5-*p*-Äthoxybenzolazo-8-oxychinolin, $C_{17}H_{16}O_2N_3$, aus diazotiertem *p*-Phenetidinhydrochlorid und alkal. 8-Oxychinolin, braune Nadeln mit grünem Reflex aus Chlf., F. 176—177°, l. in den gewöhnlichen Solvenzien. — $C_{17}H_{16}O_2N_3 \cdot HCl$, braune Nadeln, F. 227°; scheint ein Trihydrochlorid zu bilden. Der Azokörper liefert bei der Reduktion mit Sn u. HCl 5-Amino-8-oxychinolin. — 5- α -Naphthalinazo-8-oxychinolin, $C_{19}H_{13}ON_3$, aus α -Naphthalindiazoniumchlorid u. alkal. 8-Oxychinolin, braune, mkr. Nadeln aus Bzl., F. 252 bis 253°, wl. in organischen Fl.; die Lsg. in H_2SO_4 ist tiefblau. — $C_{19}H_{13}ON_3 \cdot HCl$, rotbraune, mkr. Nadeln. — Chinolinazo-8-oxychinolin, $C_{18}H_{12}ON_4$ (II.), aus 10,8 g diazotiertem 5-Aminochinolinidhydrochlorid und einer alkal. Lsg. von 7,2 g 8-Oxychinolin; man zers. das rote Na-Salz mit Essigsäure; schmutzigbraunes, amorphes Pulver aus Chlf., F. 268° (Zers.). — $C_{18}H_{12}ON_4 \cdot 2HCl$, fuchsinrote Nadeln, schm. nicht unter 281°. Trihydrochlorid, purpurschwarzes Pulver.

Chinolinazophenol, $C_{15}H_{11}ON_3$ (III.), aus diazotiertem 5-Aminochinolin u. Phenol in wss. Alkali; man macht die tiefrote Lsg. essigsauer; hellbraune, mkr. Nadeln aus A., F. 274°, l. in den gewöhnlichen organischen Fl. — $C_{15}H_{11}ON_3 \cdot HCl$ schm. nicht unter 281°. — Dihydrochlorid, rotes Pulver, aus der Base und trockenem HCl in Ggw. von etwas Chlf. dargestellt, gibt an der Luft nur langsam 1HCl ab. — Chinolinazophenylacetat, $C_{17}H_{13}O_2N_3$, aus Chinolinazophenol bei mehrstdg. Kochen mit 1 Tl. Natriumacetat und 15 Tln. Essigsäureanhydrid, hellbraune Tafeln aus 50%ig. A., F. 192—193°, unl. in k. wss. NaOH. — Chinolinazophenetol, $C_{17}H_{16}ON_3$, aus Chinolinazophenol beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat u. Äthyljodid, hellbraune Nadeln aus verd. A., F. 126°; die Lsg. in A. ist gelb. — Äthoxychinolinazophenol, $C_{17}H_{15}O_2N_3$, aus schnell diazotiertem 8-Äthoxy-5-aminochinolin u. Phenol in alkal. Lsg.; man macht die rote Lsg. essigsauer; hellbraune, mkr. Prismen aus A., F. 256°, l. in organischen Fl. außer Bzl., Ä. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1337—49. Juli. East London College.)

FRANZ.

Francis Howard Carr und William Colebrook Reynolds, *Die spezifische Rotation des Hyoscyamins und die Beziehung zwischen der Rotation von Alkaloiden und ihren Salzen*. Ausgehend von der Annahme, daß die aus der molekularen Rotation eines Salzes in einem dissoziierenden Lösungsmittel abgeleitete spezifische Rotation des basischen Ions mit der an der freien Base in einem dissoziierenden Mittel direkt bestimmten praktisch zusammenfallen müßte, haben BARROWCLIFF u. TUTIN (Journ. Chem. Soc. London 95. 1966; C. 1910. I. 541) die beim Hyoscyamin beobachtete Differenz zwischen diesen beiden Werten durch eine leicht eintretende Racemisierung der freien Base zu erklären versucht. Es läßt sich aber zeigen, daß unter den in Betracht kommenden Versuchsbedingungen eine Racemisierung des Hyoscyamins nicht festzustellen ist, u. daß die gemachte Voraussetzung auch bei anderen Alkaloiden nicht zutrifft. Hiernach dürften die freien Alkaloide in W. oder 50%ig. A. garnicht oder höchstens zu einem Bruchteil ionisiert sein — *l*-Hyoscyamin ist dimorph und bildet neben den stabilen Krystallen aus PAe., F. 107 bis 108°, instabile vom F. 102°, $[\alpha]_D = -22,06^\circ$ (1 g in 25 ccm der Lsg. in 50%ig. A.); Die Drehung ist von der Konzentration unabhängig; für das basische Ion ergibt sich unabhängig von der Natur der S. (H_2SO_4 , H_2SO_3 , HCl, $C_2H_4O_2$) $[\alpha]_D = -32,6^\circ$ (4 g Base in 100 ccm Lsg.). — *d*-Hyoscyamin, $[\alpha]_D = +21^\circ$ (1 g in 25 ccm 50%ig. A.); für das basische Ion: $[\alpha]_D = +31,25^\circ$ (1 g mit H_2SO_4 neutralisiert, in 25 ccm

Lsg.). — *l*-Hyoscyamin-*d*-camphersulfonat, $[\alpha]_D = -5,25^{\circ}$ (20 g in 100 ccm der Lsg. in 50%ig. A.); $[\alpha]_D = -8,38^{\circ}$ (4 g in 100 ccm 50%ig. A.); die Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration ist eine lineare.

Den Einfluß der Neutralisation auf die Drehung zeigt die folgende Tabelle für $[\alpha]_D$:

Cocain	— 35,4° (1,088 g in 100 ccm 50%ig. A.);	= — 78,5° (0,3569 g Base mit HCl neutral)
Kodein	— 144,4° (0,8 g in 100 ccm W.;	= — 133,8° (2 g Base mit HCl neutral)
Hyoscyamin	— 22,0° (4 g in 100 ccm 50%ig. A.);	= — 27,0° (4 g Base mit H ₂ SO ₄ neutral)
Hydrastin	+ 115,2° (0,204 g in 100 ccm 50%ig. A.);	= + 197,0° (1,643 g Base mit HCl neutral)
Nicotin	— 77,9° (4,795 g in 100 ccm W.;	= + 23,1° (4,96 g Base mit H ₂ SO ₄ angesäuert)
Chinin	— 170,5° (4,0 g in 100 ccm 50%ig. A.);	= — 262,1° (4,0 g Base mit H ₂ SO ₄ neutral.)

Ferner ergab sich, daß die Drehung in 50%ig. A. von der in W. verschieden ist, obwohl 50%ig. A. ein dissozzierendes Mittel ist; dem entsprechend ändert sich die Drehung mit der Konzentration des verwendeten A.; so ist Hydrastin in 95%ig. A. inaktiv und zeigt in absol. A. $[\alpha]_D = -49,8^{\circ}$ ($c = 0,291$); ähnlich verhält sich Hydrastin in Aceton: $[\alpha]_D = +100^{\circ}$ ($c = 0,2$ in 50%ig. Aceton); $[\alpha]_D = -85^{\circ}$ ($c = 4$ in reinem Aceton). — In wasserfreiem Chlf. hängt die Rotation der Salze von der Natur der mit der aktiven Komponente verbundenen S. oder Base ab, da hier keine Ionisation eintritt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1328—36. Juli. Dartford, Kent. The WELLCOME Chemical Works.)

FRANZ.

Frank Lee Pyman und William Colebrook Reynolds, Isochinolinderivate.
Teil V. *Die Konstitution der Reduktionsprodukte des Papaverins.* (Fortsetzung.) (Teil IV: Journ. Chem. Soc. London 97. 264; C. 1910. I. 1258.) Nachdem sich jetzt ergeben hat, daß bei der Reduktion von Salzen des methylierten Papaverins neben Laudanosin das N-Methylderivat der als 1,2-Dihydropapaverin beschriebenen Base (Journ. Chem. Soc. London 95. 1610; C. 1909. II. 2178) entsteht, kann die über den Einfluß einer freien NH-Gruppe auf den Verlauf der Reduktion von Isochinolinbasen aufgestellte Hypothese nicht aufrecht erhalten werden. Auch scheint es demnach nicht mehr hinreichend begründet zu sein, dem Dihydroderivat die Konstitution des 1,2-Dihydropapaverins zuzuschreiben, weshalb ihm der empirische Name Pavin gegeben wird. N-Methylpavin entsteht auch bei der Oxydation von Laudanosin; es muß als ausgeschlossen angesehen werden, daß die Pavine von einer Beimischung des Papaverins abstammen.

Experimentelles. Das verwendete *Papaverin*, F. 146—147°, war rein, da sein F. nach Umwandlung in das Chlorhydrat, monokline Tafeln aus W., die sich bei 231° (korr.) zers., und das saure Oxalat, Stäbchen aus A., die sich bei 199° (korr.) zers., unverändert bleibt. — Die Reduktion von *Papaverinmethosulfat* (DECKER, PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3401; C. 1904. II. 1317) mit Sn u. HCl in A. ergibt 78% Ausbeute an Laudanosin und relativ wenig N-Methylpavin; das nach Fällung des Sn durch H₂S mit Na₂CO₃ freigemachte Basengemisch wird mit Chlf. extrahiert und in w. verd. HCl gel., woraus N-Methylpavinhydrochlorid kristallisiert; das *Laudanosin* wird als saures Oxalat, C₂₁H₂₇O₄N·C₂H₂O₄, mkr, Nadeln mit 1½ H₂O aus A., F. 163—165° (korr.) nach dem Trocknen bei 100° und unter Zers., oder Krystalle mit 2½ H₂O aus W., F. 80—82° (korr.), wl. in k. W., A., iso-

liert; eine andere Trennung der beiden Basen beruht auf der verschiedenen Löslichkeit in A. — *N-Methylpavin*, $C_{21}H_{25}O_4N$, farblose Prismen mit $1\frac{1}{2}$ – $2\frac{1}{2}$ H_2O , F. ca. 80°; verwandelt sich über H_2SO_4 in ein fast wasserfreies, amorphes Pulver, F. ca. 90°; krystallisiert nach dem Entwässern durch Kochen mit Bzl. u. Natriumsulfat in Prismen aus Bzl., F. 140–141° (korr.), wl. in W., Ä., PAe., ll. in anderen organischen Fl.; die Lsg. in H_2SO_4 ist schwach gelbgrün. — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$, farblose Prismen mit $8H_2O$, F. 65–81° (korr.), verliert im Vakuum u. bei 100° $7\frac{1}{2}$ H_2O , ll. in h. W., A. — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HJ$, fast farblose Prismen mit $6H_2O$ aus W., F. 70–87°, schm. wasserfrei, allmählich oberhalb 185°, ll. in h. W., A. — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HAuCl_4$, terracottafarbige Nadeln mit $1C_2H_6O$ aus Aceton + absol. A., zers. sich bei 198° (korr.), fast unl. in W., A., ll. in Aceton. — Pikrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln aus W., F. 219° (korr.) nach dem Sintern bei 200°, swl. in k. W., A. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, farblose Stäbchen mit $2H_2O$ aus Methylalkohol, zers. sich bei ca. 280° (korr.), wl. in k. W., h. A., oder Prismen mit $4H_2O$ aus W., die bei 114° sintern, bei 118–119° (korr.) aufschäumen und nach dem Trocknen bei 100° ohne scharfen F. bei ca. 165° (korr.) zu sintern anfangen. — Chlormethylat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot CH_3Cl$, Prismen mit $7H_2O$, F. 75–99° (korr.), verliert bei 100° $6\frac{1}{2}$ H_2O und sintert dann bei 150–170° unter Aufschäumen; die freie Base bildet Prismen mit wechselnden Mengen Krystallwasser, F. ca. 100° (Aufschäumen), sll. in W.; die wss. Lsg. ist stark alkal. — *N-Methylpavinjodmethylat* und -hydrojodid entstehen aus Pavin und CH_3J in Chlf.; als Nebenprod. erhält man hierbei *Pavinhydrojodid*, $C_{20}H_{23}O_4N \cdot HJ$, Krystalle mit ca. $4H_2O$ aus W., erweicht bei ca. 75°, schm. aber nicht bis ca. 265°; erweicht nach dem Trocknen bei ca. 195° (korr.), ohne zu schmelzen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1320–28. Juli. Dartford. Kent. The Wellcome Chemical Works.)

FRANZ.

T. Brailsford Robertson, *Über die Lösungsgeschwindigkeit von Casein in Lösungen der Alkali- und Erdalkalihydroxyde*. Zur genaueren Unters. der früher (Journ. of Biol. Chem. 5. 147; Journ. of Physical Chem. 13. 469; C. 1908. II. 1936; 1909. II. 716) mitgeteilten Erscheinungen wurden abgewogene Mengen von Casein mit den Lsgg. der Alkali- und Erdalkalihydroxyde gerührt und von Zeit zu Zeit Proben der Lsg. entnommen, filtriert u. durch Best. des Brechungsindex analysiert. Es ergab sich, daß die Auflösungsgeschwindigkeit nicht wie in anderen Fällen der Gleichung einer monomolekularen Rk. folgt, sondern einer Exponentialgleichung: $x = Kt^m$. Die Konstanten K und m hängen von der Konzentration und Natur der verwendeten Base, dagegen, wenigstens zwischen Zimmertemp. und 30°, nicht von der Temp. ab. Die Erdalkalien lösen das Casein bedeutend langsamer auf als die Alkalien. Die Konstante K wächst in KOH proportional mit der Konzentration der Base. Die Geschwindigkeit der Auflösung wächst ferner mit der Menge des vorhandenen Caseins. Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß die Geschwindigkeit der Auflösung durch die Geschwindigkeit bedingt wird, mit der das W., bezw. die Lsg. von der Oberfläche des festen Caseins adsorbiert wird. (Journ. of Physical Chem. 14. 377–92. Mai. RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab. Univ. of California.)

SACKUR.

Leonor Michaelis und **Peter Rona**, *Beiträge zur allgemeinen Eiweißchemie. I. Die Koagulation des denaturierten Albumins als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration und der Salze*. Um die optimale Rk. (die „isoelektrische Konstante“) für die Koagulation des (denaturierten) Albumins festzustellen, verfahren Vf. so, daß sie die trübe, nicht zur Sedimentierung bringende Suspension aufgekochten, stark verd. Serumalbumins mit verschiedenen, die Rk. regulierenden Gemischen versetzten (am geeignetsten waren Gemische von Essigsäure und Natriumacetat)

u. dasjenige Regulatorgemisch bestimmen, bei dem die Koagulation, Flockenbildung und Sedimentierung des Eiweißes am schnellsten eintritt. Es ergab sich aus den Verss., daß, wenn man den Gesamtelektrolytgehalt einer Versuchsreihe konstant hält, die Koagulationsgeschwindigkeit des denaturierten Albumins bei Zimmertemp. eine reine Funktion der H-Ionenkonzentration ist. Die Menge des Albumins ist insofern von Einfluß, daß konzentriertere Aufschwemmungen schneller flocken; das Optimum der Flockung in bezug auf die H-Ionenkonzentration wird durch Änderung der Eiweißmenge nicht verschoben. Das Koagulationsoptimum wird innerhalb einer Reihe auch nicht geändert, ob man mit konzentrierteren oder verdünnteren Acetatgemischen arbeitet. Die Lage des Koagulationsoptimums (die isoelektrische Konstante des Serumalbumins) wurde gefunden bei $[H] = 0,31 \cdot 10^{-5}$. Daraus ergibt sich die relative Acidität zu $1,6 \cdot 10^3$. — Ggw. von Neutralsalzen hemmt die Flockung merklich; die Koagulationsgeschwindigkeit ist daher um so größer, je ärmer die Lsg. an Elektrolyten überhaupt ist. (Biochem. Ztschr. 27. 38—52. 23/7. [10/5.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot und A. Fichtenholz, *Über die Gegenwart eines Glucosids in den Blättern des Birnbaums und über die Extraktion desselben*. Vf. haben nach der speziell für die gerbstoffreichen Pflanzen abgeänderten, biochemischen Methode von BOURQUELOT (FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 255; C. 1908. II. 1385) in den Blättern verschiedener Birnenarten die Ggw. eines Glucosids nachgewiesen. Am glucosidreichsten waren die Blätter der Carisibirne; durch Extraktion mittels Essigester konnten pro kg frischer Blätter 12—14 g eines Glucosids vom F. 194—195° (MAQUENNESCHER Block), $[\alpha]_D = -60^{\circ} 38'$ ($c = 3,2016$), Gewichtsverlust bei 110° 6,40%, gewonnen werden, welches unter dem Einfluß von Emulsin Hydrochinon abspaltete und demnach *Arbutin* sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 81—84. [4/7.*]) DÜSTERBEEN.

J. S. Jamieson, *Untersuchung der Avocadobirne*. Die Unters. dieser Frucht ergab die Ggw. von 19,6% Ätherextrakt, 4,9% Faserstoff, 1,1% Zucker, 5,7% Eiweißstoffe, 2% Asche, 66,9% H₂O. (Chem. News 102. 61. 5/8. Durban.) HENLE.

Henri Micheels, *Wirkung anodischer und kathodischer Flüssigkeiten auf die Keimung*. Wie Vf. früher (Bull. Acad. Roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 51; C. 1910. I. 1798) nachgewiesen, beruht die Wrkg. einer vom Strome durchflossenen Lsg. auf die Keimung nicht auf den elektrischen Ladungen der Ionen, sondern auf den in der Lsg. eingetretenen chemischen Veränderungen. In der weiteren Unters. erwies sich im allgemeinen bei Anwendung verschiedener Elektrolyte die Anodenlsg. sowohl während des Stromdurchgangs, als auch nach Unterbrechung des Stromes für die Keimung weniger günstig, als die Kathodenlösung. Es wurden u. a. $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. von KCl, NaCl, KNO₃, NaNO₃, sowie Mischungen der Elektrolyte und Trinkwasser untersucht. Einzelheiten vergl. Original. (Bull. Acad. Roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 391—403. Lüttich. Physikal. Inst. der Univ.) LÖB.

D. Prianischnikow und J. Schulow, *Über die synthetische Asparaginbildung in den Pflanzen*. Ihre Ansicht, daß das Asparagin in etiolierten Pflanzen ein Stoffwechsellendprod. analog dem Harnstoff bei Tieren zur Beseitigung schädlicher Ammoniakanhäufung sei (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 22. 35; C. 1904. I. 1017),

suchen Vff. dadurch zu stützen, daß sie nachweisen, daß etiolierte Pflanzenkeimlinge bei Zuführung von Ammoniumsalzen eine Erhöhung des Asparagingehaltes zeigen.

Die Verss. wurden an Keimlingen der Gerste und der Erbse so ausgeführt, daß ein Teil der Keimlinge nur destilliertes W., ein anderer eine Lsg. von NH_4Cl (0,1%) erhielt. Es wurden dann die absoluten Quantitäten der verschiedenen N-Formen für je 100 Keimlinge bestimmt. Bei den Verss. mit Gerste enthielten 100 mit NH_4Cl -Lsg. behandelte Keimlinge 161,50 mg Gesamt-N und 56,41 mg Asparagin-N nach 14 Tagen, während 100 nur mit W. behandelte Pflanzen einen Gehalt von nur 145,83 mg Gesamt- und 36,67 mg Asparaginstickstoff aufwiesen. Bei Erbsenkeimlingen konnte zuerst keine Vermehrung des Asparagin-N bei Behandlung mit NH_4Cl -Lsg. festgestellt werden, da NH_4Cl einen deprimerenden Einfluß auf die Entw. ausübte. Es gelang aber, durch Zugabe von Ca-Salzen diese hemmende Wrkg. auszuschalten.

Bei von **Dabachow** ausgeführten Verss. zeigten 100 mit NH_4Cl und CaCO_3 behandelte Erbsenkeimlinge eine Aufnahme von 0,0939 g Ammoniak-N (nach Analyse des Substrats) und einen Gehalt von 0,3747 g Asparaginstickstoff, 100 mit NH_4Cl und CaSO_4 behandelte Keimlinge eine Aufnahme von 0,1957 g Ammoniak und einen Gehalt von 0,4410 g Asparaginstickstoff, während 100 nur mit W. behandelte Pflanzen 0,2586 g Asparaginstickstoff enthielten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 253—64. 28/7. [22/6.] Moskau. Landw. Inst.)

KEMPE.

E. Friedberger und **Edgar Goldschmid**, *Über Anaphylaxie*. Vff. prüften die Frage, ob die Anaphylaxie verhütende Wrkg. bei intravenöser Zufuhr konz. Salzlsg. auf der Hemmung der Komplementbindung oder der Hemmung der Verankerung zwischen Eiweiß u. Antieiweiß beruht. — In hypertonischen Salzlsgg. ist die Eiweiß-Antieiweißbindung in vitro nicht verringert oder verzögert. Nur das sichtbare Präcipitationsphänomen ist bedeutend verlangsamt. Daraus ergibt sich, daß die anaphylaxiehemmende Wrkg. konz. Salzlsgg. nicht auf der Verhinderung der Antigen-Eiweißbindung beruhen kann. Auch die Agglutininbindung erfolgt in hypertonischen Salzlsgg. quantitativ gleich wie in isotonischer Lsg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 299—304. 5/7. [27/3.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

A. Bogomolez, *Weitere Untersuchungen über die Lipoidanaphylaxie*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 5. 121; C. 1910. I. 1437.) Während der aus Lipoiden bestehende Hühnereigelbextrakt deutlich ausgesprochene sensibilisierende und nur schwach ausgesprochene und bei weitem nicht dauernde toxische Eigenschaften besitzt, hat die mittels A.- und Ä.-Extraktion ihrer Lipoiden beraubte Eiweißsubstanz des Eigelbs in gleichem Grade weder die einen, noch die anderen Eigenschaften. Wenn man den Angaben **LIEBERMANN'S** u. anderer Autoren entsprechend annimmt, daß das Ovovitellin ein Nucleoproteid darstellt, das sich in lockerer Verb. mit Lecithin befindet, so hätte die Annahme den größten Grad von Wahrscheinlichkeit für sich, daß die anaphylaktisierenden Eigenschaften der Lipoidgruppe dieser komplizierten Verb. zukommen, u. daß es für das Zustandekommen einer toxischen Wrkg. erforderlich ist, daß die Verb. zwischen dem Lipoid u. dem Eiweiß unverändert bleibt. In der Lipoidanaphylaxie hat man einen neuen Beweis für die Rolle, die den Lipoiden bei den biologischen Rkk. des Organismus, speziell bei den sogen. Immunitätsrkk., zukommt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 332—37. 5/7. [25/4.] Odessa. Inst. für allgem. Pathol. der Univ.)

PROSKAUER.

Hermann Pfeiffer und **S. Mita**, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Eiweiß-Antieiweißreaktion*. Weder auf der Höhe des anaphylaktischen Shocks, noch

im Zustande einer Peptonvergiftung nach Entfernung alles koagulablen Eiweiß waren im Serum der Tiere Abbauprodd. des Eiweiß von Peptoncharakter nachweisbar. Es findet aber im Serum anaphylaktischer Meerschweinchen infolge der Vorbehandlung beim Zusammentreffen des anaphylaktischen Reaktionskörpers mit dem Antigen der Vorbehandlung ein Abbau des Eiweißmol. bis zu Spaltprodd. von Peptoncharakter statt, eine Eigenschaft, die dem n. Meerschweinchenserum fehlt. Das proteolytische Vermögen derart sensibilisierter Meerschweinchen, ist eine ganz konstante Erscheinung, beginnt bei einer Vorbehandlung mit 0,01 Antigen intraperitoneal nach ca. 5-tägiger Inkubation deutlich nachweisbar zu werden und verschwindet erst zwischen dem 45. und 80. Tage. Die Seren antianaphylaktischer Meerschweinchen, die durch wiederholte, in kurzen Zeiträumen einander folgende große Antigenmengen unempfindlich gemacht worden waren, zeigen zur Zeit einer noch voll bestehenden Antianaphylaxie einen reichen Gehalt an Präcipitinen u. erwerben wieder das Vermögen, proteolytisch zu wirken. Die beobachteten Seren anaphylaktischer Meerschweinchen wiesen im Gegensatz zu den n. hier eine 7-mal stärkere Änderung im optischen Drehvermögen bei Mischungen mit dem Pferdeantigen (der Vorbehandlung) auf, woraus hervorgeht, daß, im Sinne **ABDERHALDENS**, auch die „optische Methode“ zur Annahme der Ggw. von proteolytischen Enzymen bei der Anaphylaxie führt. Der durch die Verss. im Meerschweinchenserum aufgedeckte eiweißspaltende Körper kann also als identisch mit dem anaphylaktischen Reaktionskörper, mit dem Antieiweiß vom Meerschweinchen, gelten; er ist es, welcher die Vergiftungserscheinungen des anaphylaktischen Shocks durch die B. von Eiweißspaltprodd. bedingt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 18—87. 22/6. [21/3.] Graz. Inst. f. gerichtliche Med.) **PROSKAUER.**

Simon Amiradžibi und St. Baecher, *Über quantitative Verhältnisse bei den biologischen Reaktionen und Aciditätsdifferenzen.* Bei zeitlicher Variation der Vereinigung von Antigen-Antikörperkomplement mit Amboceptor-Blutgemisch zeigt sich für eine bestimmte Komplementmenge ein optimales Mengenverhältnis von Antikörperserum u. Antigen. Zu große Serummengen bleiben unwirksam. — Wie bei der Agglutination, Präcipitation und Bakteriolyse läßt sich auch für die Hämolyse das **NEISSER-WECHSBERGS**che Phänomen als „Unwirksamkeit zu großer Amboceptordosen“ feststellen. Es handelt sich auch hierbei wahrscheinlich um das gestörte Mengenverhältnis von Amboceptor und Komplement. Bei gegebener Blutmenge und Komplementdosis gibt es optimale Amboceptorwerte, bei welchen die Lyse am raschesten u. vollständigsten eintritt; nach längerer Wirkungszeit schreitet sie nach oben und unten zu weiter. Ebenso sind bei konstanter Blut- und Amboceptormenge nicht die größten Komplementdosen die wirksamsten, sondern es gibt durch die Menge von Blut und Amboceptor bestimmte optimale Werte, bei denen die Lsg. beginnt. Zu große Komplementdosen hemmen sogar die Hämolyse auch in ihrem Endeffekt. In gleicher Weise besteht ein optimales Mengenverhältnis zwischen Bakterienhämolysinen u. Blut. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 311—26. 5/7. [27/4.] Wien. Staatl. serotherap. Inst.) **PROSKAUER.**

H. Liefmann und M. Cohn, *Die Einwirkung verschiedener Chemikalien, insbesondere des Cholesterins, auf die zwei Teile des Komplementes.* Vf. untersuchten, wie sich der Albumin- und Globulinteil einem Zusatz von S., Lauge, CaCl_2 , Cholesterin gegenüber verhält. Saure u. alkal. reagierende Körper zeigen ein wechselndes Verhalten zu beiden Teilen des Komplementes. Cholesterin hemmt in ausgesprochenem Grade des Komplementglobulin, vermutlich durch die ihm anhaftende OH-Gruppe. Das in NaCl-Lsg. veränderte Komplementmittelstück wird nicht gehemmt. CaCl_2 hemmt beide Komplementteile. Bis zu einem gewissen Grade können sich die beiden

Komplementeile vertreten. Die Grenze ihrer Wirksamkeit ist etwa die gleiche, wie beim intakten Komplement. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 562—70. 5/7. [30/4.] Berlin. Bakter. Abt. d. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus.)
PROSKAUER.

Karl Rinderspacher, *Experimentelle Untersuchungen über einige Fehlerquellen bei der Darstellung eines antipankreatischen Serums*. In Übereinstimmung anderer Autoren findet Vf., daß durch Blutentziehung der Blutzuckergehalt erhöht wird. Die Größe dieser Blutzucker Vermehrung ist von der Menge des entzogenen Blutes in weiten Grenzen unabhängig. Die intravenöse Injektion von artfremdem Serum erzeugt bei Hunden keinen Anstieg des Blutzuckergehaltes, der viel größer wäre als der durch die Blutentnahme hervorgerufene. Die intravenöse Injektion von Kaninchenserum, das für die roten Blutkörperchen des Hundes hämolytisch ist, bewirkt bei Hunden eine erhebliche Steigerung des Blutzuckergehaltes, und zwar um das 2—3fache des ursprünglichen Wertes, während die durch Blutentziehung bewirkte nur das 1—2fache betrug. Nach Injektion von artfremdem Serum ist eine Ausscheidung von Zucker durch den Urin möglich. Nach Verabreichung von hämolytischem Serum tritt bei den Versuchstieren (Hund, Kaninchen) eine deutliche Glucosurie auf. — Die Unterss. beweisen, daß es bisher keinem Forscher gelungen ist, ein antipankreatisches Serum gegen die innere Sekretion herzustellen. (Biochem. Ztschr. 27. 61—84. 23/7. [18/5.] Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

M. v. Eisler und J. Tsuru, *Über Beeinflussung der Agglutinierbarkeit roter Blutkörperchen durch verschiedene hämolytische Gifte*. Rote Blutkörperchen wurden mit geringen Mengen derartiger Substanzen, die in stärkerer Konzentration hämolytisch wirken, versetzt und untersucht, wie sich so vorbehandelte Blutkörperchen im Vergleiche zu n. bezüglich der Bindung von verschiedenen Agglutininen und der Ausflockung verhalten. Als Agglutinin wurde SiO_2 und Ricin, in einigen Verss. auch noch Rinderserum verwendet, als hämolytisch wirkende Stoffe Alkohol, Lecithin, HgCl_2 , glykocholsaures Natrium, S. und Lauge, El Tor-Toxin u. Staphylolysin. Die Vorbehandlung des Blutes mit den erwähnten Blutgiften, die an und für sich keine merkbare Veränderung der Blutzellen hervorbringen, ist in der That, die Ausflockbarkeit der Erythrocyten durch einzelne Agglutinine nach verschiedener Richtung zu beeinflussen, oder sie kann in manchen Fällen auch ohne sichtbaren Effekt bleiben. Die Einw. desselben hämolytischen Giftes vermag je nach der Art des Agglutinins zuweilen eine geradezu entgegengesetzte Wrkg. ausüben; Lecithin hatte z. B. eine verzögerte Agglutination durch SiO_2 , eine verstärkte durch Ricin zur Folge. Die durch Einw. der einzelnen Gifte hervorgerufene gleichartige Veränderung der roten Blutkörperchen, die wohl zum großen Teil in der Membran dieser Zellen lokalisiert sein dürfte, wird aber erst durch die Aufnahme des betreffenden Agglutinins so modifiziert, daß dadurch eine schwerere oder leichtere Ausfällbarkeit der Erythrocyten bedingt werden kann. Trotz der beobachteten Differenzen in der Ausflockbarkeit der letzteren konnte nie ein Unterschied im Bindungsvermögen ebener Zelle für das Agglutinin festgestellt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 305—11. 5/7. [27/4.] Wien. Staatl. serotherapie. Inst.)
PROSKAUER.

M. von Eisler und J. Tsuru, *Über Bindungsverhältnisse der Agglutinine*. Zwischen Avidität und Spezifität eines Serums scheint kein direkter Zusammenhang zu bestehen. Die Rk. des Mediums hat keinen Einfluß auf die Menge des gebundenen Agglutinins. Die Verankerung des Agglutinins an die Zellen erfolgt sehr rasch und unter den von Vf. gewählten Versuchsbedingungen bei niedriger

Temp. ungefähr in demselben Maße, wie bei höherer. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 327—31. 5/7. [27/4.] Wien. Staatl. serotherap. Inst.)

PROSKAUER.

Sigmund Fränkel, *Über Lipide*. X. Mittlg. **Kurt Linnert**, *Über den Nachweis von Galaktose in Lipoiden*. (IX. vergl. Biochem. Ztschr. 24. 268; C. 1910. I. 1731.) Die Orcinprobe auf Galaktose ist sehr empfindlich: bei einer Verd. von 1:1000 entsteht noch eine deutliche blaugrüne, bei einer von 1:5000 eine ausgesprochene grüne Färbung, erst bei einer Verd. von 1:10000 versagt die Rk. Da in den Gehirnlipoiden bis jetzt außer Galaktose kein anderes Kohlenhydrat nachgewiesen wurde, kann die Orcinreaktion zur schnellen Orientierung darüber, ob die Lipide Galaktoside oder mit Galaktosephosphorsäuren kombinierte Verbb. sind, oder ob ein Präparat mit galaktosehaltigen Substanzen verunreinigt ist, benutzt werden. — Der strikte Beweis, daß ein Gehirnlipoid Galaktose enthält, wurde geführt, indem nach beendeter Hydrolyse die Galaktose in das α -Methylphenylhydrazon (F. 190° unkor.) übergeführt wurde, ferner durch Reindarst. der Galaktose. Nach der Hydrolyse mit H_2SO_4 wird die von der H_2SO_4 und Baryt befreite, genau neutralisierte Lsg. im Vakuum zum Sirup eingeeengt, dieser mit Methylalkohol ausgekocht, filtriert, mit viel Ä. versetzt. Im Laufe von Tagen krystallisiert die Galaktose als feinkrystallinische Kruste aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man sie analysenrein. (Biochem. Ztschr. 26. 41—43. 14/6. [14/4.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.)

RONA.

Sigmund Fränkel, *Über Lipide*. XI. Mitteilung. **Kurt Linnert**, *Vergleichende chemische Gehirnuuntersuchungen*. (Biochem. Ztschr. 26. 44—52. — C. 1910. II. 170.)

RONA.

Sigmund Fränkel, *Über Lipide*. XII. Mitteilung. **Th. R. Offer**, *Über die Phosphatide des Pferdepankreas*. Im Rinder- und im Pferdepankreas kommen verschiedene Phosphatide vor. Aus dem Pferdepankreas konnte durch Aceton ein Phosphatid isoliert werden (aus $4\frac{1}{2}$ kg 2 g), das in Nadeln krystallisiert und bei 120° schm. Zus. $C_{72}H_{144}N_2PO_{11}$. Es handelt sich um ein gesättigtes Diaminomono-phosphatid. Daneben konnten auch ungesättigte Phosphatide isoliert werden. (Biochem. Ztschr. 26. 53—54. 14/6. [14/4.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.)

RONA.

Emil Starkenstein, *Über den Glykogengehalt der Tunicaten nebst Versuchen über die Bedeutung des Eisens für die quantitative Glykogenbestimmung*. Tunicaten (Ascidien) besitzen neben ihrer Cellulose als zweites Polysaccharid reichliche Mengen Glykogen und sind imstande, dieses durch ein äußerst leistungsfähiges diastatisches Ferment schon bei relativ niedriger Temp. in Zucker zu verwandeln. — Methodisch ist folgende Beobachtung des Vfs. bemerkenswert. Bei der PFLÜGERSCHEN Methode der Glykogenbest. wird durch Benutzung von KOH das immer vorhandene Eisen als Eisenhydroxyd gefällt; da dieses bedeutende Glykogenmengen adsorbieren kann (es genügen 0,0786 g Fe, um 0,1 g Glykogen an sich zu reißen), so sind Bestst. unter Vernachlässigung dieses Momentes — bis zu 50% — fehlerhaft. Es ist daher bei allen Glykogenbestst. auch der in KOH unl. Teil in HCl zu lösen und in ihm das etwa vorhandene Glykogen zu bestimmen. (Biochem. Ztschr. 27. 53—60. 23/7. [13/5.] Prag. Pharmakol. Inst. d. deutsch. Univ.)

RONA.

C. C. Erdmann, *Über das angebliche Auftreten von Trimethylamin im Harn*. Nachdem man festgestellt hatte, daß durch 2-stünd. Durchleiten von Luft in eine mit Na_2CO_3 u. NaCl versetzte wss. Lsg. von Trimethylaminchlorhydrat oder -sulfat alles Trimethylamin aus der Lsg. entfernt wird, versetzte man frischen Harn mit

Na₂CO₃ und NaCl, leitete 2—2½ Stdn. lang Luft hindurch, fing das entwickelte Gas in 1/10-n. Säure auf, trennte das NH₃ ab und prüfte den Rückstand mit Hilfe des Geruchssinnes auf Trimethylamin. Es zeigte sich, daß Trimethylamin im normalen, frischen Harn nicht enthalten ist. (Journ. of Biol. Chem. 8. 57—60. Juli. Waverley, Massachusetts. MC LEAN Hospital.) HENLE.

Wilfred H. Manwaring, *Über die Lecithinase des Cobragiftes*. Das als *Cobralecithid* bezeichnete hämolytische Endprod. enthält nicht mehr Bestandteile des Cobragiftes. Das wirksame Prinzip des letzteren wird daher im Sinne einer enzymartigen Wrkg. als *Cobralecithinase* und das hämolytische Endprod. wird als *Monofettsäurelecithin* bezeichnet. Für diese Auffassung sind folgende Tatsachen maßgebend: Es gelingt nicht, mittels der tunlichst gereinigten Lecithidpräparate eine Antikörperbildung zu erzielen. Dagegen läßt sich die Cobralecithinase nach der Einw. auf das Lecithin wiedergewinnen, in vielen Fällen quantitativ, u. man kann trotzdem aus den giffreien Lsgg. Lecithidpräparate von gleicher Beschaffenheit u. Menge isolieren. Ferner gewinnt man aus Lecithinpräparaten ohne Einw. des Cobragiftes lecithidartige Stoffe, wenn auch meist in geringer Menge. — Die aus Lecithin darstellbaren ätherfällbaren Beimengungen stimmen in Löslichkeit und hämolytischer Wrkg. mit dem Lecithid so weitgehend überein, daß sie als die Folge spontaner Lecithidbildung angesehen werden und daher nicht als Verunreinigungen des Cobralecithids in Betracht kommen können. Nach ihrer Entfernung ist die hämolytische Kraft der Lecithinpräparate gesteigert. Es handelt sich also um einen Antagonismus zweier hämolytischer Komponenten.

Mit Hilfe der Cobralecithinase gelingt die Lecithidbildung auch aus dem durch Entfernung der mittels Ä. fällbaren Beimengungen gereinigten Lecithin in üblicher Menge. Es sind daher für die Cobralecithidgewinnung nicht etwa allein die bereits im Lecithin vorhandenen lecithidartigen Beimengungen maßgebend, sondern gerade der Cobralecithinase ist die Fähigkeit eigentümlich, die Spaltung im Sinne der Lecithidbildung rasch und umfangreich zu bewirken. — Die *Wiedergewinnung der Cobralecithinase aus den mit Cobragiftlsgg. geschüttelten Lsgg. von Lecithin in Chlf.* ließ sich durch Schütteln mit physiologischer NaCl-Lsg. unter Zusatz von Ölsäure ermöglichen, ferner durch fraktionierte Alkohol-fällung der Chloroformschicht, wobei die Lecithinase in dem durch direkte Alkohol-fällung erhaltenen Nd. im wirksamen Zustande als in A. unl. Fraktion wieder aufgefunden werden konnte, dann noch in dem Ätherniederschlag aus der Chloroformschicht und in den Rückständen der Ätherchloroformlsgg. Man kann annehmen, daß die Wrkg. der Lecithinase bei der Lecithidbildung in der 1. Phase in dem Entstehen eines primären Reaktionsprod. von Lecithinase und Lecithin besteht, dessen B. gleichzeitig mit der enzymatischen Abspaltung eines Fettsäureesters aus dem Lecithin molekular vereinigt ist. Diese primäre Verb. ist in Chlf. l. Durch Einw. von A., zuweilen auch von Ä., wird sie gespalten, indem das dem „Lecithid“ entsprechende Monofettsäurelecithin gel. wird, und die Lecithinase als unl. Komponente zurückbleibt. Umgekehrt gelingt es auch, durch Schütteln von Cobragiftlsgg. mit Lsgg. des fertigen Monofettsäurelecithins in Chlf. die Lecithinase an dasselbe im Chlf. zu fesseln und sie aus der Verb. durch A. quantitativ wieder anzufällen. Durch den Nachweis, daß die wiedergewonnenen Lecithinaselsgg. frei oder nahezu frei von toxischer Wrkg. im Tiervers. sind, ist aufs neue die *Verschiedenheit der Lecithinase vom Neurotoxin des Cobragiftes* erwiesen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 6. 513—61. 5/7. [29/4.] Frankfurt a. M. Experim.-biol. Abt. K. Inst. f. experim. Therap.) PROSKAUER.

E. Friedmann, *Zur Technik der Durchströmung überlebender Organe*. Vf. beschreibt verschiedene Vorrichtungen zur *Durchblutung* überlebender Organe mit

kleinen Blutmengen, die auch ermöglichen, das Zusammenarbeiten mehrerer Organe im Durchströmungsverss. bei kombinierter Durchblutung dieser Organe experimentell zu prüfen. Die Einzelheiten können in einem Referat nicht wiedergegeben werden. (Biochem. Ztschr. 27. 87—96. 23/7. [20/5.] Berlin. I. med. Universitätsklinik.)

RONA.

A. Ravold und W. H. Warren, *Ein Fall von Alkaptonurie*. Die Unters. des Harns einer Patientin, deren Harn von ihrer Geburt an sich stets bei längerem Stehen dunkelbraun bis schwarz gefärbt hatte, ergab, daß Alkaptonurie vorlag. Wurde der frische Harn tropfenweise zu h. FEHLINGScher Lsg. hinzugegeben, so entstand ein dunkelbrauner Nd.; im übrigen waren Farbe und Geruch des frischen Harns ebenso wie Menge und D. desselben normal; die Polarisation war gleich Null. Die Rk. des Harns war sauer; er reduzierte alkal. Cu-Lsg. beim Erhitzen, ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte, wirkte aber auf NYLANDERS Reagens nicht ein. Mit Hilfe von Bleiacetat ließ sich aus dem Harn Homogentisinsäure isolieren. Die in dem Harn ausgeschiedene Harnsäuremenge war auffallend gering und betrug im Durchschnitt pro Tag 0,27 g. (Journ. of Biol. Chem. 7. 465—80. Juni. Saint Louis, Missouri. Washington University.)

HENLE.

Gustav Embden und Joseph Wirth, *Über Hemmung der Acetessigsäurebildung in der Leber*. Aus den Unterss. geht hervor, daß verschiedenartige Substanzen gleichzeitig mit Acetessigsäurebildnern dem Durchblutungsblute hinzugefügt, die Acetessigsäurebildung aus den letzteren mehr oder weniger vollständig hemmen können. Solche hemmende Substanzen waren namentlich die n-Valeriansäure, die Amino-n-capronsäure und in geringerem Grade die Isobutylessigsäure. Anscheinend hängt der Grad der Hemmungswrkg. einer Substanz auf die Acetessigsäurebildung in der Leber von ihrer Verbrennbarkeit in diesem Organ ab. — Ein hoher Gehalt der Leberzellen an Glykogen übt wenigstens auf die Acetonbildung aus Isovaleriansäure einen stark hemmenden Einfluß aus, während im Gegensatz dazu Traubenzuckerzusatz ohne Einfluß auf die Acetessigsäurebildung in der Leber ist. Hieraus darf geschlossen werden, daß in der Leber abgelagertes Glykogen weitaus leichter verbrannt wird, als dem Durchblutungsblute zugefügter Traubenzucker. Ebenso wenig wie Traubenzucker vermögen dl-Alanin und dl-Milchsäure eine Hemmung der Acetessigsäurebildung in der Leber hervorzurufen. Die Wrkg. des Glycerins blieb unsicher. (Biochem. Ztschr. 27. 1—19. 23/7. [7/6.] Frankfurt a. M. Städt. chem. phys. Inst.)

RONA.

Joseph Wirth, *Über den Abbau des Isoleucins in der Leber*. Isoleucin wie die Methyläthyllessigsäure bilden bei der künstlichen Durchblutung der Leber unter gleichen Versuchsbedingungen einmal Acetessigsäure, das andere Mal nicht. Der Grund dürfte darin liegen, daß dem Körper zu dem Abbau dieser Stoffe mehrere Wege zur Verfügung stehen; entweder geht der Abbau nur über Acetessigsäure, oder aber es werden nur andere verbrennliche SS., wie α -Oxybuttersäure, α -Oxypropionsäure, Propionsäure gebildet, oder aber es läuft der Abbau über Acetessigsäure neben anderen Arten des Abbaues her. Das Auftreten leicht verbrennlicher intermediärer Prodd. übt aber eine hemmende Wrkg. auf die Acetessigsäurebildung aus. (Biochem. Ztschr. 27. 20—26. 23/7. [7/6.] Frankfurt a. M. Städt. chem. phys. Inst.)

RONA.

Fritz Sachs, *Über den Chemismus des Leucinabbaues in der Leber*. Durchblutungsverss. an Leber zeigten, daß l-Leucinsäure, dl-Leucinsäure, Isoamylamin und der Isovaleraldehyd kräftige Acetonbildner sind. Isoamylalkohol übt, namentlich in größeren Dosen intensive Giftwrkg. aus, derart, daß die Acetonbildung in

der Leber völlig oder nahezu völlig unterdrückt wird. Sehr bemerkenswert erscheint es, daß der Isovaleraldehyd und das Isoamylamin in der isolierten Leber anscheinend weit leichter angreifbar sind, als der entsprechende A. — Die Acetessigsäurebildung aus Isovaleraldehyd, aus Isoamylamin und aus Leucinsäure in der künstlich durchströmten Leber läßt die Möglichkeit offen, daß die genannten drei Substanzen beim Abbau des Leucins als intermediäre Prodd. auftreten. Ein deutlicher Unterschied in dem Verhalten der l-Leucinsäure und der dl-Leucinsäure in der Leber ist nicht festzustellen. (Biochem. Ztschr. 27. 27—33. 23/7. [7/6.] Frankfurt a. M. Städt. chem. phys. Inst.)

RONA.

Walter Griesbach, *Über Acetessigsäurebildung in der Leber diabetischer Hunde. II. Mitteilung.* Nach den Verss. vermag die *n-Valeriansäure*, in Mengen von 5—6 g dem Durchblutungsblute zugesetzt, die gesteigerte Acetessigsäurebildung in der isolierten Leber pankreasloser oder phloroglucingiftender Hunde nicht in merklicher Weise hemmend zu beeinflussen, während sie in der normalen Hundeleber die Acetessigsäurebildung aus Isovaleriansäure, Capronsäure und Leucinsäure zu hemmen vermag. Eine Giftwrkg. auf die Leberzelle durch diese Substanz ist somit ausgeschlossen. Die richtige Erklärung für das Verhalten der *n-Valeriansäure* ist wohl die, daß die intracellulär abgelagerten Fette so leicht unter Acetessigsäurebildung verbrennen, daß daneben die gleichzeitige Verbrennung der den Zellen von außen zugeführten *n-Valeriansäure* einen merklich hemmenden Einfluß nicht auszuüben vermag. (Biochem. Ztschr. 27. 34—37. 23/7. [7/6.] Frankfurt a. M. Städt. chem. phys. Inst.)

RONA.

Heinrich v. Hoesslin, *Zur Kenntnis der Celluloseverdauung. II. Mitteilung. Die Ausnutzung der Cellulose beim Hunde.* (Vgl. S. 237.) Aus den Verss. geht mit Sicherheit hervor, daß der Hund *Cellulose* nicht auszunutzen vermag, auch dann nicht, wenn man nach wochenlanger Fütterung vielleicht eine Anpassung hätte erwarten können. (Ztschr. f. Biologie 54. 395—98. 6/8. Halle. Med. Klinik.)

RONA.

Martin Kochmann, *Zur Kenntnis des Kalkstoffwechsels unter Berücksichtigung des Stoffwechsels der Phosphorsäure und der Magnesia.* Vorläufige Mitteilung. Beim ausgewachsenen Hund ist es unter normalen Verhältnissen unmöglich, für den Kalk eine Mineralmenge als notwendig für die Erhaltung des Gleichgewichtes anzugeben, denn die Kalkbilanz wird durch die Menge des aufgenommenen Eiweißes, Fettes und wahrscheinlich auch der Kohlenhydrate so beeinflußt, daß durch eine Zulage dieser Substanzen zu der ursprünglichen Nahrung der Kalk in erheblichem Grade vom Organismus abgegeben wird. Durch Zulage von Kalk zu der veränderten Nahrung läßt sich immer wieder Kalkgleichgewicht und sogar Ansatz herstellen. Die Minimalmenge von Kalk muß demnach für jede Nahrung besonders bestimmt werden. — Der Magnesiastoffwechsel wird vom Eiweiß, Fett und den Kohlenhydraten der Nahrung nicht in demselben Sinne beeinflußt wie der der Kalkes, er scheint vielmehr ziemlich unabhängig davon zu sein. Der Phosphorsäurestoffwechsel wird neben anderen Faktoren sowohl von dem des Eiweißes wie von dem des Kalkes beeinflußt. — Das eigentümliche Verhalten des Kalkes läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß durch ihn unnütze Stoffwechselprodd. gebunden, unschädlich gemacht und aus dem Körper hinausgeleitet werden. (Biochem. Ztschr. 27. 85—86. 23/7. [22/5.] Greifswald. Pharmak. Inst. d. Univ.)

RONA.

W. Cramer und Harold Pringle, *Beiträge zur Biochemie des Wachstums. — Der Gesamtstickstoffstoffwechsel von Ratten mit malignen Neubildungen.* (Fort-

setzung von Proc. Royal Soc. London, Serie B. 80. 263.) Es wurde der Einfluß einer rasch wachsenden malignen Neubildung auf den Stoffwechsel des den Tumor tragenden Tieres in der Weise untersucht, darf man die N-Einnahmen und -Ausgaben von drei Ratten vor und nach Transplantation von rasch wucherndem sarkomatösem Gewebe bestimmte, sodann die Tiere tötete und Gewicht und N-Gehalt des Tumors ermittelte. Aus den Resultaten dieser Bestst. geht hervor, daß weniger N zum Aufbau einer bestimmten Gewichtsmenge Tumor als zum Aufbau der gleichen Menge Körpersubstanz erforderlich war; weiterhin zeigte sich, daß die Tiere ihr positives N-Gleichgewicht aufrecht hielten, und die N-Retention mit der Größe des Tumors zunahm. Die Tumorzellen wucherten nicht auf Kosten der Gewebe ihres Wirtes, sondern bezogen ihren N aus demjenigen Teil der Nahrung, welcher sonst der Oxydation im Organismus anheim fällt. Toxische und den N-Stoffwechsel beeinträchtigende Substanzen scheinen durch den Tumor nicht ausgeschieden zu werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 307—15. 10/5. Edinburgh u. London.) HENLE.

W. Cramer und Harold Pringle, *Beiträge zur Biochemie des Wachstums. — Verteilung stickstoffhaltiger Substanzen zwischen Tumorgewebe und somatischen Geweben.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es wurde der N-Gehalt und der Gehalt an koagulierbarem und an nicht koagulierbarem Eiweiß von Herz, Muskelsubstanz, Leber und Niere und von carcinomatösem und sarkomatösem Gewebe von normalen und von carcinomatösen und sarkomatösen Ratten u. Mäusen bestimmt. Stets enthielt der Tumor weniger N als irgend eins der somatischen Gewebe desselben Tieres, und zwar war der Prozentgehalt des Tumorgewebes an koagulierbarem Eiweiß erheblich geringer, sein Prozentgehalt an nicht koagulierbarem Eiweiß etwas höher als der Prozentgehalt der Körpergewebe an den gleichen Substanzen. Vermutlich beruht das rasche Wachstum maligner Neubildungen darauf, daß sie aus weniger Eiweiß aufgebaut werden als die gleiche Menge Körpergewebe. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 315—20. 10/5. Edinburgh u. London.) HENLE.

Paul Rohmer, *Über Zuckerbildung aus verschiedenartigem Eiweiß.* Als Hauptergebnis der Verss. ist hervorzuheben, daß sich bei vergleichender Fleisch- und Caseinfütterung beim Phlorhizinhunde Unterschiede in der Zuckerausscheidung und wahrscheinlich auch in der Zuckerbildung zugunsten des Caseins ergeben haben. (Ztschr. f. Biologie 54. 455—77. 6/8. Köln. Physiol. Inst. d. Akad. f. prakt. Med.)

RONA.

J. Morgenroth und L. Halberstaedter, *Über die Beeinflussung der experimentellen Trypanosomeninfektion durch Chinin.* Eine Schutzwrkg. des Chinins ließ sich nach Verss. an Mäusen mit einem Naganastamm durch subcutane Injektion der Base etwa gleichzeitig mit der Infektion und Wiederholung an den 4—6 folgenden Tagen erzielen. *Cinchonin* zeigte keine, *Euchinin* eine schwächere, *Hydrochlorchinin* und besonders *Hydrochlorisochinin* eine stärkere Wrkg. Die Vinylgruppe des Chinins scheint keine ausschlaggebende Bedeutung zu haben. Bei Fütterungsverss., die mit Chininum tannicum angestellt wurden, war die Wrkg. der bei subcutanen Injektion sehr überlegen. Es scheint nicht auf kurze Einw. einer maximalen Chininkonzentration anzukommen, sondern auf dauernde Einw., die durch kontinuierliche Zuführung erreicht wird. Die Abtötung der Trypanosomen läßt sich nur durch Tier-, nicht durch Reagensglasverss. feststellen. Zur Erweiterung der EHRLICHESchen Vorstellungen über die *Chemotherapie* glauben Vf., neben der Verteilung der wirksamen Substanz zwischen Parasiten- und Wirtszellen auch noch die Giftempfindlichkeit des Parasiten, resp. Wirts berücksichtigen zu müssen.

(Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 732—46. [21/7.*] Berlin. Bakteriolog. Abt. des Patholog. Inst.)
KEMPE.

D. Ackermann und Fr. Kutscher, *Untersuchungen über die physiologische Wirkung einer Secalbase und des Imidazolyläthylamins*. Die aus *Extrac. Secalis cornut.* isolierte Base (vergl. RIELÄNDER, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 29. 15), deren Pikrolonat dargestellt wurde, ähnelt in mancher Beziehung dem Histidinpikrolonat, andererseits unterscheidet sie sich davon durch starke physiologische Wirkung. Das aus *Secale* dargestellte Pikrolonat hat die Zus. $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2C_{10}H_8N_4O_6$; schm. unter Zers. bei 225° . Das Pikrolonat wurde mit HCl zerlegt, mit Ä. behandelt; es hinterbleibt ein Chlorid (kleine hygroskopische Krystalle), das die PAULYSche Rk. intensiv, nicht aber die Biuretrk. gab. Es liegt hier eine dem Histidin nahe stehende Substanz vor, in deren Imidazolring der Imid-H nicht substituiert u. die Amidinbindung unverändert erhalten ist, jedoch reicher an C und H als Histidin ist. Einem Kaninchen von 2490 g in die Vena jugul. 0,001 Chlorid gespritzt, verursacht Atemstörung, Blutdrucksenkung; bei Einspritzung von 0,003 g (Maximaldosis) sind die Störungen noch stärker, bei erneuter Einspritzung von 0,003 g erlag das Tier. — Die physiologische Wirkg. des *Imidazolyläthylamins* (vgl. ACKERMANN, S. 35) ist eine andere. Einem Kaninchen von 2560 g 0,005 g Imidazolyläthylaminchlorid in schwach sodaalkal. Lsg. in die Vena jugul. gespritzt, verursacht kräftige Blutdrucksteigerung, vorübergehende Abflachung der Atmung. Bei der Katze verursachte Injektion von 0,0125 g Chlorid Absinken des Blutdruckes, vorübergehenden Atemstillstand, Vermehrung der Speichelsekretion. (*Ztschr. f. Biologie* 54. 387—94. 6/8. Marburg. Würzburg. Phys. Inst.)
RONA.

Nellis B. Foster, *Studien über den Einfluß verschiedenartiger diätetischer Bedingungen auf den physiologischen Widerstand. I. Einfluß des Eiweißgehaltes der Nahrung auf den Widerstand gegen die Toxizität von Ricin und auf die Erholung von Blutverlusten*. Hunde, die eine eiweißreiche, und solche, die eine eiweißarme Kost erhielten, wurden auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Vergiftungen durch subcutane Injektion von Ricin u. gegenüber wiederholten Blutverlusten untersucht. Die Unters. geschah im wesentlichen durch sorgfältige klinische Beobachtung der Tiere; gleichzeitig wurden die Einnahmen und Ausgaben der Tiere während der Versuchszeit, besonders an N und S, genau bestimmt. Die Verss. lassen einen Zusammenhang zwischen dem Eiweißgehalt der Nahrung u. der Widerstandsfähigkeit des Individuums gegenüber den genannten Schädigungen nicht erkennen; es scheint vielmehr, daß für die physiologische Widerstandsfähigkeit in erster Linie die individuelle Idiosynkrasie maßgebend ist. (*Journ. of Biol. Chem.* 7. 379—419. Mai. New York. Columbia University.)
HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hermann Kaserer, *Zur Kenntnis des Mineralstoffbedarfes von Azotobakter*. Reinkulturen von *Azotobakter*, die auf Nährböden, die frei von Eiweiß und organischen SS. sind, nur spärlich wachsen, entwickeln sich in einer Lsg., die neben reinem Traubenzucker K, Na, Mg, P, S, Cl und Mn enthält, dann gut und binden reichlich N, wenn ihnen Fe und Al in einer resorbierbaren Form zugeführt werden, die man durch Dämpfen von Wasserglaslsgg. mit den Phosphaten des Fe und Al unter Druck erhält. So wurden z. B. in 100 ccm einer derartigen Lsg., die 1 g Dextrose enthielt, in 10 Tagen 12,25 mg N gebunden. Verss. mit anderen Bakterien verliefen ähnlich. Es scheinen alle Bakterien einen gewissen Bedarf an



Fe und Al zu haben, der durch die gebräuchlichen organischen Nährböden gedeckt wird und auf eiweißfreien Nährböden erst bei Abwesenheit organischer SS. in Erscheinung tritt, da dann die Ausfällung der überall in Spuren vorfindlichen Verbb. von Fe und Al nicht mehr verhindert wird. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 208—12. 28/7. [4/6.] Wien. Landwirtsch. Labb. u. Versuchswirtschaft der K. K. Hochschule für Bodenkultur.)

KEMPE.

C. I. Lintner, *Über das Verschwinden des Furfurols bei der Alkoholgärung*. WINDISCH (Ztschr. f. ges. Brauwesen 15. 189; C. 98. I. 1213) hat die Beobachtung gemacht, daß nach der Vergärung furfurohaltiger Fll. in diesen keine Spur *Furfuro*l mehr nachweisbar war, daß sie aber, ebenso wie die aus ihnen dargestellten Destillate, einen widerig brotartigen Geruch angenommen hatten. Vf. hat nun gefunden, daß Schwefelwasserstoff auf Furfuro in wss. Lsg. sehr leicht einwirkt unter B. S-haltiger Abkömmlinge, welche auch in sehr starker Verdünnung einen durchdringenden, widerig brotartigen Geruch aufweisen. Bei Verss., bei welchen durch Zusatz von etwas S zur gärenden Würze eine starke H_2S -Rk. eingeleitet wurde, konnte stets beobachtet werden, daß bei Ggw. von Furfuro die H_2S -Rk. schwächer wurde. Sie ganz zu unterdrücken, gelang aber nicht, während andererseits Furfuro auch bei mäßiger u. selbst schwacher H_2S -Bildung zum Verschwinden gebracht wurde. Die alleinige Ursache des Verschwindens von Furfuro in gärenden Fll. ist H_2S nicht, aber jedenfalls ist er die Ursache des charakteristisch widerig brotartigen Geruches. Was für ein Derivat des Furfurols der Träger des Geruches ist, ist noch nicht sicher. Wahrscheinlich ist es ein mercaptanähnlicher Körper. Leitet man H_2S in eine 2—3%ig. wss. Furfurollsg., so trübt sich die Fl. rasch, und es entsteht eine milchige Emulsion von *Polythiofurfuro*l, welche auf Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 oder HCl zu einer lockeren, kautschukähnlichen M. gerinnt. Diese ungemein penetrant, in sehr starker Verdünnung widerig brotartig riechende M. färbt sich im Licht bald rötlich und wird unter W. allmählich zerreiblich. Der Geruch haftet wahrscheinlich nicht dem Polythiofurfuro selbst, sondern einer S-haltigen, wasserl. Verunreinigung an.

Wenn auch in der Praxis die Bedingungen für die B. des geschwefelten Furfurols nicht häufig vorhanden sein werden, so wird man beim Auftreten des widerig brotartigen Geruches im Biere immerhin an das gleichzeitig V. von Furfuro und H_2S denken müssen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 361—63. 23/7. München. Gärungsschemisches Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.)

ALEXANDER.

M. Delbrück, *Hefe ein Edelpilz*. Vortrag auf dem ersten internationalen Brauerei-Kongreß zu Brüssel 1910. (Wehschr. f. Brauerei 27. 373—76. 30/7.; Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 367—69. 4/8.)

ALEXANDER.

D. Ackermann und **H. Schütze**, *Über die Bildung von Trimethylamin durch Bacterium prodigiosum*. Den Vf. gelang eine einwandfreie *Isolierung von Trimethylamin aus Kulturen von B. prodigiosum*, die auf Kartoffeln gewachsen waren. Bei diesen Kulturen kommt als Muttersubstanz des Trimethylamins Cholin und Lecithin in Betracht. Durch Zusatz von Cholin oder Lecithin konnte die Menge des gebildeten Trimethylamins erheblich (bis auf das 20-fache) vermehrt werden. Betain hatte keinen Einfluß. In Kulturen auf Peptonagarnährboden entstand kein Trimethylamin. Dieses trat erst nach Zugabe von Cholin auf. — *B. vulgatus* bildet auf Kartoffeln kein Trimethylamin, auch nicht nach Zusatz von Cholin oder Lecithin. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 210—11. 11/6. [23/5.] Würzburg. Physiol. u. Hygien. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Calmette und C. Guérin, *Über die Resorption von Tuberkelbacillen durch Bovideen nach Injektion von Mischungen aus Serum hyperimmunisierter Tiere und auf Ochsen-galle kultivierter Bakterien.* Auf Rindergalle kultivierte Bakterien wurden mit einer kleinen Menge stark agglutinierenden, erhitzten Serums (vgl. CALMETTE, MASSOL, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 760; C. 1910. I. 373) gemischt u. Rindern injiziert. Diese blieben nach einer vorübergehenden Temperaturerhöhung vollständig gesund und zeigten gegenüber Tuberkelbacillen ein großes Resorptionsvermögen. (Völlige Resorption in 90—120 Tagen.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 32—35. [4/7.*]) GUGGENHEIM.

Lucien Lévy, *Gegenwärtige Kenntnisse über Ernährung und chemische Konstitution der für die Brennerei interessanten Pilze.* Bericht über die Resultate neuerer Unterss. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 27. 1200—1. Juni.) FRANZ.

S. Amirađžibi, *Zur Frage der Serodiagnose des Bacillus coli, zugleich ein Beitrag zur Verschiedenheit der Antikörper (Agglutinine, Bordet-Gengous Antikörper, anaphylaktische Reaktionskörper).* Die Identifizierung des B. coli comm. gelingt durch das Komplementbindungsverf. ebensowenig, wie durch die Agglutination. Die Agglutinine, BORDET-GENGOUSCHEN Antikörper und die anaphylaktischen Reaktionskörper sind nicht identisch u. können voneinander unabhängig im Serum vorhanden sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 338—43. 5/7. [29/4.] Wien. Staatl. serotherap. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Allyre Chassevant, *Farbstoffe, deren Gebrauch für die Herstellung von Lebensmitteln erlaubt werden kann.* 1. Natürliche und künstliche Farbstoffe, die von den Herstellern von Lebensmitteln gebraucht werden. Nähere Ausführungen über die giftigen und unschädlichen Farbstoffe und eine Liste von 21 Teerfarbstoffen, die unter Einhaltung bestimmter Vorschriften verwendet werden dürfen. — 2. Bezeichnung derjenigen Lebensmittel, die sich für eine künstliche Färbung eignen. Lebensmittel und Getränke dürfen nicht mit Teerfarbstoffen gefärbt werden. Ausgenommen sind: Liköre, Zuckerwaren, Bonbons, Verzierungen von Teigwaren, Gefrorenes, das Äußere von Käse, Wursthüllen, Zungen- und Räucherwaren (äußere Färbung), die Schalen harter Eier. Zum Färben von Teigen darf Naphtholgelb S (dinitronaphtholsulfosaures Natrium) verwendet werden in Mengen von höchstens 1 g auf 100 kg Teig. Diese Teigwaren müssen dann die Bezeichnung „gefärbt“ tragen. Beschluß des französischen höchsten Rates für öffentliche Gesundheitspflege, 3. Sektion, am 9/5. (Ann. des Falsifications 3. 217—26. Juni.) HEIDUSCHKA.

A. Monvoisin, *Die Zusammensetzung pathologischer Milch bei Milchdrüsenentzündung speziell bei tuberkulösen Kühen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 644. 695; C. 1909. II. 2091—92.) Nachzutragen ist die Feststellung, daß die Acidität der pathologischen Milch vermindert sein kann infolge Abnahme der CO₂ und des Caseins oder vermehrt durch B. von Milchsäure oder wenig verändert, bezw. vermindert infolge B. von NH₃, welches die Gärungsmilchsäure oder andere saure Bestandteile der Milch neutralisiert. Verminderte Acidität ohne B. von NH₃ ist nicht charakteristisch für die tuberkulöse Mammitis und tritt auch bei anderen bakteriellen Milchdrüsenentzündungen auf. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 23—30. 1/7. Alfort. Tierarzneischule.) GUGGENHEIM.

Richard Bräuler, *Der Einfluß verschiedener Labmengen und verschiedener Temperaturen auf die Gerinnung der Milch und auf die mikroskopische Struktur der Casein- und Fibringerinnung*. Die Labgerinnung erfolgt unter sonst gleichen Umständen umso schneller, je größer die Fermentmenge ist, und zwar besteht ein umgekehrtes Verhältnis dieser beiden Größen zueinander. Erhöhung der Temp. bis etwa 39° beschleunigt die Gerinnungsgeschwindigkeit durchwegs; größere Fermentmengen ertragen jedoch viel höhere Temp. als kleine. Die Temperaturgrenze nach oben, die noch fördernd wirkte, war 50°; jede Fermentmenge hat streng genommen ihr eigenes Optimum. Bezüglich des mikroskopischen Unterschiedes zwischen Lab- und Säuregerinnung vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 133. 519—51. 30/7. Tübingen. Physiol. Inst.) RONA.

P. Carles, *Caramel und seine Verfälschungen*. Caramel wird am häufigsten durch einen Zusatz von Ammoniumcarbonat verfälscht. Als 2. Verfälschungsmittel kommt Soda in Betracht, so fand Vf. in einer Handelsprobe 50 g kristallisierte Soda, 20 g Caramel, 30 g W. — Wenn nun auch in den meisten Fällen die Verwendung von Caramel aus reinem Zucker geduldet wird, so kann dies aber nicht bei solchen alkal. Caramels der Fall sein, weil dessen Gebrauch eine doppelte Fälschung bedeutet. (Ann. des Falsifications 3. 255—56. Juni.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Speiser, *Geysirit in Deutschland*. Eine mächtige Geysiritablagerung, Länge über 700 m, Breite ca. 60 m, Tiefe ca. 50 m, befindet sich an einer Stelle des Taunus, dem sogenannten Strüthchen, in der Flur Eschbach bei Usingen. An den unteren Rändern dieser Geysiritbildung befindet sich eine mehrere Meter mächtige Ablagerung von Glasurlehm der zu Engoben u. Glasuren in der Tonwarenfabrikation sehr geschätzt ist. Der Geysirit des Taunus, auch Perlsinter oder Kieselsinter genannt, besteht aus Kieselsäure (99,25%), welche sehr schätzenswerte pyrometrische Eigenschaften besitzt. Ein Zusatz von Geysirit zum Glasgemenge macht die Gläser gegen scharfe Temperaturunterschiede unempfindlich. Auch für die Porzellanindustrie ist der Taunusgeysirit wertvoll, da er wegen seiner eigenartigen Molekularbeschaffenheit die Herst. papierdünner Gegenstände ermöglicht, die sich im Scharffeuer nicht verziehen, außerdem bekommt das mit Geysirit versetzte Porzellan die pyrometrischen Eigenschaften der besten Kochgeschirre. Das alleinige Ausbeutungsrecht dieses Taunusgeysirits hat die Gewerkschaft Melzingen in Usingen, Taunus, erworben. (Chem.-Ztg. 34. 586—87. 4/5. Halle.) ALEFELD.

Stewart J. Lloyd, *Die β -Aktivität des Uraninits*. Der Vf. behandelt experimentell die Aufgabe, zu welchem Anteil die einzelnen radioaktiven Elemente an der gesamten β -Aktivität des Uraninits teilhaben. Von allen Zerfallsprodd. des U und Ra senden nur die Stoffe: Uran X, Radium B, C u. E₂ β -Strahlen aus. Nach der Methode von Mc Coy (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 391; C. 1905. I. 1456) wurde zunächst in einem geeigneten Elektroskop festgestellt, daß die β -Aktivität einer unendlich dünnen Schicht von Uraninit, die 1 g Uran und die mit ihm im Gleichgewicht stehenden Zerfallsprodd. enthält, 0,5575-mal so groß ist wie die Gesamtaktivität eines als Normale benutzten Films von 0,753 g Uranoxyd, mit welchem dann die Aktivität der einzelnen Bestandteile des Uraninits verglichen wurden. Diese wurden nach geeigneten chemischen Methoden dargestellt u. gemessen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Uranium X	32,1%	Radium C	36,1%
Radium B	16,1 „	Radium E ₂	10,9 „
		Summe: 95,2%	

Ob die fehlenden 4,8% auf Versuchsfehler oder ein unbekanntes Element, bezw. Zerfallsprod. zurückgeführt werden können, bleibt dahingestellt. Für das von DANNE (Le Radium 6. 42; C. 1909. I. 1146) vermutete Radio-Uranium wurden keine Anzeichen gefunden. (Journ. of Physical Chem. 14. 509—27. Juni. Kent Chem. Lab. University of Chicago.) SACKUR.

W. E. Ford, *Über merkwürdige Zwillinge von Atacamit und über einige andere Kupferminerale von Collahurasi, Tarapaca, Chile*. Bezüglich der Beschreibung und Erklärung der Zwillinge sei auf das Original verwiesen. Der *Atacamit* hatte die Zus. 1., der mit ihm vergesellschaftete *Brochantit* diejenige unter 2.:

	SO ₃	Cl	CuO	Cu	H ₂ O	Summe
1.	17,54	—	70,29	—	11,96	99,79
2.	—	16,55	56,01	14,82	12,69	100,07.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 16—24. Juli. Yale Univ. New-Haven. Conn.) ETZOLD.

H. Arsandaux, *Neue Beiträge zum Studium der Laterite*. Vf. fand seine Hypothese (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 682; C. 1909. II. 2193), daß die Lateritisierung mit der B. fast normaler Muscovite beginnt und durch Abnahme der Alkalien, dagegen Aufnahme von Konstitutionswasser zu kaolinartigen Prodd. führt, bei der Unters. von aus Siguri stammendem Material bestätigt. Auf Grund der neuen Analysen (siehe das Original) in Verb. mit den früheren wird der Satz ausgesprochen: Die Lateritisierung besteht im wesentlichen in einer Hydratation der Feldspäte, welche mit einer Trennung der in ihnen enthaltenen Tonerde in zwei Teile endet, einem Silicat u. einem Hydroxyd, in letzter Instanz entsprechend einem Kaolinit und einem Hydrargillit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1698 bis 1701. [20/6.*].) ETZOLD.

Aristide Rosati, *Mikroskopisches Studium des in Vigarano Pieve bei Ferrara im Januar 1910 gefallenen Meteoriten*. Dieser Meteorit von etwa 11½ kg Gewicht ist nach den Unterss. vom Vf. ein kohlenhaltiger *Chondrit* von tuffähnlicher Struktur, ähnlich dem 1824 in Renazzo bei Cento (Ferrara) beobachteten Meteoriten. Die Hauptminerale in dem vom Vf. u. Mk. untersuchten Meteoriten sind *Olivin* und trimetrischer *Pyroxen*, ferner sind sehr zahlreich vertreten *Eisen* und *Pyrrhotin*, accessorische Bestandteile sind *Chromit*, *Plagioklas*, *Glas*, *Augit* und kohlenhaltiges Material. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 841—46. 16/6. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

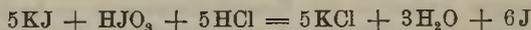
Aristide Rosati, *Mikroskopisches Studium eines zweiten in Vigarano Pieve bei Ferrara im Februar 1910 gefundenen Meteoriten*. Dieser, Meteorit *Morandi* genannt, wog nur etwa 4½ kg, also viel weniger als der im vorst. Ref. beschriebene, der *Meteorit Cariani* benannt wurde. Der Meteorit *Morandi* war ebenfalls ein kohlenhaltiger *Chondrit* von tuffähnlicher Struktur, in dem die Hauptminerale *Olivin* u. trimetrischer *Pyroxen* der Enstatit-Bronzitreihe sind. Zahlreich vertreten sind *Eisen* und *Pyrrhotin*, accessorisch *Augit*, *Plagioklas*, *Glas*, *Chromit* und kohlenhaltiges Material. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 25—27. 3/7. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Lühdér, *Taschenalkoholometer zur Feststellung der Stärke von Trinkbranntweinen.* Beschreibung des besonders für Reisezwecke geeigneten Instrumentes und einer Tabelle, mittels derer man aus den Angaben des Alkoholometers die Stärke des Branntweins bis auf $\frac{1}{10}\%$ genau direkt ablesen kann. Zu beziehen von der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin N. 65, Seestraße. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 363. 28/7.; Dtsch. Essigind. **14**. 213. 29/7.) KEMPE.

Arthur Stähler, *Über elektroanalytische Schnellmethoden.* Bericht über die Verwendung rotierender Elektroden und Lsgg. bei der Elektroanalyse. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 551—53. 15/7. [6/5.*] Vortrag, Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Gießen-Berlin.) SACKUR.

Andrew Hunter, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Jod insbesondere in der Schilddrüse.* Man erhitzt ca. 1 g der zu analysierenden Substanz in einem Nittiegel mit 15—20 g eines Gemisches von 1 Mol. K_2CO_3 , 1 Mol. Na_2CO_3 u. $\frac{3}{4}$ Mol. KNO_3 , löst in W., versetzt zwecks Oxydation des gebildeten KJ zu KJO_3 mit $NaOCl$ -Lsg. in geringem Überschuß, säuert mit 40—60 ccm einer verd. H_3PO_4 -Lsg. (ca. 1 : 1) an, kocht, bis alles Cl entwichen ist, fügt 10 ccm einer 1%ig. KJ-Lsg. hinzu, wodurch die anwesende Jodsäure im Sinne der Gleichung:



in Jod verwandelt wird, titriert mit $\frac{1}{200}$ -n. Na-Thiosulfat u. Stärkelsg. u. dividiert das Resultat durch sechs. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 321—49. Mai. Ithaca, New York. CORNELL University.) HENLE.

C. C. Erdmann, *Über Alkylamine als Produkte der Kjeldahl-Behandlung.* Es wurde das Verhalten von Methylamin, Methylharnstoff, Kreatin, Kreatinin, Trimethylamin, Pepton, Lecithin, Harnstoff, Harnsäure, Glykokoll und Hippursäure bei der Digestion mit H_2SO_4 nach KJELDAHL untersucht. Die genannten Substanzen wurden mit einer angemessenen Menge H_2SO_4 verschieden lange Zeit auf verschieden hohe Temp., in der Regel nach Zufügung eines Katalysators, erhitzt, und es wurde ermittelt, wieviel NH_3 und wieviel Alkylamin im Reaktionsprodukt enthalten war. Aus Harnstoff, Harnsäure, Glykokoll und Hippursäure wurde bei der KJELDAHL'schen Behandlung sofort NH_3 abgespalten, u. es ließ sich im Reaktionsprod., auch wenn der Vers. nur kurze Zeit gedauert hatte, kein Alkylamin nachweisen; in allen anderen Fällen waren, wenn die Substanz einige Zeit mit H_2SO_4 erhitzt worden war, sowohl NH_3 wie Alkylamin im Reaktionsprod. anzutreffen, und zwar war um so mehr NH_3 und um so weniger Alkylamin vorhanden, je stärker und je länger man erhitzt hatte. Die Verss. lehren, daß N-Verb., welche die Gruppen $=N \cdot CH_3$, $=NH \cdot CH_3$ oder $=N(CH_3)_3$ enthalten, bei der Digestion mit H_2SO_4 nach KJELDAHL Mono-, Di- oder Trimethylamin liefern können.

Die Best. von Alkylamin neben NH_3 läßt sich in der Weise bewirken, daß man das in $\frac{1}{10}$ -n. Säure aufgefangene Gemisch zunächst mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert, wodurch die Gesamt-N-Menge ermittelt wird; sodann fügt man 5—10 ccm einer Mischung von 20%ig. NaOH u. 30%ig. Sodalsg. hinzu, füllt auf 250 oder 500 ccm auf, fügt für jedes ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 0,1 g gelbes HgO hinzu, schüttelt 1 Stde. lang bei Lichtabschluß, läßt 12 Stdn. lang absitzen, filtriert durch Watte und bestimmt in 200 oder 250 ccm des Filtrats das Alkylamin durch Dest. und Titration; die

Menge des durch HgO absorbierten NH_3 ergibt sich aus der Differenz. (Journ. of Biol. Chem. 8. 41—55. Juli. Waverley, Massachusetts. MC LEAN Hospital.) HENLE.

G. Maderna, *Über die Fällung von Ammoniumphosphormolybdat in Gegenwart organischer Säuren*. Aus den Unterss. folgert Vf., daß, entgegen den Behauptungen von HUNDESHAGEN (Ztschr. f. anal. Ch. 23. 163) u. von EGGERTZ (Journ. f. prakt. Ch. 79. 496), organische Substanzen und besonders organische SS. — angewandt wurden Bernsteinsäure, l-Äpfelsäure, d-Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Phthalsäure — die Fällung des Ammoniumphosphormolybdats in einer Lsg., wenn diese genügende Mengen Salpetersäure enthält, nicht verhindern. Eine quantitative Fällung der Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat ist möglich, auch wenn sich in der zu prüfenden Lsg. keine Salpetersäure findet, durch organische SS. allein, falls bestimmte Verhältnisse zwischen diesen organischen SS. und dem Fällungsreagens bestehen. Entgegen HUNDESHAGEN löst Oxalsäure Phosphormolybdat nur mit großer Schwierigkeit in der Wärme bei Anwendung sehr konz. Lsgg. Weinsäure hat in verd. Lsg. keinen Einfluß auf den Nd., in konz. Lsg. ruft sie im wesentlichen nur Reduktionserscheinungen hervor. Die organischen Verbb., die sich zwischen der Molybdänsäure u. vielleicht der Phosphorsäure einerseits, den organischen SS. andererseits bilden, sind ziemlich stabil; sie sind wohl komplexartiger Natur mit einem Prod. von höherer Löslichkeit als das Ammoniumphosphormolybdat. Lsgg. des Natriumphosphats ergaben dieselben Resultate wie Lsgg. des Calciumphosphats, so daß also das basische Radikal anscheinend ohne Einfluß auf die Natur u. Konstitution des organischen Komplexes ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 827 bis 835. 16/6. Mailand. Chem. technolog. Lab. des K. Höheren Technischen Inst.)

ROTH-Cöthen.

John M. Wilkie, *Die Bestimmung von Phosphorsäure mit Normalsilbernitratlösung*. Durch eine frühere Arbeit (Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 464; C. 1909. I. 2016) wurde festgestellt, daß bei Bestimmung der P_2O_5 nach HOLLEMAN (Journ. Soc. Chem. Ind. 13. 763. 843 [1894]) etwas zu hohe Werte gefunden wurden. Es beruht dies, wie Vf. neuerdings fand, auf einem Mitfällen von Ag-Acetat; um dies zu verhindern, wird nur ein sehr geringer Betrag von Na-Acetat (10 cem etwa $\frac{1}{10}$ -n.) hinzugefügt. Die Best. der P_2O_5 geschieht durch Best. des überschüss. Ag nach VOLHARD im Filtrate vom Ag-Phosphat. Die hiernach erhaltenen Ergebnisse sind sehr gut; das Verf. ist schnell und sicher ausführbar und anwendbar zur Best. der P_2O_5 und von Alkali- und Kalkphosphat, nicht anwendbar bei Ggw. merklicher Mengen von Al und Fe (vgl. v. LIEBERMANN, Biochem. Ztschr. 18. 44; C. 1909. II. 474 und BAXTER und JONES, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 298; Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 97; Chem. News 1910. 1. 161; C. 1910. I. 1329). (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 794—96. 15/7. [18/5*].)

RÜHELE.

John M. Wilkie, *Neue Verfahren zur Analyse von Handelsphosphaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassende Besprechung verschiedener Verff. zur Best. der P_2O_5 in Phosphaten des Handels, unter anderem auch nach dem früher vom Vf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 464; C. 1909. I. 2016) angegebenen Verf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 796—99. 15/7. [18/5*].)

RÜHELE.

Paul J. Hanzlik, *Eine Methode zur Bestimmung von Natriumjodid in tierischen Geweben*. Man fügt zu der sorgfältig zerkleinerten Substanz 3—5 cem 40%ig. NaOH, trocknet in einem Porzellantiegel bei 100°, erhitzt, bis die M. verkohlt ist, schm. mit einem Gemisch gleicher Teile NaNO_2 und Na_2CO_3 , löst in H. W., filtriert, füllt auf 250 cem auf, fügt zu 50 cem des Filtrats 10—15 cem konz. H_2SO_4 und

etwas NaNO_3 hinzu, schüttelt das freigemachte J mit Chlf. aus, wäscht die Chloroformlsg. mit W. und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thioisulfat. — Die Methode soll zur Best. verhältnismäßig großer Mengen von NaJ in tierischen Geweben dienen. (Journ. of Biol. Chem. 7. 459—64. Juni. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.)

HENLE.

Stewart J. Lloyd, *Die Bestimmung von Radium*. Zur Best. von Radium und auch von Uran benutzt man gewöhnlich die Austreibung der Emanation aus den radiumhaltigen Lsgg. u. deren Wrkg. auf das Elektrometer. Da der Vf. bei verschiedenen diesbezüglichen Verss. Schwankungen des Ra-Gehaltes fand, so hat er systematisch untersucht, ob die Ggw. l. oder unl. Stoffe die quantitative Abgabe der Emanation beeinträchtigen kann. Hierbei ergab sich, daß die Entw. der Emanation nur in Ggw. von Salzsäure oder Salpetersäure vollständig gelingt, während in Ggw. von Schwefelsäure, Carbonaten oder Chromaten etc. beträchtliche Mengen der Emanation von dem entstehenden Ra-haltigen Nd. festgehalten werden. Besonders Bariumsulfat und -carbonat können nur durch mehrfaches Auskochen völlig von Emanation befreit werden. (Journ. of Physical Chem. 14. 476—81. Mai; Chem. News 101. 291—93. 24/6. Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

P. Slawik, *Schnelle Methode zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Vanadin im Stahl*. Hierzu löst man Späne in einem Röhrchen in verd. HNO_3 (1,20) und erwärmt unter Zusatz von festem Ammoniumsulfat, bis die Gasentw. aufhört. Zur k. Lsg. setzt man H_3PO_4 (1,30), wodurch die Eisenfarbe verschwindet, u. läßt aus einer Pipette H_2O_2 am Rande des Röhrchens langsam herunterlaufen. Bei Ggw. von Vanadin (0,01%) entsteht an der Berührungsstelle der Fll. eine rotbraune Zone. Um diese Rk. zur colorimetrischen Best. des Vanadins zu benutzen, vergleicht man die zu untersuchende Probe mit der Färbung, die eine Lsg. eines Normalstahles von bekanntem Vanadengehalt bei gleicher Flüssigkeitsmenge erzeugt. Man erhält annähernd genaue Resultate bei Vanadinenmengen bis zu 0,50%. (Chem.-Ztg. 34. 648. 21/6. Bismarckhütte.) ALEFELD.

S. C. J. Olivier, *Gravimetrische Bestimmung des Phenols*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 366; C. 1910. I. 571.) Die Best. des Phenols nach der Methode von MASCARELLI (Gaz. chim. ital. 39. I. 180; C. 1909. I. 1355) ergibt genauere Resultate, wenn man statt der von MASCARELLI empfohlenen alkal. Bromlsg. eine die gleiche Menge Br enthaltende Lsg. von 1 Mol. NaBrO_3 + 5 Mol. NaBr verwendet. — Durch überschüssige NaOBr -Lsg. wird Phenol schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. von CBr_4 zerstört. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 29. 293—95. 15/7. Wageningen.) HENLE.

A. Hintze, *Untersuchungen über den Nachweis von intravenös eingeführtem artfremdem Eiweiß in der Blutbahn des Kaninchens mittels Präcipitation, Komplementbindung und Anaphylaxie*. Die Unterss. stellten wieder fest, daß die Präcipitationsmethode zum Nachweis des Pferdeserums schärfer ist, als das Komplementbindungs- u. das anaphylaktische Verf. Das Präcipitin ließ sich bis zum 12. Tage kreisend in der Blutbahn nachweisen, die präcipitable Substanz zeigte in den ersten 3 Tagen ein sehr starkes, später ein langsames Zurückgehen. Mittels der Komplementbindung ließ sich das Antigen nur bis zum 3. Tage nachweisen. Von praktischer Bedeutung ist der Befund, daß hochwertig präcipitierende Sera unter Umständen einen verhältnismäßig geringen komplementbindenden Wirkungsgrad besitzen. Der anaphylaktische Antikörper war vom 5. Tage an nachweisbar. — Nach einer einmaligen intravenösen Injektion von 10 ccm einer 50%ig. Dotterlsg. ließ sich mittels Präcipitation der Dotter beim Kaninchen bis zum 5. Tage in der

Blutbahn nachweisen. Die präcipitable Substanz zeigte aber hier gegenüber dem Pferdeserum ein rascheres Absinken. Die komplementbindenden Antikörper wurden schon am 4. Tage nachgewiesen; ihre B. erreichte bis zum 14. Tage eine Höhe, welche diejenige der Präcipitine noch übertraf. Der Nachweis der Ggw. von sensibilisierendem Antigen konnte bis mindestens dem 14. Tage erbracht werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 113—52. 22/6. [5/4.] Berlin. Kais. Gesundheitsamt.) PROSKAUER.

P. A. Kober, W. G. Lyle und J. T. Marshall, *Notiz über chemische Blutreaktionen*. Verabreicht man einem Patienten eine aus 35 g Brot und 400 ccm Tee bestehende Probemahlzeit und untersucht dann den Mageninhalt in der gebräuchlichen Weise auf Blut, so fällt die Rk. negativ aus, und zwar auch dann, wenn dem Mageninhalt absichtlich Blut zugesetzt worden war. Diesbezügliche Verss. ergaben, daß die im Tee enthaltene Gerbsäure und in gleicher Weise auch Gallussäure einen positiven Ausfall der Blutrk. bei stärkerer Verdünnung verhindern; man muß also bei Verabreichung des Probefrühstücks Wasser und nicht Tee geben. (Journ. of Biol. Chem. 8. 95. Juli. New York. ROOSEVELT Hospital.) HENLE.

Albert Bruno, *Arbeitsweise zur genauen Bestimmung der gesamten löslichen Säuren in den Fetten*. Vf. empfiehlt für die Best. der gesamten l. SS. nach PLANCHON an Stelle des gewöhnlichen Erlenmeyerkolbens von 250 ccm die Verwendung eines besonderen langhalsigen Gefäßes, das am unteren Teil des Halses mit der Marke 151,8 ccm versehen ist. Der Durchmesser des Gefäßbodens beträgt 62 mm, der des Halses 27 mm. Der Hals ist 110—120 mm lang. Mit Hilfe dieses Gefäßes erhält man genau 150 ccm Lsg. Die Flasche ist erhältlich bei M. DELAUNAY, 71, rue du Cardinal Lemoine, und bei BREWER, 76, boulevard St-Germain, Paris. (Ann. des Falsifications 3. 238—39. Juni.) HEIDUSCHKA.

R. Marcille, *Nachweis des Baumwollsamensöles im Olivenöl. Beobachtungen über die Halphensche Reaktion bei der Ausführung in geschlossenen Röhren*. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die Arbeitsweise STELMANN'S in geschlossenen Röhren ist nicht nur sehr bequem, sondern es wird dabei auch eine große Empfindlichkeit erreicht, 1% Baumwollsamensöl läßt sich so noch nachweisen. Am besten erwärmt man die Röhren auf 120°, im allgemeinen genügt eine Stunde, nur wenn es sich um einen geringen Zusatz und um alte Öle handelt, erwärmt man 6 Stunden. Mit einem zu ausgedehnten Erhitzen auf höhere Temp. als 130° muß man vorsichtig sein, weil bei einer großen Zahl von Fetten, insbesondere bei Olivenöl, ähnliche Färbungen wie beim Baumwollsamensöl auftreten können. Diese Arbeitsweise erlaubt, auch einen genaueren Vergleich der erhaltenen Färbung mit solchen bekannter Mischungen zum Zwecke der quantitativen Best. anzustellen. (Ann. des Falsifications 3. 235—38. Juni. Tunis.)

HEIDUSCHKA.

S. H. Blichfeldt, *Verfahren zur Bestimmung von Butter und Cocosfett in Margarine*. Es werden 20 g des filtrierten Fettes mit 8 ccm einer 50% ig. wss. KOH u. 25 ccm Glycerin verseift, auf 200 ccm mit W. aufgefüllt; zu 50 ccm der Seifenlsg. werden 50 ccm W. u. 50 ccm verd. H₂SO₄ (25 ccm konz. H₂SO₄ auf 1 l), sowie 1 g grob gepulverten Bimssteins zugefügt u. 100 ccm davon in 20 Min. abdestilliert. Der dazu benutzte App. wird an Hand einer Abbildung erläutert; er gestattet ein leichtes u. sicheres Arbeiten. Nach der Dest. werden die im Kühler kondensierten flüchtigen SS. mit einer bekannten Menge 1/10-n. NaOH in Lsg. gebracht, mit w. W. nachgewaschen, mit dem Destillat vereinigt und die gesamten flüchtigen SS. durch Rücktitration des überschüssigen Alkalis mit 1/10-n. H₂SO₄ bestimmt. Zum

Nachweise von Butter- und Cocosfett wird nun das Verhältnis desjenigen Teils der flüchtigen SS., der lösliche Ag-Salze, zu dem, der unlösliche Salze bildet, benutzt. Zu dem Zweck wird die neutralisierte Lsg. der flüchtigen SS. mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 u. 20 g Na_2NO_3 versetzt; nach Lsg. wird auf 200 ccm aufgefüllt u. 5 Min. lang wiederholt geschüttelt, 175 ccm werden abfiltriert u. mit so viel $\frac{1}{10}$ -n. NaCl versetzt, als $\frac{7}{8}$ der zugefügten Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 entspricht; der Überschuß an NaCl -Lsg. wird mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 zurücktitriert (a ccm). $a \times \frac{9}{7}$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 sind äquivalent der Menge derjenigen flüchtigen SS., die unl. Ag-Salze bilden. Das Verhältnis der SS., die l. Ag-Salze, zu denen, die unl. Ag-Salze bilden, wurde gefunden für:

	Gesamte flüchtige SS.	davon bilden	
		lösliche	unlösliche
		Silbersalze	
Butter	32	zu 29	: 3
Cocosfett	20	„ 4	: 16
Palmkernfett	15	„ 3	: 12

An einigen Beispielen wird die Brauchbarkeit des Verf. gezeigt. Ein Nachteil des POLENSKESchen Verf. besteht darin, daß sich erhebliche Mengen der flüchtigen SS. im Kühler kondensieren, von denen sich bei dem nachfolgenden, zeitraubenden Waschen mit W. wieder ein merklicher Teil im W. lösen kann, der dann der Best. entgeht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 792—94. 15/7. [6/6.*]) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Über die Farbenreaktion nach Komarowsky*. (Vgl. KREIS, Chem.-Ztg. 34. 470; C. 1910. I. 2140, u. KOMAROWSKY, Chem.-Ztg. 27. 1086; C. 1903. II. 1396.) Durch Prüfung von 70 verschiedenen organ. Verbb. (meist KW-stoffe u. O-haltige Körper) wurde festgestellt, welche die Rk. geben. Die bei der Rk. auftretenden Färbungen verhalten sich ähnlich wie die von DECKER u. VON FELLENBURG hergestellten *Phenopyryliumsalze* (LIEBIGS Ann. 364. 1; C. 1909. I. 540), sie sind nur beständig in S. einer bestimmten Konzentration. Als geeignet erwies sich eine H_2SO_4 von 62%, erhalten durch Mischen gleicher Teile W. u. konz. H_2SO_4 . Die nach KOMAROWSKY (in 50%ig. A.) u. nach KREIS (in 30%ig. A.) vorgenommene Rk. zeigt neben der roten Färbung noch eine gelbe Tönung, die durch überschüssigen Salicylaldehyd bedingt wird. Wird das Reaktionsprod. nun mit 62%ig. H_2SO_4 verd., so verschwindet die gelbe Färbung, und die Lsgg. lassen sich mit großer Genauigkeit im Colorimeter vergleichen. Bei *Unters. von Kognak* werden 10 ccm des verseiften und auf 30 Raum-% A. gebrachten Destillats mit 1 ccm der Salicylaldehydlsg. (1%ig. alkoh. Lsg.) versetzt, mit 20 ccm konz. H_2SO_4 unterschichtet und vorsichtig gemischt; nach $\frac{3}{4}$ Stde. werden 50 ccm H_2SO_4 von 62% zugesetzt und die Lsg. mit einer gleichzeitig angesetzten Lsg. von 2‰ Wein in 30%ig. A. im Colorimeter verglichen. (Chem.-Ztg. 34. 791—92. 26/7. [23/5.] Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamts.) RÜHLE.

C. Béis, *Neue Methode zur Bestimmung des Glycerins im Wein*. Die Schwierigkeit, bei der Best. des Glycerins im Wein übereinstimmende Resultate zu erhalten, rührt daher, daß der zum Unlöslichmachen der SS. u. des Zuckers dienende Baryt, wenn er im Überschuß zugesetzt wird, einen mehr oder minder großen Teil des Glycerins zurückhält. Die folgende Methode vermeidet diesen Fehler. Man neutralisiert 50 ccm Wein — wenn derselbe weniger als 5° Bé. hat, nur 25 ccm — mit Barytwasser, engt die Fl. in einer Porzellanschale bei einer 70° nicht übersteigenden Temp. zur Sirupdicke ein und mischt den Rückstand mit Sand. Diese M. erhitzt man mit 40—50 ccm Aceton auf weniger als 56°, filtriert nach dem Er-

kalten, wiederholt diese Operation mit etwas weniger Aceton so oft, bis mindestens 200 ccm Filtrat vorhanden sind, und dampft zwei aliquote Teile dieses Filtrats ein, ohne auf den Kp. zu erhitzen. In dem einen Rückstand bestimmt man den Zucker durch FEHLINGSche Lsg., den anderen löst man in der 5-fachen Menge W. u. setzt 80% des vorhandenen Invertzuckers an pulverisiertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu. Nach halbstündigem, zeitweisigem Rühren mischt man die M. mit Sand und extrahiert das Glycerin durch Aceton, indem man 4-mal mit je 15 ccm Aceton erhitzt, ohne den Kp. zu erreichen, darauf filtriert, das Filtrat bei einer Temp. unterhalb 56° einengt, den Rückstand eine Stunde bei $60\text{--}65^\circ$ trocknet und wägt. — Wenn der Wein weniger als 5% Zucker enthält, ist die erste Extraktion mit Aceton unnötig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 80—81. [4/7.*]) DÜSTERBEHN.

E. Bierling, K. Pape und A. Viehöver, Wertbestimmung der Cocablätter.

Die vorliegende Abhandlung ist ein zusammenfassender Bericht über die von der HAGEN-BUCHHOLZ-Stiftung des D. A. V. preisgekrönten Arbeiten über diesen Gegenstand. Es handelt sich um eine vergleichende Unters. der zur Wertbest. von Folia Coca vorgeschlagenen Verff., bei welcher 26 derartige Methoden kritisch geprüft wurden. Als diejenige Methode, welche für das Apothekenlaboratorium am geeignetsten ist, empfiehlt BIERLING die von DE JONG, und PAPE die von FROMME. VIEHÖVER hat die neue Methode DE JONGS von 1909 u. diejenige von PANCHAUD wie folgt etwas abgeändert. Nach dem Verf. von DE JONG mischt man 10 g lufttrockne, feingepulverte Cocablätter von bekanntem Wassergehalt mit 4—5 ccm 30%ig. NH_3 , zieht sie in einem Soxhletapp. 4—5 Stdn. mit Ä. aus, läßt von dem dann ungefärbt abfließenden Ä. einige Tropfen auf einem Uhrglase verdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas 1%ig. HCl auf u. setzt einige Tropfen MAYERS Reagens hinzu. Tritt eine Trübung auf, so muß die Extraktion noch fortgesetzt werden. Nach der Methode von PANCHAUD schüttelt man 12 g dieser Cocablätter in einer 200 g-Flasche mit 120 g Ä. und 6 ccm 10%ig. oder 3—4 ccm 30%ig. NH_3 während einer halben Stunde wiederholt kräftig durch, läßt kurze Zeit absetzen und filtriert soviel als möglich (etwa 100 g = 10 g Blätter) unter Vermeidung jeglichen Verdunstungsverlustes ab.

Für die weitere Verarbeitung des Auszuges schlägt VIEHÖVER in beiden Fällen folgende Form vor. Die äth. Alkaloidlsg. schüttelt man in einem Scheidetrichter nacheinander mit 30, 10 und 10 ccm 2%ig. HCl und prüft nach dem Ablassen der salzsauren Auszüge mit MAYERS Reagens auf Alkaloid. Tritt eine Trübung ein, so muß die Ausschüttlung mit HCl wiederholt werden. Die salzsauren Auszüge werden, wenn sie nicht klar sind, durch ein kleines, glattes, gut ausgewaschenes Filter filtriert, welches mit 2%ig. HCl nachgewaschen wird, u., wenn sie gelb gefärbt sind, einmal mit Ä. ausgeschüttelt. Nun setzt man NH_3 bis zur deutlich alkal. Rk. und so viel Ä. (40—50 ccm) hinzu, daß die ammoniakal. Fl. nach dem Umschütteln farblos oder nicht mehr getrübt erscheint. Die Ausschüttelung wiederholt man noch zweimal mit je 20 ccm Ä. und destilliert die klaren, möglichst wasserfreien, äth. Lsgg. aus einem gewogenen Kölbchen ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 ccm Ä., den man unter Durchsaugen eines trockenen Luftstromes fort-kochen läßt, übergossen und dann bei 100° getrocknet.

Will man den Alkaloidrückstand titrieren, so kann dies direkt oder indirekt geschehen. Für die indirekte Best. empfiehlt VIEHÖVER Hämatoxylin und $\frac{1}{10}$ -n.-Lsgg. oder Jodeosin und $\frac{1}{100}$ -n.-Lsgg. wie folgt. Der Alkaloidrückstand wird in wenig Ä. gel. und mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. bzw. 40 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl versetzt und der Ä. sodann durch kurzes Erwärmen verdampft. Der salzsauren Lsg. setzt man im ersteren Falle 10 Tropfen einer frisch bereiteten, 1%ig. Hämatoxylinlsg. u. 40—50 ccm W., im letzteren Falle Ä. und 5 Tropfen Jodeosinlsg. hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$,

bezw. $\frac{1}{100}$ -n. Lauge zurück. — Für die direkte Titration schlägt VIEHÖVER Methylrot als Indicator vor. Man löst den Alkaloidrückstand in 3—5 ccm absol. A., setzt 2 Tropfen einer 0,5%ig. Methylrotlsg. hinzu und titriert die gelbe Fl. mit $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{100}$ -n. HCl bis zur Rotfärbung. (Arch. d. Pharm. 248. 303—36. 11/5. u. 2/7.)

DÜSTERBEHN.

C. Focke, *Die kurzzeitige Injektionsmethode der physiologischen Digitalis- und Strophantusprüfung.* (Vgl. Arch. der Pharm. 247. 545; C. 1910. I. 386.) Vf. ergänzt sein Verf. zur physiologischen Digitalisprüfung (Arch. der Pharm. 241. 128; C. 1903. I. 1047) durch genaue methodische Angaben, bezüglich der Auswahl der Tiere, der Herstellung der zu prüfenden Lsgg. (Blätterinfus, Digitalysat und Tinct. Digitalis, Digitalone, Trockenpräparate, Tinct. Strophanti) des Untersuchungsraums, der Technik am Tier, optimalen Temp. und Dosengröße. Die Zeit, die bis zum Eintreten des Herzkammerstillstandes verstreichen soll, muß zwischen 8,5—10 Min. liegen. (Arch. der Pharm. 248. 345—64. 2/7. [13/5.] Düsseldorf.) GUGGENHEIM.

C. Focke, *Betrachtungen der neueren in- und ausländischen Arbeiten über Digitalisprüfung.* Kritische Betrachtung der Arbeiten folgender Vff.: E. W. EDMUNDS u. WORTH HALE (Bull. Nr. 48. Hyg. Lab. U. S. Public Health u. Marine Hospital service Washington 1909), MC. EVAN und FORRESTER (Internat. Kongreß für angewandte Chemie London), E. M. HOUGHTON (Pharm. Post 42. 1069; C. 1910. I. 1191), W. MARTIN (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 149; C. 1909. II. 1703), LIEB-MANN (Hospitaltidende Kopenhagen Nr. 5. 1910), O. SCHMIEDEBERG (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 305; C. 1910. I. 1935). Vf. hält sein Verf. den besprochenen Methoden überlegen. (Arch. der Pharm. 248. 365—74. 2/7. [13/5.] Düsseldorf.)

GUGGENHEIM.

Edgar A. Slagle, *Eine Methode der Behandlung und Aufbewahrung großer Mengen Harn für die quantitative Analyse.* Fügt man zu je 1 l Harn 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,98) und läßt dann eindampfen, so erhält man einen festen, pulverisierbaren, in W. ll. Rückstand, der sich zu weiterer Behandlung sehr gut eignet und auch bequem aufbewahrt werden kann. — Harn, der abnorm viel organische Substanz, z. B. Zucker, enthält, braucht mehr als die angegebene Menge H_2SO_4 . (Journ. of Biol. Chem. 8. 77—79. Juli. JOHNS HOPKINS Hospital.)

HENLE.

Otto Folin und A. H. Wentworth, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Fett und Fettsäuren in Faeces.* Man wägt 1 g der sorgfältig getrockneten, pulverisierten und gesiebten Faeces ab, wickelt die Substanz in ein Stück fettfreien Filtrierpapiers ein und bringt sie in einen Filtrierpapierfingerhut; letzterer wird in einen Extraktionsapp. eingesetzt und das Ganze mit wasserfreier, äth. HCl-Lsg. 20 Stdn. lang extrahiert. Man destilliert Ä. und HCl ab, fügt ca. 50 ccm unterhalb 60° sd. PAe. hinzu, läßt über Nacht stehen, filtriert durch Watte, destilliert den PAe. ab, trocknet 5 Stdn. lang bei 95° und wägt, wodurch man das Gesamtgewicht des Neutralfettes und der Fettsäuren erfährt. Man löst nun in 50 ccm Bzl.; fügt 1—2 Tropfen einer alkoh. Phenolphthaleinlsg. hinzu, erhitzt bis nahe zum Sieden und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. $NaOC_2H_5$ -Lsg. Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -n. Na-Äthylatlsg. 0,0284 g Stearinsäure entspricht, und da die in den Faeces enthaltene S. im wesentlichen Stearinsäure ist, so erfährt man jetzt, wieviel Fettsäure in den Faeces enthalten war, und die Differenz der beiden Bestst. gibt den Gehalt der Faeces an neutralem Fett an. (Journ. of Biol. Chem. 7. 421—26. Juni. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Schell, Thuau, de Korsak und de la Bruère, *Bericht der Gerbstoffanalysekommision der Französischen Sektion.* Es sollte durch von den 4 Versuchsanstallern

ausgeführten Parallelbestimmungen mit gleichartigem Material (amerikanischem Hautpulver) bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise versucht werden, zu einer besseren Übereinstimmung der Ergebnisse zu gelangen. Zu den Verss., die nach Ausführung und Ergebnissen genau beschrieben werden, diene Kastanienextrakt. Es zeigte sich, daß es möglich ist, zu befriedigender Übereinstimmung bei der Best. des Gesamtrockenrückstandes und des Gesamtlöslichen zu gelangen. Die bei Best. der Nichtgerbstoffe erhaltenen beträchtlicheren Abweichungen (bis 1,3%) sind wahrscheinlich größtenteils auf das Auswaschen des Hautpulvers zurückzuführen. (Vgl. SCHELL, sowie THUAU u. DE KORSACK, Collegium 1909. 227 und 228; C. 1909. II. 386; THUAU und DE KORSACK S. 510. PAESSLER S. 177.) (Collegium 1910. 272—76. 16/7. [14/5.*]) RÜHLE.

J. Marcusson und F. W. Hinrichsen, *Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen*. Die neuerdings zur Best. der Füllstoffe im Kautschuk angegebenen Verff. (Kochen mit Petroleum: HINRICHSEN, Chem.-Ztg. 33. 735; C. 1909. 939; Kochen mit Xylol unter Druck: FRANK, MARKWALD, Gummi-Ztg. 22. 1344; C. 1908. II. 1299) sind nicht ohne weiteres anwendbar, wenn in den Füllstoffen leicht zersetzliche Sulfide, wie Goldschwefel (in den roten Kautschukwaren) oder leicht CO_2 abgebende Carbonate (MgCO_3) enthalten sind. Nach Verss. der Vff. kann nun selbst gut vulkanisierter Parakautschuk durch Erhitzen mit fettaromatischen Äthern (Anisol, Phenetol) leicht bei $90\text{--}120^\circ$ in Lsg. gebracht werden, so daß der bei $130\text{--}140^\circ$ sich zers. Goldschwefel vollkommen unverändert bleibt. Ebenso wird MgCO_3 bei der angegebenen Temp. nicht merklich angegriffen.

Zur Ausführung der Best. wird 1 g der fein zerteilten mit Aceton erschöpfend extrahierten Kautschukprobe in einem gewogenen 100—200 ccm Erlenmeyerkölbchen mit 20—30 ccm Anisol oder Phenetol auf $90\text{--}120^\circ$ erwärmt, bis aller Kautschuk in Lsg. gegangen ist (meist 1—2 Stdn.). Nach erfolgter Lsg. wird mit Bzn. aufgefüllt und zentrifugiert. Schließlich wird der Kolben mit Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen. (Chem.-Ztg. 34. 839. 9/8. Groß-Lichterfelde West. K. Materialprüfungsamt.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

Fuchs, *Über Analysen rheinischer Tone mit besonderer Berücksichtigung der Flußmittel*. (Nach einem Vortrage auf der 30. Hauptversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Prodd.) Es wird an Hand von 865 Analysen westdeutscher plastischer Tone, die im Laboratorium der Rheinischen Schamotte- und Dinaswerke ausgeführt worden sind, gezeigt, daß der durchschnittliche Flußmittelgehalt dieser Tone zu den heute bei Lieferung feuerfester Steine geforderten und eingegangenen Gewährleistungen in Widerspruch steht. Die sich daraus für die Fabrikation ergebenden Schwierigkeiten werden besprochen und im besonderen wird auf die einzelnen Teile des Hochofenmauerwerks im Hinblick auf seine mechanische u. chemische Beanspruchung und seine Zus. Bezug genommen. (Stahl u. Eisen 30. 1247—50. 20/7. Bendorf a. Rh.) RÜHLE.

O. Mohr, *Über die thermische Ausdehnung von Würzen bei niederen Temperaturen*. Durch die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verss. beabsichtigte Vf., zunächst die in einer früheren Arbeit über die Kontraktion der Würze beim Abkühlen (Wechschr. f. Brauerei 19. 340; C. 1902. II. 405) veröffentlichten Werte unter Vermeidung einiger Fehlerquellen zu kontrollieren. Sodann sollten nicht nur die Unterschiede in der Volumenveränderung zwischen 4 und $17,5^\circ$ fest-

gestellt, sondern es sollten durch zahlreiche Messungen bei zwischenliegenden Temp. und bei Temp. zwischen 17,5 und 30° Kurven konstruiert werden, welche die Dichten- u. Volumenänderungen für den genannten Temperaturbereich von 4—30° darstellen. Schließlich sollten noch die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung bei verschiedenen konz. Würzen festgestellt, und es sollte ermittelt werden, wie weit die thermische Ausdehnung von Würzen mit der von Rohrzuckerlsgg. gleicher Konzentration übereinstimmt.

Aus den tabellarisch und graphisch dargestellten Resultaten ergibt sich zunächst, daß die früher (l. c.) angegebenen Werte richtig sind. Für das Temperaturintervall von 4—17,5° war (l. c.) für eine etwa 12%ig. Würze eine Zunahme von 22—24 l für 100 hl angegeben worden. Nach den vorliegenden genaueren Zahlen empfiehlt es sich, bei 12%ig. Würzen mit einer Volumenzunahme von 21 bis 22 l für 100 hl zu rechnen. Weiter ergibt sich aus den Zahlen, daß die von CERNY (Allgem. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation 1903. 136) angegebenen Zahlen für die Kontraktion von Würzen verschiedener Konzentration nicht zutreffend sind. Werden aus den ermittelten Werten die Dichteänderungen für Temperaturänderungen von 1°, einerseits für die verschiedenen in Frage kommenden Temp., andererseits für die verschiedenen Konzentrationen berechnet, so ergibt sich, daß die Dichteänderungen für 1° Temperaturänderung bei derselben Konzentration der Würze mit steigender Temp. zunehmen, daß aber die Zunahme bei Würzen mit niedrigem Extraktgehalt viel größer ist, als bei konz. Würzen. Das wichtigste Ergebnis dieser Berechnung ist die zahlenmäßige Bestätigung des aus dem gleichen Verlauf der Rohrzucker- und Würzekurven gezogenen Schlusses, daß innerhalb des untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereiches die Dichteänderungen bei gleichen Temperaturänderungen für Würze- und für Rohrzuckerlösungen praktisch gleich sind. (Wehschr. f. Brauerei 27. 401—4. 13/8. Berlin. Technisch-wissenschaftl. Abt. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.)

ALEXANDER.

Gustav Hefter, *Fortschritte der Öl- und Fettindustrie im Jahre 1909*. Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. 34. 837—38. 9/8. 846—48. 11/8. 855—56. 13/8. 866—68. 16/8. 874—75. 18/8.)

BUSCH.

Wolf Johannes Müller, *Beiträge zur Theorie des Färbeprozesses. I. Färbung von Glanzstoff mit Krystallviolett*. (Von W. J. Müller und W. Stassarski.) Für die Aufnahme von Krystallviolett durch Glanzstoff und Baumwolle gelten die Beziehungen

$\frac{x}{m} = 2 \cdot C^{0,7}$, bezw. $\frac{x}{m} = 1,1 \cdot C^{0,5}$ (x = Menge des Farbstoffs, m Menge

des Fasermaterials, C Endkonzentration des Bades), wobei für Glanzstoff aus Säure- und Natronfällung dieselbe Beziehung besteht. Für Glanzstoff sind Exponent und Konstante höher, d. h. aus verd. Lsgg. nimmt Baumwolle, aus konz. Glanzstoff mehr Farbstoff auf. — Schon geringe B. von Oxycellulose (mit Chlorkalk) bewirkt bei Glanzstoff außerordentliche Vergrößerung der aufgenommenen Farbstoffmenge. Durch NaOH gefällter Glanzstoff wird durch Oxydationsmittel stärker verändert als durch SS. gefällter. — Die Tatsache, daß chemische Veränderungen des Fasermaterials das färberische Verhalten weitgehend ändern, steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von FREUNDLICH und LOSEV (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 284; C. 1907. II. 274). — Die Titration von Krystallviolett mit $TiCl_3$ nach KNECHT liefert keine konstanten Resultate, ist aber unter gewissen Vorsichtsmaßregeln anwendbar. Verd. Krystallviolettlsgg. verbrauchen erheblich mehr als die theoretische Menge $TiCl_3$. (Chem.-Ztg. 34. 805—7. 30/7. Mülhausen i. E. Physik.-chem. Abt. d. Chemieschule.)

HÖHN.

Paul Kraus, *Über die Lichtechtheit der Teerfarbstoffe.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 23. 387; C. 1910. I. 1903.) Vf. bespricht die erforderliche und erzielte Lichtechtheit der Farbstoffe für wollene Teppichgarne, baumwollene Stickereigarne, Tapetendruck, Papier und Holz. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1206—8. 1/7. [23/5.] Tübingen. Vortrag bei der Hauptversammlung des Ver. Deutscher Chemiker, München 1910.) HÖHN.

Léo Vignon, *Über die Adsorption gewisser Farbstoffe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 619; C. 1910. I. 1656.) Untersucht wurde die Adsorption derselben Farbstoffe, deren Diffusionsvermögen kürzlich (l. c.) studiert worden ist, in 1%ig. wss. Lsg. gegenüber Asbest und Flußsand. Man ließ die Farbstofflsg. aus einer Bürette auf die adsorbierende Substanz fließen, welche sich in einer 20 cm hohen Schicht in einer 1 cm weiten, 35 cm langen, vertikalen Röhre befand, zog nach etwa 2 Min. die FL wieder ab und prüfte deren Farbstoffgehalt auf colorimetrischem Wege. Es ergab sich, daß eine Gruppe von Farbstoffen (A), nämlich Pikrinsäure, Naphtholgelb, Naphtholgelb S, Fuchsin S u. Indigocarmin, weder von Asbest, noch von Sand adsorbiert werden. Von den übrigen Farbstoffen werden durch 100 g Asbest (I), bzw. Sand (II) adsorbiert:

Gruppe B	I	II	Gruppe C	I	II
Orange II.	0,73	0,04	Kongoroi	0,96	0,06
Malachitgrün	2,25	0,22	Diaminschwarz B H.	0,60	0,03
Fuchsin	1,23	0,10	Diaminblau 3 B	0,55	0,02
Krystallviolett	1,17	0,12	Saint-Denis-Rot	1,24	0,03
Methylgrün	2,75	0,29	Diamingrün	1,06	0,03
Rhodamin	1,06	0,02	Diphenylaminblau.	1,09	0,07
Eosin	0,12	0,00	Alkaliblau 3 B	0,81	0,00
Methylenblau	1,75	0,15	Alkaliblau 6 B	0,79	0,03
Safranin G	2,35	0,16			

Gruppe A diffundiert, wird aber nicht adsorbiert, Gruppe B diffundiert und wird adsorbiert, Gruppe C diffundiert nicht, wird aber adsorbiert. Eine konstante Beziehung zwischen der Diffusion und der Adsorption besteht nicht. Die Adsorption durch Asbest und Flußsand ist nur eine besondere Form der molekularen Attraktion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 72—75. [4/7.*]) DÜSTERBEHN.

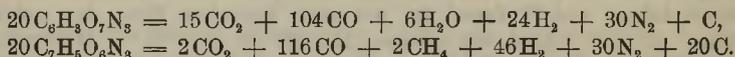
J. M. Eder und E. Valenta, *Photographische Präparate.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen in der Herst. und Verwendung derselben. (Chem. Ind. 33. 449—52. 15/7. 486—91. August.) BLOCH.

A. Zimmermann, *Über die Präparation des deutsch-ostafrikanischen Plantagenkautschuks.* Vf. berichtet über seine Bemühungen zur Ermittlung der der Verwendung des Kautschuks am besten Rechnung tragenden Präparationsmethoden und über einige Verss., welche den Zweck verfolgten. Kautschuk von möglichst heller Farbe zu erzielen. Mit Purub koagulierter oder nachträglich behandelter Kautschuk zeigt eine hellere Färbung als nach der Lewamethode zur Koagulation des Milchsaftes mit Orangensaft am Baume selbst koagulierter und nachher nicht weiter behandelter Kautschuk. Außer Purub haben sich in dieser Hinsicht noch HCl, HNO₃ und besonders Oxalsäure (1%ig. Lsgg.) bewährt, während Bromwasser, H₂O₂ und Natriumdisulfit keine hellere Färbung gaben. und Chlorwasser den Kautschuk anscheinend sonst stark angriff. Für die Gewinnung von möglichst hellem Kautschuk ist es wichtig, daß man den in demselben enthaltenen „Farbstoffbildnern“ möglichst wenig Gelegenheit gibt, sich in Farbstoff umzuwandeln. Dies

geschieht sehr schnell an der Oberfläche, wenn man die Bälle einige Zeit an der Luft liegen läßt, so daß sie an der Oberfläche austrocknen können. Taucht man die Bälle dagegen in W., so wird die Farbstoffbildung verhindert, wenn man die „Farbstoffbildner“ auf diese Weise auch nicht entfernen kann. (Der Pflanze 6. 113—18. 12/5. Biologisch-landwirtsch. Inst. Amani.) ALEXANDER.

Paul Alexander, *Theorie und Praxis der Regeneration des Kautschuks*. Nachdem Vf. auf die Bedeutung hingewiesen hat, welche der Aufarbeitung von vulkanisierten Kautschukabfällen beigemessen werden muß, versucht er, von theoretischen und praktischen Gesichtspunkten aus, das Wesen des Regenerationsprozesses klarzulegen. Es werden die Ziele erörtert, die praktisch erreichbar sind, und die Vorzüge und Nachteile der Verf. besprochen, welche im Großbetriebe sich bewährt haben. Ferner werden Angaben gemacht über die Entw. der Regenerationsindustrie, und die Gesichtspunkte erörtert, welche bei der Bewertung der Regenerate maßgebend sein müssen. Den Schluß der Abhandlung bilden Ausführungen über die Verwendbarkeit der Regenerate und ein Hinweis auf den negativen Wert der Patentliteratur auf dem vorliegenden Gebiete. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. (Chem.-Ztg. 34. 789—91. 26/7. 798—801. 28/7. u. 807—9. 30/7. Lab. der Chemischen Fabrik MAX FRÄNKEL u. RUNGE in Spandau.) ALEXANDER.

H. Kast, *Zur Bestimmung der Explosionstemperatur*. Hauptsächlich Polemik gegen POPPENBERG und STEPHAN (Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 4. 281; C. 1909. II. 1506). Enthält ein Sprengstoff genügend O, so sind die Hauptrkk. bei der Explosion die B. von CO₂ aus C und O und von H₂O aus H und O. Bei Mangel an O tritt die Wassergasreaktion CO + H₂O = CO₂ + H₂ gegen die Methanreaktion 2CO + 2H₂ = CO₂ + CH₄ zurück, um so mehr, je mehr CO entsteht, d. h. die B. von Methan nimmt mit der Kohlenstoffkonzentration im Sprengstoff zu. Beim Verschießen von Pikrinsäure und Trinitrotoluol in der Bombe unter gleichen Bedingungen (Ladedichte 0,02) wurden in den Explosionsprodd. der Pikrinsäure merkliche Mengen W., kein CH₄, in denen des Trinitrotoluols CH₄, kein W. nachgewiesen. Die Zersetzungsgleichungen waren:



Ob sich neben dem CH₄ mehr CO₂ oder mehr H₂O bildet, hängt hauptsächlich von der Konzentration des C und H im Sprengstoff ab. Es besteht kein Grund zur Annahme, daß die B. von CH₄ nicht schon während der Druckentw. vor sich geht, noch weniger aber, daß die Art der Zers. bei allen Sprengstoffen die gleiche ist. Da die Rkk. bei der Abkühlung umgekehrt verlaufen, muß man sogar schließen, daß ein Teil des gebildeten CH₄ wieder verschwindet.

Die B. von CO ist nur bei niederen Drucken anzunehmen; bei den unter sehr starken Drucken verlaufenden Explosionen wird die B. der kondensierteren Moleküle CO₂, H₂O und CH₄ angestrebt. — Gegen die Einwände von POPPENBERG und STEPHAN bezüglich der Methanbildung ist zu erwidern, daß die Möglichkeit der Abkühlung der Gase von vornherein gegeben ist, daß die Wärmetönung geringer wird, je größer die spezifische Wärme mit der Temp. wird, der Einfluß des Druckes den der Temp. also desto mehr überwiegen muß, und daß die Explosionstemp. mit dem Druck zunimmt. — Die Zers. der Schießmittel erfolgt in ganz anderer Weise als die der brisanten Sprengmittel, da bei ersteren allmähliche Verbrennung und stetig wachsender Druck angestrebt wird. — Pikrinsäure liefert in der Bombe bei einfacher Zündung und bei Detonation durch Sprengkapsel

unter sonst gleichen Bedingungen gleiche Gasvolumina und Wärmemengen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 205—8. 1/6. 248—54. 1/7.) HÖHN.

Oscar Guttman, *Beiträge zur Geschichte des Schießpulvers*. Besprechung alter Handschriften über den erstmaligen Gebrauch von Büchsen, bezw. Büchsenpulver in Deutschland, vermutlich im J. 1313. (Chem.-Ztg. 34. 797—98. 23/7. London.) HÖHN.

Patente.

Kl. 40 a. Nr. 224923 vom 2/4. 1909. [6/8. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204082 vom 30/7. 1907; C. 1908. II. 1959.)

Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a/M., *Eine Ausbildung des Verfahrens zum Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut durch Verblasen unter Verhinderung einer Bewegung der Gutteilchen*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die kinematische Umkehrung der bei dem Verf. sich abspielenden Bewegungsvorgänge in der Weise, daß die Unterlage, auf welche das Gut mittels eines darüber hinwegbeweglichen Aufgebebehälters aufgegeben wird, unbeweglich gehalten wird, während die Entzündungszone in dem Arbeitsgut fortgepflanzt wird.

Kl. 42 k. Nr. 224820 vom 20/10. 1909. [4/8. 1910].

Hugo Hoffmann, Bochum, *Vakuummeter, dessen Anzeigen durch ein Barometer korrigiert werden*. Die Erfindung besteht darin, daß nicht die Skala, sondern direkt das Spiel des Zeigers beeinflußt wird, indem die von der Vakuummeterfeder auf den Zeiger übertragenen Wrkgg. etwaiger Schwankungen des atmosphärischen Druckes durch eine Barometerfeder, die ebenfalls auf den Zeiger wirkt, aufgehoben werden.

Kl. 57 b. Nr. 224611 vom 4/3. 1909. [21/7. 1910].

John H. Smith, Bois-Colombes, Seine, *Verfahren zum Sensibilisieren photographisch verwendbarer Farbstoffe*. In dem *Thiosinamin* (Allylsulfoharnstoff) wurde ein *Sensibilisator* gefunden, der eine bedeutend kräftigere Wrkg. besitzt als die bisher bekannten u. der in gewissen Fällen das Anethol bis um das Zwanzigfache in der Wrkg. übertrifft. Als Beispiele in ihrer Anwendung in Verb. mit Thiosinamin für das Ausbleichverfahren werden genannt: Methylenblau, Viktoriablau, Erythrosin und Eosin. Die beiden letztgenannten Farbstoffe sensibilisieren ebenfalls stärker für Halogensilbersalze bei Ggw. von Thiosinamin.

Kl. 78 a. Nr. 224669 vom 26/1. 1908. [21/7. 1910].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 14/2. 1907 ist anerkannt.)

François Hyronimus, Cugny, Frankr., *Zündsatz für Zünder oder dergleichen*. Die Erfindung besteht in der Verwendung des *Stickstoffblei*, $(N^3)_2Pb$, zur Herst. von Initialzündern. Dieser Körper, dessen Eigenschaften bis jetzt wenig bekannt waren, besitzt die gleichen Eigenschaften wie das Knallquecksilber, d. h., seine auf geeignete Weise durch Stoß, Entzündung etc. hervorgerufene Explosion veranlaßt eine sehr energische molekulare Erschütterung, die geeignet ist, die Detonation der gebräuchlichen Sprengstoffe, wie Dynamit, FAVIERSchen Sprengstoffe, Schießbaumwolle etc. hervorzurufen. Das Stickstoffblei krystallisiert auf Zusatz von Bleinitrat zu der wss. Lsg. von stickstoffwasserstoffsäurem Natrium.

Kl. 80 a. Nr. 225125 vom 10/3. 1909. [18/8. 1910].

Emil Ahrens, Halle a/S., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstschiefer aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln*. Das angefeuchtete Preßgut wird vor dem Pressen zwecks Auflockerung und gleichmäßiger Durchfeuchtung durch eine Siebtrommel oder ein Rüttelsieb geleitet.

Kl. 85 b. Nr. 224934 vom 23/11. 1909. [1/8. 1910].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Entfernung von sauer und basisch reagierenden Stoffen aus Wasser unter gleichzeitiger Beseitigung seiner Härte*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser zur Entfernung sauer reagierender Stoffe mit neutralen künstlichen oder natürlichen *Zeolithen* und zur Entfernung basischer Stoffe mit sauren *Zeolithen* behandelt.

Kl. 89 a. Nr. 224843 vom 10/11. 1908. [29/7. 1910].

Forstreuter Ingenieurbureau, G. m. b. H., Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung von Kornzucker*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß in bekannter Weise durch Abschleudern od. dgl. gewonnener Rohzucker durch geeignete Vorrichtungen (Speisewalzen etc.) zu fein verteilten Massen zerstreut wird und daß man diesen währenddessen eine fein verteilte Waschflüssigkeit (Dampf, W., Zuckerlsg. od. dgl.) derart zuführt, daß sich die Krystalle schnell und gleichmäßig mit der Waschflüssigkeit überziehen, worauf die Krystalle in bekannter Weise durch Abschleudern o. dgl. von der Waschflüssigkeit wieder getrennt werden.

Kl. 89 k. Nr. 224663 vom 14/2. 1909. [22/7. 1910].

Julius Kantorowicz, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen aus stärkehaltigen Früchten und dergleichen*. Stärkehaltige Früchte, Wurzeln, Knollen, Getreidemehle und dgl. werden, wenn nötig, geschält und zerkleinert, mit W. zu einem Brei angerührt u. eventuell gedämpft, dann mit alkal. wirkenden Substanzen alkal. gemacht, oder mit SS. angesäuert u. auf heißen Walzen oder Platten gleichzeitig verkleistert und getrocknet und schließlich gemahlen.

Bibliographie.

- Heiduschka, A. und Pfizenmaier, K.**, Beiträge zur Chemie u. Analyse der Fette. München 1910. gr. 8. 50 SS.
- Sommer, E.**, Über die Radioaktivitätsverhältnisse der natürlichen Heilquellen des Deutschen Sprachgebietes. München 1910. kl. 4. 58 SS. Mark 2.
- Thomas, V.**, Guide pratique de Teinture moderne, suivi de l'Art du Teinturier-dégraisseur. Paris 1910. 8. av. 153 figures. Mark 16.
- Voigt, M.**, Beiträge zur Oxydation des Phosphors im basischen Konverter. Freiberg 1910. gr. 8. 86 SS. mit 5 Tafeln und Figuren. Mark 4.
- Wallach, O.**, Tabellen zur chemischen Analyse zum Gebrauch im Laboratorium u. bei der Repetition. 4. Auflage. Bonn 1910. gr. 8. Leinenband. Mark 4.
- Winther, A.**, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der Organischen Chemie von 1877—1905, geordnet nach dem Charakter der chemischen Verbindungen. Band III. Gießen 1910. 4. 655 SS. Leinenband. Mark 40.
- Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1908—1910. 1390, 1688 u. 655 SS. Leinenband. Mark 176. Die Fortsetzung soll in Jahresbänden erscheinen.