

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 17.

28. April.

Apparate.

H. Rebenstorff, *Stechheber mit Saugball*. Der Vf. skizziert ein breiteres Rohr mit Saugball an einem Ende, mit Mullgewebe am anderen breiten Ende, mit welchem aus weitgeöffneten Gefäßen Anteile nicht ätzender Fl. schneller und bequemer als mit der Pipette entnommen werden können. Auch die letzten Reste von Fl. können damit aus Gefäßen und von Tischen weg gesaugt werden. Die Vorrichtung wirkt wie ein ausgedrückter Schwamm. Auch zum schnellen *Kühlen* von Vorlagen oder einzelnen Teilen eines App. ist der *Heber* bequem verwendbar. Er ist zu beziehen von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. **33**. 306. 20/3. Dresden.) BLOCH.

Sidney W. Bunker, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Schmelzpunkten*. Vf. bringt Substanzen, die sich in die gewöhnlichen Schmelzpunktröhrchen nicht gut einfüllen lassen, zur Schmelzpunktsbest. zwischen 2 Deckgläschen in einem kleinen, am Thermometer zu befestigenden Apparat. Abbildungen im Original. (Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 324. 6/3.) HÖHN.

Norman L. Gebhard und F. Bryan Thompson, *Ein Apparat für kontinuierliche Extraktion fester Körper*. Das Rohr für die aufsteigenden Dämpfe des Lösungsmittels und der Rückfluß sind getrennt. Das zu extrahierende Material wird von den Dämpfen, die erst nachher den Kühler passieren, durchstrichen; durch eine einfache Abänderung kann die Extraktion auch mit der kondensierten Fl. erfolgen. (Chem. News **99**. 124. 13/3. Derby. Chem. Lab. d. Techn. College.) HÖHN.

Ernst Richter, *Filtrieren von Collodium elasticum*. Beschreibung einer einfachen *Vorrichtung* für diesen Zweck. (Apoth.-Ztg. **24**. 202. 20/3.) HÖHN.

M. Edelmann jun., *Photographischer Registrierapparat für physikalische Zwecke mit variabler Registrierlänge und Geschwindigkeit*. Interessenten seien auf den App., der in seiner Konstruktion u. seiner Handhabung genau beschrieben u. abgebildet wird, hingewiesen. (Physikal. Ztschr. **10**. 227—30. 1/4. [5/3.] München. Phys.-techn. Inst. v. EDELMANN & SOHN.) W. A. ROTH-Greifswald.

O. Schumm, *Ein neues Bunsenspektroskop für die genaue Untersuchung der Absorptionsspektren von Flüssigkeiten*. Der vom Vf. angegebene Apparat eignet sich gut zu genauen Ortsbestimmungen der Absorptionstreifen nach Wellenlängen u. zum exakten Vergleich zweier Spektren bei veränderlicher Vergrößerung und unter Benutzung nur einer Lampe. Näheres vgl. Original. Der Apparat wird von A. KRÜSS Hamburg gefertigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **59**. 54—56. 13/3. [21/1.] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. des allg. Krankenhauses.) RONA.

Hugo Schiff, *Zur Demonstration der Wassersynthese*. Historische Notiz. (Vgl. KEMPF, Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 21. 35; C. 1908. I. 704.) Die von KEMPF zur *Demonstration der Wasserbildung bei der Verbrennung* angegebene Vorrichtung

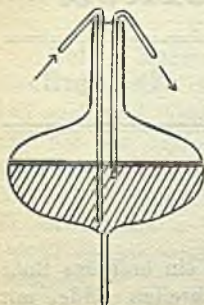


Fig. 41.

entspricht einem Florentiner Apparat (Abbildung siehe im Original), dessen die Accademia del Cimento sich 1658 bediente, um den Wasserdampf der atmosphärischen Luft zu kondensieren. — Der Vf. bediente sich sehr dünnwandiger toskanischer Weinfiaschi, dann $2\frac{1}{2}$ l fassender Kochkolben mit unten angeschmolzenem Röhrchen und einem FLETCHERSchen Ringbrenner als Flammenquelle. Dann empfiehlt er die nebenstehende altflorentiner Flaschenform (bottacci) von etwa 25 cm Durchmesser und 15 cm Höhe (vgl. Fig. 41). Da die kondensierende Fläche sehr groß ist, braucht das Gefäß nur zu $\frac{2}{3}$ mit Kühlwasser gefüllt zu werden. Zu- und Abflüßröhren werden eingehängt, und der Wasserzufluß wird entsprechend dem Stand in der Abbildung geregelt. (Chem.-Ztg. 33. 345. 30/3. Florenz.) BLOCH.

Richard Kempf, *Zur Demonstration der Wassersynthese*. (Vgl. SCHIFF, vorst. Ref.) Der Florentiner Apparat ist eher als der direkte Vorläufer des noch heute üblichen Vorlesungsapp. zur Demonstration des Wassergehaltes der Luft anzusehen. Für den Zweck der Demonstration der Wassersynthese sind Glasgefäße wegen der Zerbrechlichkeit und wegen des geringen Wärmeleitvermögens wenig empfehlenswert. Es läßt sich in gleicher Zeit noch nicht $\frac{1}{30}$ der Wassermenge erhalten als mit Kupferblechkegeln. (Chem.-Ztg. 33. 413. 15/4. [2/4.] Berlin.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. G. Cottrell, *Physikalische Chemie*. Bericht über die Fortschritte in jüngerer Zeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 394—403. März. Berkeley. Cal.) ALEXANDER.

Alfred Charles Glyn Egerton, *Die Abweichung der Atomgewichte der leichteren Elemente von ganzen Zahlen*. Die Atomgewichte der ersten 15 Elemente des *periodischen Systems* lassen sich nach einer einfachen Formel berechnen, in welcher eine Konstante (0,0078) mit einer konstant wachsenden ganzen Zahl multipliziert wird, um die Abweichungen der At.-Geww. ($H = 1$) von ganzen Zahlen zu bestimmen, die sie im Sinne der Hypothese von PROUT sein müßten. Die Ableitung geschieht in der Weise, daß man die Elemente fortlaufend numeriert, indem man bei H mit $N = 0$ beginnend, He $N = 2$, Li $N = 3$ etc. bis P $N = 15$ gibt. Für die geradzahigen N ist $A = 2N$, für die ungeradzahigen N ist $A = 2N + 1$, wenn A die ganze Zahl ist, der das At.-Gew. nahe kommt; die berechneten At.-Geww. (M) findet man dann nach: $M = A \pm 0,0078 A$ für die geraden, $M = A \pm 0,0078 (A - 1)$ für die ungeraden N . Im allgemeinen ist $M < A$, nur bei Be , Mg u. Si wird das Prod. zu A addiert. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und bestimmtem At.-Gew. ist meistens gut. Als Ausnahmen sind hervorzuheben, daß Stickstoff, obwohl N ungerade ist, nach $A = 2N$, Be dagegen nach $A = 2N + 1$ zu berechnen ist; ferner ist ein unbekanntes Element zwischen H u. He anzunehmen. Eine Deutung dieser rechnerischen Beziehung kann gefunden werden, wenn man die Größe 0,0078 dem Gewicht von 8 Elektronen (1 Elektron = $\frac{1}{1000} H$) gleichsetzt; dann sind nämlich die Atome dieser Elemente Polymere des H , die unter Abgabe oder Aufnahme von Elektronengruppen zu 16 oder 8 Elektronen ge-

bildet werden. Z. B. ist $\text{He} = 4\text{H} - 2 \times 16 \text{ El.}$; $\text{Li} = 7\text{H} - 3 \times 16 \text{ El.}$; $\text{Be} = 9\text{H} + 4 \times 16 \text{ El.}$; $\text{B} = 11\text{H} - 5 \times 16 \text{ El.}$; $\text{C} = 12\text{H} - 6 \times 16 \text{ El.}$; $\text{N} = 14\text{H} - 13 \times 8 \text{ El.}$; $\text{O} = 16\text{H} - 8 \times 16 \text{ El.}$ Andererseits wird man sich auch vorstellen können, daß beim Aufbau der Atome aus dem Grundstoff Änderungen des Energieinhaltes der Atome eintreten, die geringe Differenzen in der Masse verursachen.

Für die Elemente S bis Ni bleibt $A = 2N$ u. $A = 2N + 1$ gültig, doch muß in die Gleichungen ein Wert $C = 10$ oder 13 eingefügt werden:

$$M = A \pm 0,0078 (A \pm C); \quad M = A \pm 0,0078 [(A - 1) \pm C].$$

Über Ni hinaus kann die Beziehung $A = 2N$ nicht mehr angewendet werden, so daß auch der Faktor für die Konstante nicht gefunden werden kann. — Die oben angewandte Formel kann auch aus der Umrechnungsgleichung der auf die verschiedenen Einheiten bezogenen Atomgewichte $M_{\text{H}=1} = M_{\text{O}=16}/1,0078$ hergeleitet werden, indem man, wenn $M_{\text{O}=16}$ eine ganze Zahl ist, $M = 2N$ setzen kann: $M_{\text{H}=1} = 2N/1,0078$, was annähernd ergibt: $M_{\text{H}=1} = 2N (1 - 0,0078) = A - 0,0078 A$. Hieraus geht hervor, daß Elemente, die der Formel folgen, ganzzahlige At.-Geww., bezogen auf $\text{O} = 16$, haben müssen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 238—42. Februar. London. Univ. College.)

FRANZ.

Hans Goldschmidt, Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in homogenen, gasförmigen Systemen. Die bekannten, bisher empirisch gefundenen Beziehungen zwischen der Reaktionskonstante k u. der absol. Temp. T

lassen sich in die Formel zusammenfassen: $\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + D + \varphi(T)$,

wo A, B, C, D Konstanten sind, und $\varphi(T)$ eine beliebige Temperaturfunktion ist, die für zwei zu einem Gleichgewicht führende inverse Rkk. den gleichen Wert hat. Die bekannten Formeln von BODENSTEIN, VAN'T HOFF, NEBNS-T-JELLINEK, ARRHENIUS etc. gehen aus jener Gleichung durch Verschwinden eines Gliedes oder mehrerer hervor. Rein kinetisch läßt sich der starke Temperaturanstieg von k nicht erklären. Die Einführung des „chemischen Widerstandes“ würde nur eine Substitution der Unbekannten durch eine andere bedeuten. Die Annahme von „aktiven“ Molekülen (ARRHENIUS) führt weiter. Es handelt sich dann um die Verschiebung eines Gleichgewichtes (streng genommen eines stationären Zustandes) mit der Temp. Nur Moleküle mit bestimmten, vielleicht extremen Translationsgeschwindigkeiten können reagieren, sind „aktiv“. Bei der Durchführung der Rechnung auf Grund des MAXWELLSchen Verteilungsgesetzes geht die Geschwindigkeit, mit der die (monomolekulare) Rk. der aktiven Moleküle erfolgt, in die Rechnung ein. Diese ist aber, wie eine kurze Betrachtung lehrt, von der Temp. unabhängig. Berechnet man

$\ln \frac{k_2}{k_1}$, so ergibt sich ein Ausdruck, der in seinem ersten Glied mit der Formel von

ARRHENIUS $\ln \frac{k_2}{k_1} = A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ übereinstimmt; die folgenden logarithmischen

Glieder machen unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen noch nicht 2% des ersten Gliedes aus, so daß die Voraussetzungen des Vfs. mit befriedigender Annäherung zur ARRHENIUSschen Geschwindigkeitsgleichung führt.

Betrachtet man zwei inverse Rkk., so gelangt man durch eine praktisch erlaubte Vernachlässigung zu einer der Reaktionsisochore ganz analog gebauten Beziehung. Die Beziehungen lassen sich auch aus der Annahme entwickeln, daß nicht die Translationsgeschwindigkeit, sondern die innere Energie des Moleküls einen bestimmten Wert erreichen muß, damit das Molekül reaktionsfähig wird;

doch ist die Ableitung dann weniger exakt. (Physikal. Ztschr. 10. 206—10. 15/5. [23/1.]) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Conrat, *Über das Verhalten der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunkt*. Vgl. BOSE, Physikal. Ztschr. 9. 708; C. 1908. II. 1969. Bei der Klärung der anisotropen Flüssigkeiten scheint der Ausdehnungskoeffizient der trüben Phase bei der Annäherung an den Klärungspunkt zu wachsen, und zugleich ein Sprung in der D. der Fl. zu bestehen. Ein etwa 1 ccm fassendes Dilatometergefäß trägt eine ca. 0,5 mm weite Capillare und hinter derselben eine BECKMANNsche Skala. Das Dilatometer steht in einem sorgfältig temperierten Paraffinbad. Der Umwandlungspunkt des benutzten Anisaldazins liegt bei $+183,8^{\circ}$. Die Änderungen der Dilatometerablesungen mit der Temp. sind linear, wenn die Phase isotrop ist; sie geben eine nach dem Klärungspunkt zu steiler werdende Kurve, wenn die Fl. anisotrop ist. Wird nicht bei konstanter Temp. gearbeitet, sondern bei langsam fallender u. steigender, so wird eine Unstetigkeit am Klärungspunkt höchst wahrscheinlich. Die Volumenveränderung ist etwa so groß als die Ausdehnung der klaren Phase bei einer Erwärmung um 5° . Ein ganz strenger Beweis für eine wirkliche Unstetigkeit kann nur erbracht werden, wenn die Substanz an allen Stellen genau die gleiche Temp. hat, was bei der Arbeitsweise des Vfs. nicht streng der Fall ist. (Physikal. Ztschr. 10. 202—6. 15/3. [29/1.]) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Rona und L. Michaelis, *Über die Adsorption des Zuckers*. Die Unterss. zeigen, daß der Traubenzuckerverlust durch die Kohle auf echter, mechanischer Adsorption beruht. Es gelingt auch leicht durch größere Mengen einer gut adsorbierbaren Substanz, wie Essigsäure, Aceton, die (nur geringfügige) Adsorption des Zuckers ganz zu unterdrücken. Die Klärung schwach zuckerhaltiger Fl. durch Kohle kann demnach nach Zugabe von etwa 10% Essigsäure oder Aceton ohne Zuckerverlust vorgenommen werden. Durch Eiweiß wird der Traubenzucker von der Adsorption nicht verdrängt, sondern er wird mit oder ohne Ggw. von Eiweiß in gleicher Weise adsorbiert. Was die quantitativen Verhältnisse bei der Adsorption anlangt, so ist die Übereinstimmung mit der FREUNDLICHschen Gleichung immerhin angenähert erfüllt. — Die Erscheinungen bei der Adsorption des Rohrzuckers durch Kohle sind genau dieselben wie beim Traubenzucker; die Adsorption ist noch etwas stärker. Auch die Verdrängungsercheinungen durch Aceton sind genau die gleichen. — Theoretisch ist es von Bedeutung, daß Traubenzucker und Rohrzucker gut adsorbiert werden, obgleich sie, wie Unterss. mittels der Steighöhenmethoden (näheres vgl. Original) zeigen, die Oberflächenspannung nicht erniedrigen. Es kommen für die mechanische Adsorption außer der Erniedrigung der Oberflächenspannung noch andere Momente in Betracht, die berücksichtigt werden müssen. (Biochem. Ztschr. 16. 489—98. 25/3. [26/2.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

E. M. Wellisch, *Die Gesetze der Beweglichkeit und Diffusion von Ionen, die in gasförmigen Medien gebildet werden*. Die auf Grund der kinetischen Gastheorie von LANGEVIN (Ann. Chim. et Phys. 7. 324) abgeleiteten Ausdrücke für k , die Beweglichkeit, und D , den Diffusionskoeffizienten eines Gasionen ersetzt der Vf. durch andere Formeln, in denen nur bekannte physikalische Konstanten des Gases vorkommen, und die daher direkt mit den Resultaten experimenteller Beobachtungen vergleichbar sind. Die Zahlen für die in Betracht kommenden Größen werden tabellarisch für folgende Gase abgegeben: Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Stickoxydul, Ammoniak, Äthylalkohol, Äthylchlorid, Äthyläther, Kohlenstofftetrachlorid. Die berechneten Werte stimmen mit den beobachteten

im allgemeinen überein; beim NH_3 und bei den *Dämpfen* sind allerdings die beobachteten Beweglichkeiten größer als die berechneten. Die Erklärung für diese Abweichungen, die in Zusammenhang gebracht werden mit den ebenfalls bei Dämpfen beobachteten Abweichungen von MAXWELLS Gesetz $K = n^2$ ($n =$ Brechungskoeffizient), entzieht sich einer kurzen Wiedergabe. Die sich daran anschließenden Betrachtungen über die *Struktur* des *Ions*, die Natur des *Ionenvolumens* und die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit vom Druck sind ebenfalls im Original nachzulesen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 1—10. 23/2. 1909. [9/11.* 1908.] Cambridge. EMMANUEL Coll.)

BUGGE.

A. Dufour, *Über die Hypothese der Existenz positiver Elektronen in den evakuierten Röhren*. Antwort auf die Note von J. BECQUEREL, S. 1223. Der Vf. führt neue Verss. an, die seine frühere Ansicht bestätigen, wonach das beobachtete *positive* ablenkbare *Strahlenbündel* auf Sekundärwrkg. eines *Kanalstrahlenbündels* zurückzuführen ist. Die Ablenkung des Strahlenbündels läßt sich in beliebigem Sinne ohne jedes magnetische Feld bewerkstelligen. Er behauptet gegenüber BECQUEREL, daß das von ihm beobachtete ablenkbare Strahlenbündel mit dem BECQUERELSchen identisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 622—25. [8/3.*])

BUGGE.

La Rosa, *Über die thermischen Wirkungen des musizierenden Bogens*. (Vgl. S. 1221.) Der Vf. hat im musizierenden Bogen aus *Zuckerkohle* runde, hellgraue, glänzende Teilchen erhalten, die in Bromoform u. Methylenjodid zu Boden sinken. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich als unzweifelhaft krystallinisch; einige zeigen dreieckige Facetten und rechtwinklige Bruchflächen. In einem Falle konnten die für das Diploeder charakteristischen trapezoidalen Facetten beobachtet werden. Die Teilchen ritzen Rubin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 616—17. 8/3. [1/3.*])

BUGGE.

L. Malcolès, *Experimentaluntersuchungen über die Dielektrica*. Die sehr umfangreiche physikalische Arbeit entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. In ihrem ersten Teil werden die Wrkgg. eines konstanten Feldes auf ein Ebonitplättchen untersucht und die Bedeutung der Oberfläche aufgeklärt. Von verschiedenen in gleicher Weise untersuchten *Paraffinarten* zeigte das aus *Ozokerit* gewonnene besondere Eigenschaften. Auch wurden die Erscheinungen der Hysteresee bei Wechsel des elektrischen Zustandes studiert. Der zweite Teil beschäftigt sich mit quantitativen Best. an hartem Paraffin für sich und unter Zusatz von verschiedenen festen, gepulverten oder fl. dielektrischen Stoffen. Es wird eine statische Methode (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1326; C. 1908. I. 701) zur Messung der DE. und zur Best. der Funktion der elektrischen Nachwirkung beschrieben. Ein dritter Teil ist theoretischen Darlegungen gewidmet. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 153—236. Februar.)

LÖB.

A. Leduc, *Kompressibilität der Gase zwischen Null und drei Atmosphären und bei jeder Temperatur*. Vf. leitet eine Formel ab, die für relativ niedrige Drucke die Berechnung der Kompressibilität für jede Temp. gestattet, und gibt eine Tabelle für die aus seiner Formel berechneten Koeffizienten für verschiedene Gase. Die Formel geht von der Annahme aus, daß die Gase dem Gesetz der korrespondierenden Zustände gehorchen, also in den korrespondierenden Zuständen gleiche Molekularvolumina besitzen. PH_3 , H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ u. NH_3 fügen sich der Formel nicht so, wie andere Gase. Vgl. auch das folgende Ref. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 407—10. [15/2.*])

LÖB.

A. Leduc, *Molekularvolumina, Dichten und Atomgewichte*. (Vgl. das vorsteh. Ref.) Die Formeln des Vf. können auch zur Berechnung der Molekularvolumina, der Dichten und Atomgewichte umgeformt werden. Vf. gibt eine Tabelle, welche die gute Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Beobachtung beweist. Er zieht den Schluß, daß die Methode der Molekularvolumina die Atomgewichte mit großer Genauigkeit zu bestimmen gestattet, und daß es fast bedeutungslos für ihre Anwendung ist, ob es sich um sogenannte permanente Gase (N, NO, CO, CH₄) oder leicht zu verflüchtigende (N₂O etc., auch SO₂) handelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 548—50. [1/3.*]) LÖB.

G. Reoul, *Elektrocapillare Erscheinungen und Entladung in verdünnten Gasen*. (Vgl. S. 714.) Der Vf. beschreibt einen Vers., der die Entstehung positiver und negativer Ladungen in verdünnten Gasen bei der B. eines Quecksilbertropfens demonstriert. Wenn die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden dem disruptiven Potential nahe kommt, tritt eine oft minutenlange Verzögerung der Entladung ein; sowie man den Tropfen sich bilden läßt, erfolgt die Entladung. Die Tropfenbildung liefert also dem Gas die zur Einleitung der Entladung erforderlichen Ionen. Auch bei kleineren Potentialdifferenzen wird, wenn das Hg negativ ist, durch Tropfenbildung die Entladung herbeigeführt, nicht aber, wenn das Hg positiv ist. Dies läßt sich durch die verschiedene Beweglichkeit positiver und negativer Ionen erklären. Wenn man bei einem Druck von $\frac{1}{100}$ mm einen Hg-Tropfen ausfließen läßt, beobachtet man am Tropfen einen dunklen Kegel, der die Phosphorescenz der Glaswände auslöscht. (C. r. d'Acad. des sciences 148. 617—18. 8/3. [1/3.]) BUGGE.

Eugène Bloch, *Über die Rolle der Verunreinigungen beim photoelektrischen Effekt von Flüssigkeiten*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 892; C. 1908. I. 2075.) Der photoelektrische Effekt von HERTZ-HALLWACHS ist bisher für das Wasser und für wss. Lsgg. von Salzen nicht beobachtet worden. Der Vf. glaubt, daß dies an der geringen Empfindlichkeit der benutzten App. liegt. Er zeigt, daß das W. und die wss. Lsgg. von Salzen nur dann nicht photoelektrisch sind, wenn ihre Oberfläche vollständig rein ist, eine Bedingung, die nur sehr schwer zu erfüllen ist. W., das einige Zeit in einer Flasche oder einem Glase aufbewahrt worden ist, ist stets photoelektrisch, zu einem Betrage, der $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{50}$ von dem beim Ni beobachteten ausmacht. Wahrscheinlich spielen Spuren von Fett etc. hierbei eine Rolle. — Auch alle natürlichen Wässer sind photoelektrisch. Möglicherweise ist der HERTZsche Effekt für die Ionisation der Atmosphäre von größter Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 621—22. [8/3.*]) BUGGE.

J. A. Crowther, *Über die Beziehung zwischen Ionisation und Druck für Röntgenstrahlen in verschiedenen Gasen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 14. 653—75; C. 1908. I. 198.) Die Kurve Ionisation—Druck für ein Gas, durch das Röntgenstrahlen gehen, muß, wenn keine Sekundärstrahlung vorliegt, eine vom Ursprung ausgehende gerade Linie sein. Dies ist der Fall für Methyljodid, Luft und Äthylchlorid, während die Kurve für Äthylbromid aufsteigende Tendenz zeigt. Aus ihrer Abweichung von der Tangente läßt sich ableiten, daß bei einem Druck von 160 mm die durch Sekundärstrahlung verursachte Ionisation 16% von der durch primäre Strahlung hervorgerufenen ausmacht. — Weitere Verss. wurden in der Absicht unternommen, zu entscheiden, ob neben der durchdringenden Sekundärstrahlung vielleicht vom Gas selbst eine weiche Sekundärstrahlung (weiche β -Strahlen z. B.) ausgesandt werde. Dies scheint nicht der Fall zu sein. Praktisch wird die Gesamt-

ionisation durch die direkte Wrkg. der primären Strahlen hervorgerufen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 34—37. 23/2. 1909. [23/11.* 1908.] St. John's Coll.)

BUGGE.

J. A. Crowther, *Über die relative, von Röntgenstrahlen in verschiedenen Gasen erzeugte Ionisation.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Der Vf. gibt tabellarisch die Resultate von Messungen der relativen Ionisation durch weiche und harte Röntgenstrahlen für folgende Gase: Luft, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Methylacetat, Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Methyljodid. Zwischen der relativen Ionisation und der „Härte“ der Röntgenstrahlen bestehen keine einfachen Beziehungen. Während CH_3J , Methylacetat und CO_2 eine Abnahme der relativen Ionisation mit zunehmender Härte der Strahlen zeigen, verhalten sich H und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ deutlich umgekehrt; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und CCl_4 bleiben nahezu konstant. Auffallend ist der für Wasserstoff mit sehr weichen Strahlen erhaltene Wert: nur 1% des Wertes für Luft bei demselben Druck. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 38—39. 23/2. 1909. [23/11.* 1908.] St. John's Coll.)

BUGGE.

J. A. Crowther, *Über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Gase und Dämpfe.* (Vgl. die vorstehenden Referate.) Ausführliche Zusammenfassung und Ergänzung früherer Arbeiten. Nachzutragen ist folgendes: Die relative Ionisation eines Gases folgt ebenso wie die sekundäre Röntgenstrahlung annähernd einem additiven Gesetz, was darauf hindeutet, daß diese Eigenschaften den Atomen selbst zukommen, und daß eine Erklärung in der Struktur des Atoms gesucht werden muß. — Der Energiebetrag, der zur Erzeugung eines Ions in verschiedenen Gasen erforderlich ist, ist verschieden und abhängig von der Härte der Strahlen. — Zwischen der relativen Ionisation und der Sekundärstrahlung oder irgend einer anderen bekannten Eigenschaft der Gase und Dämpfe konnte ein Zusammenhang nicht festgestellt werden. Auch die verhältnismäßig starke Sekundärstrahlung des Äthylbromids, sowie der hohe Betrag der relativen Ionisation in Methyljodid, Äthylbromid etc. konnte nicht erklärt werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 103—27. 10/3. [14/1.*] Cambridge. St. John's Coll.)

BUGGE.

R. D. Kleeman, *Über die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen aus Substanzen, die den γ -Strahlen des Radiums ausgesetzt sind.* Die Kathodenstrahlen aus Substanzen, die den γ -Strahlen des Radiums ausgesetzt sind, bestehen zum Teil aus sehr durchdringungskräftigen Strahlen. Sie lassen sich nach folgenden Methoden untersuchen: Entweder man mißt die Zerstreung der Kathodenteilchen, die durch verschieden dicke Metallfolien, die man ihnen in den Weg stellt, hervorgerufen wird; oder man lenkt die Kathodenstrahlen mittels eines starken Elektromagneten ab in eine Ionisationskammer und mißt dort die Ionisation für Magnetfelder verschiedener Stärke. Von den Ergebnissen dieser Unterss. (vgl. auch Philos. Magazine [6] 14. 618—44; C. 1908. I. 326) seien folgende wiedergegeben:

Ein Teil der untersuchten Kathodenstrahlen wird durch 1—2 cm Luft absorbiert. Die Dicke der die Strahlen emittierenden Platte oder vorheriges „Auslesen“ der Strahlen durch einen dicken Schirm beeinflußt praktisch die Weichheit der Strahlen nicht, auch spielt das Material, das die Strahlungsquelle bildet, hierbei keine Rolle. Es scheint, daß die Strahlung an der Seite der strahlenden Platte, wo die γ -Strahlen eintreten, bedeutend härter ist als an der, wo sie heraustreten. Läßt man β - und γ -Strahlen des Ra auf die Platte fallen, so ist die durch sie erzeugte weiche Strahlung durchdringungskräftiger als die von γ -Strahlen allein hervorgebrachte. Die Geschwindigkeit dieser Sekundärstrahlen ist annähernd gleich derjenigen der β -Strahlen des Ra. Allerdings kommen den heterogenen Strahlen verschiedene Geschwindigkeiten zu. Die Strahlen sind um so durchdringungs-

kräftiger, je weniger absorbierbar die sie erzeugenden γ -Strahlen sind. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 128—45. 10/3. [14/1.*] Cambridge. EMMANUEL Coll.)

BUGGE.

J. E. Purvis, *Die Strahlung verschiedener Spektrallinien des Neons, Heliums und Natriums in einem magnetischen Feld*. Der Vf. hat die im Magnetfeld auftretenden Zerlegungen verschiedener Linien des Neon-, Helium- u. Natriumspektrums mittels ROWLANDSchem Gitter gemessen. Er vergleicht seine Werte mit den früher von LOHMANN (Physikal. Ztschr. 7. 809; C. 1907. I. 1011) gefundenen. Wird zu den Messungen ein Stufengitter benutzt, so ist es schwer, die wirklichen Konstituenten einer geteilten Linie von denen der anstoßenden Bilder anderer Zugehörigkeit zu unterscheiden. Dieser Umstand mag für manche Abweichungen der Messungen LOHMANNs verantwortlich sein. — Es wurden ferner die Verschiebungen der geteilten Komponenten verschiedener Ne-Linien nach dem roten Ende des Spektrums gemessen. Die Verschiebungen sind für verschiedene Linien verschieden. Endlich werden die Intensitäten der normalen, nicht geteilten Linien des Ne bestimmt und mit den Resultaten von BALY u. LOHMANN verglichen; die Beobachtungen des Vfs. weichen merkbar von denen der beiden Forscher ab. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 45—52. 23/2. 1909. [23/11.* 1908.] St. Johns Coll.) BUGGE.

J. Thovert, *Spektrophotometrie im einfarbigen Feld*. Man erhält ein einfarbig erhelltes Gesichtsfeld, wenn man beim *Spektroskop* das auftretende Lichtbündel durch einen dem Kollimatorsplatt konjugierten Spalt abgrenzt. In dem so erhaltenen einfarbigen Feld lassen sich in zwei nebeneinander befindlichen Teilen die von zwei bestimmten Lichtquellen ausgehenden Beleuchtungen beobachten. Der Vf. beschreibt eine auf dieses Prinzip gegründete Vorrichtung für *spektrophotometrische Messungen* im einfarbigen Feld. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 625 bis 626. [8/3.*].)

BUGGE.

Hermann Schlesinger, *Die spezifischen Wärmen von Lösungen I*. Bei der thermodynamischen Behandlung chemischer Probleme wird es immer wichtiger, die spezifische Wärme der reagierenden Stoffe u. namentlich ihren Temperaturgang zu kennen. Für die Messung dieser Größen ist es am bequemsten, die Volumenänderung der Fl. als Maß der Temperaturänderung zu benutzen und der Fl. auf elektrischem Wege eine gemessene Energiemenge zuzuführen. Die Fl. befindet sich in einem dilatometerähnlichen Gefäß von 400—600 ccm Inhalt, durch dessen Wand eine Platinspirale geschmolzen ist; die Spirale ist erheblich dünner und kürzer als die von der Fl. benetzten Teile der Zuleitungsdrähte, so daß die Hauptmenge der Wärme in der Mitte des App. entwickelt wird, u. die unsichere Korrektur für die Teilnahme der Gefäßwände an der Erwärmung klein ist. In den oberen Teil des Glasgefäßes ist ein kleiner Becher zur Aufnahme des als Manometerflüssigkeit dienenden Quecksilbers angeschmolzen; in den Becher taucht das kalibrierte Capillarrohr. Die Volts werden direkt gemessen, die Ampèresekunden mit einem Knallgasvoltmeter bestimmt.

Der Vf. mißt die *spezifischen Wärmen* von verschiedenen *Schwefelsäurelösungen* und von *Pentan*; sämtliche Ausdehnungskoeffizienten sind bekannt, anderenfalls kann der App. zu ihrer Best. dienen. Die erstrebte Genauigkeit ist ca. 1%; sie ist bei besserer Temperaturkonstanz leicht zu übertreffen. Die Methode eignet sich auch für die Unters. guter Leiter; bei nicht zu großen Elektrizitätsmengen bleiben die durch die Elektrolyse gebildeten Gase im Platindraht gelöst. Die spezifische Wärme einer 1-n. H_2SO_4 -Lsg. (ca. 5%) ist bei 0° 1,000, bei 25° 0,894, bei 35° 0,845, bei 60° 0,954, die einer 85%ig. H_2SO_4 ändert sich zwischen 0 und 70° nur von 0,388—0,406 und die einer 65%ig. in demselben Temperaturintervall nur zwischen

0,467 u. 0,458 mit einem Minimum bei 55° (0,434). Pentan („Thermometerpentan“) wird bei 0° u. -78° untersucht. Die spezifische Wärme bei 0° ist 0,512, bei -78° 0,476. (Physikal. Ztschr. 10. 210—15. 15/3. [12/2.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

John E. Mackenzie, *Ein einfacher Vorlesungsversuch zur gleichzeitigen Demonstration von drei Oxydationsstufen*. Bringt man in eine flache Porzellanschale eine dünne Schicht Bleiperoxyd, PbO_2 , und erhitzt dieselbe auf einem Dreifuß mit einem Bunsenbrenner, so bedeckt sich nach einigen Minuten der heißeste Teil der Schale in der Mitte mit gelber Bleiglätte, PbO , der Teil, der sich unmittelbar über dem Dreifuß befindet, mit roter Mennige, Pb_2O_3 , während in dem kälteren, äußeren Teil der Schale das braune PbO_2 unverändert bleibt. (Chem.-News 99. 146. 26/3. Chem. Department Univ. of Edinburgh.)
BUSCH.

Anorganische Chemie.

N. Bohr, *Bestimmung der Oberflächenspannung des Wassers mittels der Methode der Erzeugung von Wellen im Strahl*. Der Vf. benutzt die von Lord RAYLEIGH vorgeschlagene Methode der Erzeugung von stehenden Wellen in Flüssigkeitsstrahlen, die gestattet, eine vollständig frisch gebildete Oberfläche zu untersuchen. Die Oberflächenspannung des Wassers wird zu 73,23 dynen/cm (bei 12°) gefunden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 146. 10/3. [21/1.] Kopenhagen.) BUGGE.

H. Ahrle, *Synthese und Formel der Caroschen Säure (Monosulfopersäure)*. Die Eigenschaften der „CAROSchen Säure“ stimmen für die Formel H_2SO_5 von V. BAEYER und VILLIGER, falls man eine solche als einbasisch ansieht, und für die einer zweibasischen Peranhydroschwefelsäure, $H_2S_2O_8$, nach ARMSTRONG und LOWRY. Die Formel einer Pertetrasulfosäure, $H_2S_4O_{14}$ oder $H_2O_2 \cdot 4SO_2$, kann kaum richtig sein. Der Vf. diskutiert diese aufgestellten Formeln und suchte zwischen den beiden ersten Formeln zu entscheiden durch Reindarst. der S. und durch kinetische Unterss. über die *Einw. des Wasserstoffperoxyds auf konz. Schwefelsäure*. Letztere zeigten, daß der CAROSchen Säure die Formel H_2SO_5 von V. BAEYER u. VILLIGER zukommt. Die Umsetzung erfolgt nach $H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O$. Durch das entstehende W. wird die S. zurückzers. Um B. und Ggw. von W. völlig auszuschließen, ließ der Vf. statt des Monohydrats Schwefelsäureanhydrid selbst auf wasserfreies Hydroperoxyd in äquivalenten Mengen einwirken. Es konnten wegen der großen Schwierigkeiten, die hauptsächlich in der genauen Dosierung der Komponenten lagen, nur kleine Mengen SO_2 und H_2O_2 angewendet und Lsgg. von sehr hoher Konzentration an Monosulfopersäure erhalten werden, die noch teilweise mit den Ausgangsstoffen vermischt waren. In einem Falle gelang es, die S. in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten, deren F. weit unter 0° lag. Aus der Analyse der mit wenig H_2O_2 verunreinigten 92%ig. Lsg. ergab sich, ebenso wie aus den kinetischen Unterss., für die Zus. der CAROSchen S. die Formel H_2SO_5 . An den hochkonz. Lsgg. der S. hat der Vf. einige bemerkenswerte Eigenschaften des Stoffes beobachtet.

Experimenteller Teil. *Darst. von 100%ig. Wasserstoffperoxyd*. Es werden aus verdünnteren Lsgg. (30%ig. Perhydrol, 185 ccm) durch Dest. im Vakuum (25 mm) hochkonz. Präparate erhalten (65 ccm) und aus diesen durch Abkühlung auf niedrige Temp. Krystalle von H_2O_2 ausgeschieden und von der umgebenden Mutterlauge getrennt. Wird ein Tropfen eines hochkonz. Kolbenrückstandes auf Filtrierpapier gebracht, so diffundiert das W. rascher nach außen, in der Mitte ist die Cellulose um so stärker angegriffen und aufgequollen, je höher die Konzentration

war. Gibt man auf diese Stelle einen Tropfen FeCl_3 -Lsg., so entsteht eine dunkelgelbe bis braune Färbung, und es tritt unter Aufzischen plötzlich Entflammung ein. Aus der hierzu nötigen Zeit und dem Aussehen der betropften Stelle vor und nach Zugabe des FeCl_3 ist es möglich, die Konzentration auf 2–3% abzuschätzen. Bei 100%ig. H_2O_2 verquillt das Papier zu einer fast durchsichtigen M., die mit FeCl_3 beinahe momentan reagiert; Lsgg. von weniger als etwa 75% geben auch dunkelgelbe Färbung, die meist innerhalb einer Minute in den hellgelben Farbenton des FeCl_3 umschlägt. — Die Zus. des eutektischen Gemisches ergab sich aus Gefrierpunktsbest. annähernd zu 64% H_2O_2 und 36% H_2O . — *Apparat nach W. Staedel zur Verarbeitung größerer Mengen H_2O_2 auf 100%iges.* (Vgl. Fig. 42.) Ein Luft-



Fig. 42.

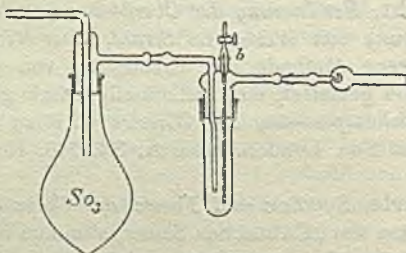


Fig. 43.

mantel k umgibt Krystallisationsgefäß S , das durch Glasspirale und Hahn mit bei d luftdicht angeschliffenen Vorlagen verbunden werden kann. In S ist durch Glasschliff a ein ca. 3 cm weites Glasrohr eingesetzt, das mit Kältemitteln, meist Würfeln aus fester CO_2 und Ä., beschickt wird. Die unterkühlten Lsgg. werden mittels eines durch Tubus b eingeführten Kryställchens von H_2O_2 geimpft. Dann wird der Tubus durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen. Ist Krystallisation erfolgt, so öffnet man den Hahn, saugt von der Krystallmasse die Mutterlauge in die Vorlagen ab, schließt den Hahn wieder, läßt nach Entfernen der Kältemischung die Krystalle schm., wiederholt diese Operation mehrmals und läßt durch das in Tubus c eingeschliffene Chlorcalciumrohr trockene Luft in den App. nachströmen. — Über den App. zum Abschleudern der Mutterlauge vgl. das Original.

Einwirkung von H_2O_2 auf konzentrierte H_2SO_4 . Die Rk. ist in hohem Maße von der Konzentration der H_2SO_4 abhängig und verläuft beim Zusammenbringen der 100%igen Stoffe fast momentan. Die Gleichgewichtskonstante ergab sich zu $K = 0,315$, Gleichgewicht tritt ein, wenn etwa $\frac{1}{3}$ der in maximo möglichen Menge Monosulfopersäure gebildet ist. — Bildung der Monosulfopersäure aus SO_2 und wasserfreiem H_2O_2 . In Analogie zur Bezeichnung Hydratbildung für die Addition von H_2O bezeichnet der Vf. die Anlagerung von H_2O_2 als eine *Perhydratbildung*, die Monosulfopersäure ist das erste *Perhydrat des Schwefelsäureanhydrids*, $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. — Die Vers., bei denen die Komponenten allmählich bei so tiefer Temp. aufeinander wirken mußten, daß frei werdende Wärme keine Zers. des H_2O_2 oder schon gebildeter CARO'scher S. veranlaßte, wurden zuerst mit Pentan ausgeführt, das aber weder H_2O_2 , noch SO_2 löste und vom Gemisch schon in Ätherkohlenensäure unter Gelbfärbung zers. wurde. *Flüssiges Stickoxydul* (Apparat zu

seiner Verflüssigung (vgl. im Original) hatte nur als Kältemittel Wert, da es weder SO_3 , noch H_2O_2 löste. Die Einw. der beiden Körper aufeinander erfolgt deutlich oberhalb -10° bis zum F. des H_2O_2 , und liefert eine Fl., die in Ätherkohlenensäure zähfl. wird und in fl. Luft zu einer durchscheinenden M. erstarrt. Solange noch H_2O_2 in der Fl. enthalten ist, wird sie bei langsamem Auftauen in der Nähe von -5° plötzlich von Krystallen durchsetzt; es ist dann von neuem SO_3 einzuführen. — Schließlich wandte der Vf. den App. (Fig. 43) ohne N_2O an, mit welchem es gelingt, je nach dem vorhandenen Überschuß des einen der beiden Stoffe (geprüft durch Eintauchen in fl. Luft und Auftauen der gefrorenen M.) abwechselnd H_2O_2 , oder SO_3 dem Reaktionsgemisch zuzufügen. Durch Pipette *b* kann H_2O_2 hinzugefügt werden. — Die Analyse der erhaltenen Lsgg. gab Gehalte von 80,9, 88,1 und 92,3% Monosulfopersäure an, wahrscheinlich sind die Lsgg. noch konzentrierter. Die bei einem Vers. erhaltenen wahrscheinlich hexagonalen oder rhombischen Krystalle zeigten weder den Habitus der Krystalle von H_2O_2 , noch von SO_3 oder Pyroschwefelsäure und schmolzen weit unter 0° . — Weitere Versuche führte der Vf. in Kugelhörchen aus; er brachte auf abgewogene Mengen SO_3 die berechnete Menge von absolutem wasserfreiem H_2O_2 in Rk. und erhielt hierbei einen Höchstgehalt von 80, bezw. 85% CAROScher Säure.

Die Monosulfopersäure ist bei gewöhnlicher Temp. eine ziemlich leicht bewegliche Fl., die begierig W. aus der Luft anzieht und nicht lange haltbar ist. Oberhalb 0° tritt starker Ozongeruch auf, bei Körperwärme erfolgt rascher Zerfall unter Gasentw. Blankes und fein verteiltes Pt, gepulverter Braunstein, fein verteiltes Ag verursachen explosionsartige Zers. Bleistaub, Zinkstaub, Mg-Pulver und Holzkohle sind ohne lebhaftes Einw. Durch Eisenstaub wird sie ebenso wenig zers. wie H_2O_2 . Fügt man etwas Braunstein zu, so beginnt eine lebhaftes Rk., ein Teil des Fe wird zu Ferrisulfat oxydiert. Wolle und Cellulose werden fast momentan unter zischendem Geräusch verkohlt. Ein Tropfen wirkt auf Baumwolle zunächst nicht ein; nach einigen Sekunden tritt plötzlich unter Entw. eines fahlgelben Lichtes Feuererscheinung auf und die Baumwolle entflammt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 129—64. 21/2. Chem. Inst. der Techn. Hochschule Darmstadt von W. STAEDEL.) BLOCH.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Die Atomvolumina des Phosphors*. Teil II. *Phosphor und Brom*. Die Unters. über das Atomvolumen des Phosphors in seinen Verbb. (vgl. Teil I: Journ. Chem. Soc. London 91. 1711; C. 1908. I. 101) wird beim *Phosphorpentabromid* fortgesetzt. Bei der dilatometrischen Best. des Mol.-Vol. von PBr_5 wurde dieses bei 85° zu 151,9 gefunden; bis 100° dehnt es sich dann nach $V_t = V_{85} (1 + 0,0019 t)$ aus, während für das Intervall $100—165^\circ$ die Gleichung $V_t = V_{100} (1 + 0,0012 t)$ gilt. Um nun die Mol.-Vol. des PBr_5 mit denen anderer P-Verbb. vergleichen zu können, war die Kenntnis von Kp. notwendig, der aber direkt nicht bestimmbar ist. Er wurde daher durch Extrapolation aus einer Reihe von Dampfdrucken, die unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln mittels eines Luftmanometers bestimmt wurden, zu $\text{Kp}_{765}, 106^\circ \pm 2^\circ$ abgeleitet. Wenngleich nun eine Vergleichung verschiedener Fl. bei den Temp. desselben Dampfdruckes streng genommen nur bei gleichen kritischen Drucken zulässig ist, so zeigt doch die Erfahrung, daß man innerhalb weiter Grenzen hiervon absehen kann. In der folgenden Tabelle findet man unter I. das Mol.-Vol.

	PCl_5	PBr_5	PCl_5	PBr_5	POCl_3	POCl_2Br
I.	93,34	108,8	128,9	157,3	101,3	107,4
II.	88,68	100,8	134,2	154,4	102,8	106,8
III.	25,1	28,4	15,1	23,3	18,9	21,0

der Verb. bei 760 mm Druck ihres Dampfes, unter II. die Summe der At.-Vol. der

Elemente und unter III. das At.-Vol. des P in diesen Verb., berechnet unter der Voraussetzung, daß die anderen Elemente mit ihrem At.-Vol. in der Verb. vorhanden sind. Dieses berechnete At.-Vol. des P ist demnach in den Br-Verb. größer als in den Cl-Verb. und in den Verb. des fünfwertigen P kleiner als in denen des dreiwertigen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 214—15. 30/10. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 445—49. März. Edinburgh. HERIOT-WATT College.) FRANZ.

C. von Girssewald und A. Wolokitin, *Zur Kenntnis der Kaliumperborate*. Bei den Perboraten der Formel $2\text{KBO}_3 \cdot \text{KBO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder wahrscheinlicher $3\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ von CHRISTENSEN (Danske Vidensk. Selsk. Verb. 1904. Nr. 6) u. dem Kaliumdiperborat $\text{KB}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von BRUHAT und DUBOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 506; C. 1905. I. 853) dürfte es sich kaum um einheitliche Verb., sondern um Gemische verschiedener Salze handeln. Schon geringe Konzentrationsunterschiede, vor allem Menge und Konzentration des H_2O_2 , sind von großem Einfluß auf die Zus. der Kaliumperborate. Die Vf. gelangten zu zwei Salzen, $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Andere ebenfalls erhaltene Salze scheinen Gemische dieser Körper oder Gemenge mit Kaliummetaboraten zu sein. — Zur Darst. des Salzes $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden 124 g pulverisierte Borsäure und 134 g aus A. kristallisiertes KOH in 100 ccm W. gelöst, die Lsg. abgekühlt, filtriert, 100 ccm davon zu 1020 ccm 3%ig. H_2O_2 in der Kälte zugefügt, nach einigen Stunden filtriert, mit 900 ccm Methylalkohol gefällt, nach 12 Stdn. filtriert, zweimal mit eiskaltem W. nachgewaschen und getrocknet. Es ist ein mkr., feinkristallinisches Pulver und entspricht in seinen Eigenschaften dem Na-Salz; 100 g W. lösen bei 0° 1,25 g, bei 15° 2,5 g; ist leichter l. in h. W. unter teilweiser Zers.; die Lsg. verhält sich wie freie Borsäure, freies KOH und H_2O_2 , woraus sich die schlechte Haltbarkeit der wss. Lsg. erklärt, u. verliert rasch O; auf 50° erwärmt, ist schon nach 1 Stde. kein O mehr nachzuweisen; wird aber das Alkali durch Mineralsäuren abgestumpft, so bleibt der O-Gehalt unverändert. Das trockene Salz ist an der Luft beständig, beim Erwärmen entweicht O. Bei langsamer Steigerung der Temp. ist dieser quantitativ auszutreiben u. aufzufangen. Bei raschem Erhitzen zers. es sich plötzlich bei 150—160° unter schwacher Verpuffung und B. von Metaborat. Es ist unl. in A. oder Ä. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 tritt Ozon auf. — Das Salz $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ bildet sich beim Stehen einer Mischung von 32,21 g (wie oben angegeben dargestelltem) KBO_3 in 75%ig. wss. Lsg. u. 50 g 30%ig. H_2O_2 am kühlen Ort als weißes, feines, lockeres Pulver, das an der Luft beständig ist, bei schnellem Erhitzen bei 150—160° verpufft, bei vorsichtigem Erwärmen quantitativ O abgibt und in seinen sonstigen Eigenschaften analog der anderen Verb. ist. 100 Tle. W. lösen bei 15° 0,70 g. Bei allmählichem Ansteigen der Temp. bildet sich H_2O_2 , das sich im Kondenswasser nachweisen läßt. Daher liegt keine höhere Oxydationsstufe der Borsäure vor, wie CHRISTENSEN annimmt, sondern der höhere O-Gehalt ist einem *Krystallwasserstoffperoxyd* zuzuschreiben. Der Körper gibt an Ä. kein H_2O_2 ab.

Bezüglich der antiseptischen Eigenschaften sei erwähnt, daß $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ nach 15, resp. 10 Min. bei Colibacillenkulturen Entwicklungshemmung oder Abtötung hervorriefen, während Borsäure und Kaliumchlorat innerhalb dieser Zeit nicht nennenswert wirkten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 865—69. 20/3. [1/3.] Techn.-chem. Inst. d. techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Camille Matignon, *Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Phasen in dem System $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Schmelzen des Schnees*. Die bisherigen Bestst. des eutektischen Punktes im System $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ zeigen nicht genügende Übereinstimmung. Vf. wiederholt deshalb dieselben. Er findet folgende Werte:

Gefrierpunkt	Konzentration an NaCl	Gefrierpunkt	Konzentration an NaCl
-6,6°	11%	-12,7°	20%
-9,25°	15%	-16 $\frac{2}{3}$ °	25%

Mit Hilfe der bekannten Werte für verd. Lsgg. und für die Löslichkeiten von NaCl, 2H₂O bei bestimmten Temp. (Messungen von DE COPPET) konstruiert er die Gleichgewichtskurve für die fl. Phase gegenüber den drei festen Phasen: Eis, Hydrat des Salzes, wasserfreies Salz. Diese Kurve kann man benutzen, um die Schmelzpunktserniedrigung des Schnees durch Salzzusatz abzuleiten. Unterhalb -21,3° existiert keine stabile fl. Mischung von W. und NaCl. Mit CaCl₂ kann man den F. von Schnee auf -55° erniedrigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 550-53. [1/3.*]) LÖB.

Prafulla Chandra Rây, *Die Zersetzung und Sublimation des Ammoniumnitrits*. Erhitzt man eine wss. Lsg. von Ammoniumnitrit, die man aus AgNO₃ oder Ba(NO₃)₂ und NH₄Cl, bezw. (NH₄)₂SO₄ so darstellt, daß das Schwermetallsalz in einem geringen Überschuß angewendet wird, im Vakuum auf 37-40°, so wird nur ein kleiner Teil des Salzes in N₂ u. H₂O zers., während die Hauptmenge auskristallisiert. Bei langsam auf 70° gesteigerter Temp., zerfällt ein weiterer Anteil des Salzes nach: NH₄·NO₂ = 2H₂O + N₂; der größere Teil dagegen sublimiert unzers. Das Sublimat kann mit freier Flamme weiter getrieben werden; bei der hierbei eintretenden teilweisen Zers. entsteht auch *Stickoxyd* als gasförmiges Zersetzungsprod. neben N₂. Die dem festen Salz wiederholt zugeschriebene Explosivität kann nicht bestätigt werden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 345-49. März. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Norman Campbell, *Die Radioaktivität des Rubidiums*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 15-21; C. 1907. II. 1047 und S. 984.) Wie früher von K-Salzen wurde jetzt die Aktivität von Rubidiumsulfat in verschieden dicken Schichten bestimmt. Die Resultate werden in einer Tabelle wiedergegeben. Sie machen es wahrscheinlich, daß die vom Rb ausgehenden Strahlen weniger homogen sind als die entsprechenden Strahlen des K. Für Rubidiummetall ist (siehe S. 984) $\alpha = 14,47 \pm 0,365$, $\frac{\lambda}{\rho} = 53,2 \pm 2,1$, für Kaliummetall $\alpha = 2,003 \pm 0,0376$, $\frac{\lambda}{\rho} = 8,23 \pm 0,1$. Während also für unendlich dicke Schichten von gleichem Metallgehalt die Aktivität des K etwas größer ist als die des Rb, ist die spezifische Aktivität des ersteren Metalles mindestens 14-mal so gering als die des letzteren, d. h. die Durchdringungsfähigkeit der Rb-Strahlen ist erheblich kleiner als die der K-Strahlen. Das letztere geht schon daraus hervor, daß durch starkes Papier die Hälfte der Rb-Strahlen und nur 5% der K-Strahlen absorbiert werden. Es kann sich also nicht um ein den beiden Elementen gemeinsames aktives Prinzip handeln. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 11-12. 23/2. 1909. [9/11.* 1908.] Trinity Coll.) BUGGE.

Josef Štěp, *Über die Radioaktivität der in der K. K. Uranfarbenfabrik zu St. Joachimsthal erzeugten Roh-, Zwischen- und Endprodukte*. Der Vf. hat nach den bekannten Methoden sämtliche Roh-, Zwischen- und Endprodukte, sowie die Laugen und Waschwässer der K. K. Uranfabrik St. Joachimsthal auf Radioaktivität geprüft, um zu erfahren, ob beim Rösten des Uranpecherses oder bei der Uranfarbenerzeugung Verluste an radioaktiver Substanz zu konstatieren sind. Es zeigte sich, daß das Uranerz durch den Röstprozeß an Radioaktivität nichts einbüßt, und daß auch bei der Farbendarst. keine radioaktiven Stoffe verloren gehen. — Die

Sodaniederschläge enthalten von den radioaktiven Stoffen, wie die Bestst. der Abklingskurven ergeben, *Radium* und *Aktinium*, während Thor nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Das Ra gelangt auf mechanischem Wege in die Sodaniederschläge; beim Abhebern der Erzlaugen wird mitunter etwas von den Ra-haltigen Rückständen mitgerissen und später durch den Sodaniederschlag mitgefällt. (Österr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 57. 155—58. 13/3. 173—76. 20/3.)
BUGGE.

G. Poma, *Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cuprichlorid in salzsaurer Lösung*. Während 4-n. Salzsäure ein Leitvermögen von 0,821 hat, geht der Wert durch Zusatz einer halben Grammmolekel *Kupferchlorid* auf 0,659 herab, weil weitgehende Komplexbildung eintritt. Auch zwischen CuCl u. CuCl_2 tritt Komplexbildung ein. Das Cuprochlorid muß einen ausgeprägteren elektronegativen Charakter haben als das Cuprichlorid u. diesem gegenüber als saures Chloroanhydrid fungieren. Um das komplizierte Gleichgewicht zu erforschen, bestimmt der Vf. bei 25° die *Löslichkeit des Cuprochlorids* in Lsgg., die bekannte Mengen HCl u. CuCl_2 enthalten. Ferner wird die Löslichkeit in Salzsäure von der gleichen Normalität bestimmt und die Differenz der Ggw. des CuCl_2 zugeschrieben. In 1- und 2-n. HCl steigt das Verhältnis zwischen dem vom CuCl_2 gel. CuCl u. dem lösenden CuCl_2 mit steigendem CuCl_2 -Gehalt deutlich an; in 4-n. HCl bleibt es fast konstant 0,4. Auch in salzsäurefreien Lsgg. von CuCl in Methylalkohol ist das Verhältnis 0,4. Es bilden sich also tatsächlich ein oder mehrere komplexe *Cupro-Cupri-Chlorosalze*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 133—38. 7/2.* Breslau-Parma.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Gutbier, *Zur Kenntnis des Rutheniums*. Vf. hat gemeinschaftlich mit H. Zwickler u. F. Falco ein Verf. zur *Darst. von Rutheniumtetroxyd* ausgearbeitet, das in möglichst kurzer Zeit u. unter möglichster Vermeidung von Substanzverlust zum Ziel führt. Ausgangsprod. war chemisch reines, pulverförmiges Ruthenium von HERAEUS. Bei der Oxydation von Ruthenium mit Na_2O_2 im Nickeltiegel wird eine erhebliche Menge Ni gelöst; ferner macht sich der Überschuß von Na_2O_2 dadurch störend bemerkbar, daß sich durch die große Wärmeentw. beim Lösen der Schmelze in W. trotz Eiskühlung ein beträchtlicher Teil des Ruthenats wieder zers. — Man schm. in einer flachen Silberschale 33 g reines KOH, 1. in der Schmelze ca. 1 g KNO_3 u. trägt in die Fl. abwechselnd feinst pulverisiertes Ruthenium und KNO_3 ein, im ganzen 4 g Ru und 4 g KNO_3 . Das Metall wird mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen. Die Oxydation des Ruthenats zum Tetroxyd erfolgt durch Einleiten eines kräftigen Chlorstroms in die kurz vorher in k. W. gel., in einer tubulierten Retorte befindliche Schmelze; das Tetroxyd destilliert unter selbsttätiger Erhitzung des Reaktionsgemisches ab und wird zum größten Teil in einem mit Eiskochsalz gekühlten, doppelt tubulierten Rundkolben aufgefangen. Die Einzelheiten der Apparatur sind im Original einzusehen.

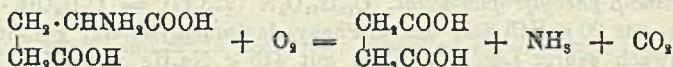
Das Tetroxyd vom F. 22,5° wird durch Sublimation im Vakuum krystallinisch erhalten. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temp. ständig, so daß es nicht analysiert werden kann. Beim Arbeiten mit RuO_4 treten wiederholt heftige Explosionen ein; sein Dampf hat einen charakteristischen, an konz. Ozon erinnernden Geruch und wirkt auf manche Personen stark giftig. — RuO_4 liefert mit 20%ig. *HCl Ruthenichlorid*: $\text{RuO}_4 + 8\text{HCl} = \text{RuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}$. Letzteres ist in verd. Lag. wenig haltbar, purpurrot l. in verd. wss. oder alkoh. HCl ; trocken bildet es eine fast schwarze, blättrig-krystallin., an der Luft zerfließende M. — Die Darst. von Ruthenibromid erfolgt am besten aus alkalifreiem Ruthenihydroxyd und HBr . (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 487—93. 12/3. [1/2.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Organische Chemie.

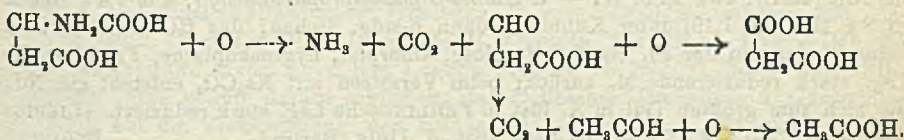
E. de Stoecklin, *Über die Oxydation der Alkohole durch die gleichzeitige Wirkung von Eisentannat und Wasserstoffperoxyd*. Im Verfolg seiner Unterss. (S. 499) hat Vf. gefunden, daß *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butylalkohol* durch Eisentannat und H_2O_2 in die Aldehyde verwandelt werden. Isopropyl- und Isobutylalkohol widerstehen dem Reagens. Polyalkohole, wie *Glykol, Glycerin, Sorbit*, werden angegriffen. Unter den Oxydationsvorgängen hat Vf. die Umwandlung von A. in Aldehyd, dessen teilweise Oxydation zu Essigsäure und Absorption durch das Tannat nachweisen können. Unter dem Einfluß eines Überschusses an H_2O_2 scheint ein Peroxyd des Aldehyds zu entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 424—26. [15/2.*])

LÖB.

H. D. Dakin, *Die Oxydation von Glutaminsäure und Asparaginsäure durch Wasserstoffperoxyd*. (Vgl. Journ. of Biol. Ch. 4. 77—89. 91—100; C. 1908. I. 1160 bis 1161.) *Glutaminsäure* geht unter Freiwerden von CO_2 und NH_3 in Bernsteinsäure im Sinne der Gleichung:



über. Als Zwischenprod. entsteht wahrscheinlich *Aldehydbuttersäure*, $COH \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH$. Die Oxydation der *Asparaginsäure* verläuft im Sinne der nachstehenden Gleichung:



Als Zwischenprod. entsteht der Aldehyd der Malonsäure, der leicht in Acetaldehyd und CO_2 zerfällt. Malonsäure wurde in geringen Mengen isoliert, die jedoch durch weitere Oxydation der Aldehydsäure entstanden sein dürfte. Auch kleine Mengen Ameisen- und Essigsäure wurden isoliert.

Experimenteller Teil. $\frac{1}{10}$ g-Mol. Glutaminsäure, mit NH_3 neutralisiert, werden mit 0,3 g-Mol. H_2O_2 , 2,5%ig. auf 70° erwärmt, nach 1 Stde. destilliert, mit H_3PO_4 angesäuert und mit Ä. extrahiert. Nach Verdampfen des Ä. hinterblieb die Bernsteinsäure, die aus W. umkrystallisiert, den F. $180-181^\circ$ hatte. Ausbeute 47%. $\frac{1}{10}$ g-Mol. asparaginsaures Na wurde unter Zusatz eines Krystalls Eisensulfat als Katalysator mit H_2O_2 behandelt. Unter Erwärmen trat heftige Rk. ein unter CO_2 -Entw. Nach dem Ansäuern wurde die Fl. destilliert. Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure wurden in dem Destillat nachgewiesen. Bei der Extraktion des Destillationsrückstandes wurde Malonsäure erhalten, F. $131-132^\circ$. (Journ. of Biol. Chem. 5. 409—11. Febr. 1909. [21/12. 1908.] New-York. Lab. C. A. HERTER.) BRAHM.

Emil Fischer und Tokuhei Kametaka, *Reduktion des d-Alaninesters und des dl-Phenylalaninesters*. Wie den Aminoacetaldehyd aus Glykokollester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1019; C. 1908. I. 1631; vgl. auch NEUBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 956; C. 1908. I. 1680) stellten die Vff. nun die dem d-Alanin und dem inaktiven Phenylalanin entsprechenden, bisher unbekanntenen Aminoacetale dar. Beide sind unzers. destillierende Fil., die in ihrem Verhalten dem gewöhnlichen

Aminoacetal entsprechen. Sie werden durch starke, k. HCl in die Hydrochloride von Prodd. verwandelt, die ganz das Verhalten der *Aminoaldehyde* zeigen.

d- α -Aminopropionacetal, $C_7H_{17}O_3N$ (Mol.-Gew. 147,14) = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OC_2H_5)_2$; aus 17,5 g d-Alaninäthylester in 10%ig., wss. Lsg. mit 30 ccm 5-n. HCl und 260 g Na_2Hg von 2,5%; farblose Fl.; Kp. 165–166°; Kp.₁₁ 55–56°; D. 0,902; $n_D = 1,41955$; Mol.-Refr. 41,20; ll. in W. und A.; dreht recht schwach links, stärker in salzsaurer Lsg.; $[\alpha]_D^{19}$ (0,1850 g freies Aminoacetal, gel. in 1,4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl und 0,4 ccm W.) = $-14,7^\circ$; es findet dabei vielleicht teilweise Racemisierung statt, die bei höherer Temp. recht leicht erfolgt. — Pikrat, $C_{13}H_{20}O_9N_4$ (376,19); gelbe Prismen (aus h. Bzl.), schm. bei 86° (korr.) vollständig; ll. in W. u. A., wl. in k. Bzl. u. PAe. — Neutrales Oxalat, $C_{18}H_{26}O_8N_2$ (384,3); farblose Blättchen (aus Ä.), schm. gegen 176° (korr.) unter Gasentw., ll. in W. und A. — Carbinat (?); aus dem Acetal, gel. in PAe., beim Einleiten von CO_2 unter Kühlung; feine Nadeln. — *d*- α -Aminopropionaldehyd; aus 0,8 ccm *d*- α -Aminopropionacetal mit 0,25 ccm W. und 4,2 g HCl (D. 1,19) unter starker Kühlung, dann 5-stdg. Stehen bei Zimmertemp. Die Fl. reduziert stark FEHLINGSche Lsg., beim Verdunsten bleibt ein fast farbloser Sirup zurück, wahrscheinlich der salzsaure α -Aminopropionaldehyd.

dl- α -Amino- β -phenylpropionacetal, $C_{13}H_{21}O_3N$ (223,17) = $C_6H_5CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OC_2H_5)_2$; aus 20 g HCl-Salz des dl-Phenylalaninmethylesters, gel. in 200 ccm W., in schwach saurer Lsg. (5-n. HCl) mit 415 g Na_2Hg von 2,5%; farbloses, schwach basisch riechendes Öl; Kp.₁₁ 153,5°; Kp._{0,35} 103–105° (korr.); Kp._{0,1} 95–98°; D.²⁰ 0,995; $n_D = 1,49383$; Mol.-Refr. 65,24. — Pikrat, $C_{19}H_{21}O_9N_4$ (452,22); mkr. gelbe, schief abgeschnittene Prismen oder Platten (aus Bzl. oder h. W.), F. 106 bis 107° (korr.); zwl. in h. W. — α -Amino- β -phenylpropionaldehyd; aus 1,4 g Acetal in 8 g HCl (D. 1,19) unter Kühlung; dann 6-stdg. Stehen; das HCl-Salz (?) bleibt beim Eindunsten der Fl. als fast farblose, amorphe, hygroskopische, FEHLINGSche Lsg. stark reduzierende M. zurück; beim Versetzen mit Na_2CO_3 entsteht ein Nd., der sich zum größten Teil in Ä. löst u. FEHLINGSche Lsg. stark reduziert. (LIEBIGS Ann. 365. 7–12. 25/2. [24/1.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Emil Fischer und Erich Flatau, *Verwandlung der aktiven α -Brompropionsäure in aktive Methylbernsteinsäure*. Den sterischen Zusammenhang zwischen aktiven Substanzen verschiedener Klassen wird man wohl nur durch direkten Aufbau mittels Substitution am asymmetrischen C-Atom feststellen können. Es ist nötig, Rkk. aufzufinden, welche diesen Zweck erfüllen. Die Vff. beweisen an einem Beispiel die Brauchbarkeit der bekannten Synthesen mittels Malonester oder seiner Verwandten für solche Fälle. Sie synthetisierten aktive Methylbernsteinsäure aus dem aus aktivem Alanin leicht darstellbaren Brompropionsäureester. Die Synthese erfolgte hauptsächlich nach BONE und SPANKLING (Journ. Chem. Soc. London 75. 839; C. 99. II. 610), dagegen wurde die Verseifung des Esters zur Methylbernsteinsäure nicht durch Kochen mit starker HCl vorgenommen, weil hierbei völlige Racemisierung eintritt, sondern durch Schütteln mit rauchender HCl bei gewöhnlicher Temp. Die über das Ba-Salz erhaltene aktive β -Methyläthyltricarbonsäure dreht ziemlich stark nach links und verwandelt sich beim Erhitzen der wss. Lsg. in linksdrehende Methylbernsteinsäure. Diese ist zum Teil racemisiert, so daß man von verschiedenen Krystallisationen verschiedene optische Werte erhält, die sich jedoch dem von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1254; C. 96. I. 1264) für die rechtsdrehende Form gefundenen Werte $[\alpha]_D = +9,9^\circ$ nähern. — Aus der Verwandlung der l- α -Brompropionsäure in die l-Methylbernsteinsäure darf man noch nicht den Schluß ziehen, daß beide die gleiche Konfiguration haben, da die Ver-

änderung am asymmetrischen C-Atom mit einer WALDENschen Umkehrung verknüpft sein kann.

Experimenteller Teil. *l*- α -Brompropionsäureäthylester; aus *l*-Brompropionsäure, absol. A. und konz. H_2SO_4 ; farbloses Öl, Kp_{12-15} 54–55°; $\alpha = 36-39^\circ$. — Aktiver Cyanmethylbernststeinsäureäthylester; aus 3,9 g Na, gel. in 48 g trockenem A., mit 19,4 g Cyanessigeste; man kühlt mit Eiswasser, fügt portionenweise in $\frac{1}{2}$ Stde. 26 g *l*-Brompropionsäureester zu u. schüttelt 1–2 Tage, bis kein *l*-Brompropionsäureester mehr nachweisbar ist; gelbbraunes Öl, Kp_{10} 119–153°; gibt beim Schütteln mit bei 0° gesättigter HCl bis zur vollständigen Lsg. *linksdrehende* β -Methyläthyltricarbonsäure, $C_6H_8O_6$ (Mol.-Gew. 176,06) = $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$; Krystalle (aus Ä. + Bzl.), $[\alpha]_D^{20}$ (0,1392 g gelöst in W. zu 1,4062 g) = $-33,8^\circ$ ($\pm 0,3^\circ$); $[\alpha]_D^{23}$ (0,0718 g gelöst in $\frac{1}{4}$ -n. NaOH zu 1,4854 g) = $-57,8^\circ$; verliert beim Schmelzen (gegen 150°) rasch CO_2 unter sehr starker Racemisierung. Die Lsg. in der vierfachen Menge W. geht bei 4-stünd. Erhitzen im Wasserbad unter Rückfluß über in *linksdrehende* Methylbernststeinsäure, $C_6H_8O_4$ (132,06); Krystalle (aus Ä. und Bzl.), schmilzt inkonstant gegen 102°; $[\alpha]_D^{19}$ (0,1652 g gelöst in W. zu 1,652 g) = $-5,3^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$ (0,1604 g gelöst in W. zu 1,5978 g) = $-7,9^\circ$. (LIEBIGS Ann. 365. 13–20. 25/2. [24/1.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

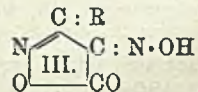
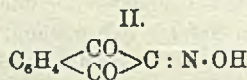
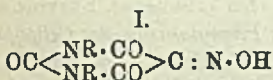
Emil Fischer und Géza Zemplén, *Verhalten der Cellobiose und ihres Osos gegen einige Enzyme*. Cellobiose (vgl. SKRAUP, KÖNIG, Monatshefte f. Chemie 22. 1011; C. 1902. I. 183) wird von *Emulsin* leicht gespalten, dagegen ist der Auszug von trockener Hefe ohne sichtbare Wirkung, wie man nach der Unfähigkeit, mit Hefe zu gären, erwarten durfte. Sie verhält sich also gegen die beiden Enzyme wie die *Gentiobiose* (BOURQUELOT, HÉRISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 290. 399; C. 1902. II. 694. 889) u. *Isomaltose* (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3024; ARMSTRONG, Proc. Royal Soc. London Serie B. 76. 592; C. 96. I. 153; 1905. II. 1806). Man könnte daraus schließen, daß Cellobiose, Isomaltose u. Gentiobiose in bezug auf die Verkuppelung der beiden Glucoseresete von der gleichen Konfiguration sind, während die Maltose sich in dieser Beziehung von ihnen unterscheidet. Nimmt man an, daß *Emulsin* ein spezifisches Reagens auf die β -Konfiguration ist, so dürfte man obige 3 Disaccharide als β -Glucosidoglucosen bezeichnen. Voraussetzung dabei ist, daß dasselbe Enzym sowohl die Alkoholglucoside, wie die Glucosidoglucosen hydrolysiert. Die Vf. weisen auf die Fehler in den Schlußfolgerungen hin, welche die Anwendung der noch nicht rein erhaltenen Enzyme als spezifischen Reagenzien im Gefolge haben kann. — Das *Phenyllosazon der Cellobiose* läßt sich leicht nach E. FISCHER u. ARMSTRONG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3141; C. 1902. II. 1175) in das *Cellobioson* verwandeln. Die Krystallisation desselben ist zwar nicht gelungen, doch ließ sich feststellen, daß es sich gegen *Emulsin* ebenso verhält, wie das Disaccharid selbst. Gegenüber den Enzymen von *Aspergillus niger* und gegenüber dem was. Auszug von Kefirkörnern gibt Cellobiose ein negatives Resultat. — Über den experimentellen Teil vgl. das Original. (LIEBIGS Ann. 365. 1–6. 25/2. [24/1.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Alonzo Englebert Taylor, *Die Inversion von Rohrzucker und Maltose durch Fermente*. Unter Benutzung von *Takadiastase* u. einem sehr wirksamen Invertasepräparat aus Hefe konnte Vf. die Verss. HUDSONS (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1160. 1564; C. 1908. II. 770. 1125) bestätigen, daß die *Inversion des Rohrzuckers und der Maltose* der unimolekularen Reaktionsformel folgt. (Journ. of Biol. Chem. 5. 405–7. Febr. 1909. [12/12. 1908.] California. Univ. Hearst Patholog. Lab.)

A. Hantzsch, *Über Pantochromie und Chromoisomerie von Violuraten und verwandten Oximinoketonsalzen*. (Vgl. die drei folgenden Referate.) Anschließend an die Beobachtung, daß die B. farbiger Salze aus farblosen SS. auf das Vorhandensein von Pseudosäuren hinweist, hat Vf. sehr zahlreiche Einzelunters. angestellt, deren wesentlichste Resultate er in vorliegender Arbeit erörtert. — Da die Farbe eines Salzes durch die Farbe des Anions wie auch durch die des Kations bedingt sein kann, so untersuchte man zunächst nur Salze von solchen Metallen oder Komplexen, welche farblose Ionen und mit starken einbasischen Sauerstoffsäuren auch farblose Salze bilden. Als geeignet erwiesen sich die farblosen Metalle Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, (Hg), Pb, Ag, Tl; ferner von komplexen Ionen NH_4 und die ganze Reihe der aliphatischen und alicyclischen Derivate, also namentlich Alkylamine, sowie Piperidin- und Pyridinbasen. Nach neueren quantitativen optischen Unters. sind die wichtigsten dieser Kationen als praktisch farblos nachgewiesen; alle Alkalisalze der Permangansäure, Chromsäure und Dichromsäure, sowie die SS. selbst, sind in verschiedenen Lösungsmitteln optisch identisch. Da somit auch der H, als farbloses Kation anzusehen ist, so ist der Satz nachgewiesen, daß bei der direkten *Salzbildung* einer S. mit farblosen Metallen bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung sich auch die *Farbe* nicht ändert.

Direkter Ersatz von H durch CH_3 oder C_2H_5 bei Ausschluß konstitutiver Änderung veranlaßt nur eine sehr geringe Verstärkung der Lichtabsorption. Weicht also eine H-Verb. im festen oder gelösten Zustande optisch wesentlich von der Alkylverb. ab, so bedeutet dies eine konstitutive Änderung, und zwar meist eine B. fester oder fl. Lösungen von echter S. in Pseudosäure. — Monochrome und pantochrome Salze aus Oximinoketonen. Oximinoketone liefern sehr verschieden gefärbte Salze. Viele offene Oximidketone erzeugen nur farblose Salze (z. B. das α - oder anti-Benziloxim); erst bei ringförmigen Oximinoketonen scheinen polychrome Salze aufzutreten. Aber auch hier entstehen noch bisweilen mit allen farblosen Metallen gleichfarbige Salze, die außerdem fast gleichfarbig mit den freien Oximen und ihren echten Oximäthern sind (Isatoxim, bezw. Äthylisatoxim). Auch bei den Oximinothiohydantoinen wurden die Alkalisalze nur in gelben und roten Formen erhalten; o- und p-Chinonoxime der Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe bilden nur hellbraune und grüne, bezw. mischfarbige Salze. In hohem Grade polychrom sind dagegen die Salze der *Violursäure*, *Mono-* und *Dimethylviolursäure* und der *Diphenylviolursäure* (I.), ferner die Salze aus *Oximindiketohydrinden* (II.) und aus *Oximinooxazolonen* (III.).



Durch Darst. und Analyse von vielen hundert Salzen ließ sich der Satz nachweisen: Farblose oder schwach farbige (höchstens hellgelbe) cyclische Oximinoketone bilden mit farblosen Metall- u. Ammoniumionen rote, orange, gelbe, grüne, blaue u. violette Salze, aber auch Salze mit komplizierteren Mischfarben (braune, olivgrüne, grünviolette, fleischfarbene etc.), in seltenen Fällen außerdem noch farblose Leukosalze. Der

Komplex: $\left. \begin{array}{l} \text{C} - \text{O} \\ | \\ \text{C} - \text{N} - \text{O} \end{array} \right\} (\text{Me}_1, \text{Me}_2, \text{Me}_3 \dots \text{Me}_n)$ kann also je nach der Natur

des Anions und der farblosen Kationen pantochrom auftreten. — Chromotropie polychromer Salze. Bisweilen wandelt sich die primäre Fällung eines Salzes in eine solche von anderer Farbe um; häufiger erfolgen derartige Farbenwechsel bei erheblichen Änderungen der Bedingungen, namentlich der Temp., der Lösungsmittel, aber auch bisweilen durch Veränderungen minimaler Art u. besonders durch

Spuren von Fremdkörpern, die dann geradezu als Katalysatoren wirken. Vf. bezeichnet diesen Farbenwechsel als *Chromotropie* und ein in verschiedenfarbigen Modifikationen existierendes Salz als *variochrom*.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Bzl. auf ca. 140° verwandeln sich die blauen K-, Rb- und Cs-Violurate in rote Salze; das rote Li-Violurat wird dunkelgelb. In trockenem Zustand halten sich die so entstandenen Salze unverändert; an feuchter Luft tritt Rückverwandlung ein. Vf. führt zahlreiche weitere, eigentümliche Chromotropien bei Violuraten etc. an (ISSAIAS). Die untersuchten Ag-Salze sind nicht lichtempfindlich; die hier behandelten Erscheinungen haben also mit der kantigen Veränderung durch Licht nichts zu tun. Am buntesten sind die von ein u. demselben Metall mit den Oximinooxazolonen erzeugten Salze (KEMMERICH); die K-Salze aus Oximinophenylloxazon + 1H₂O sind rot; wasserfrei violett und blau; die Ag-Salze farblos (?), rosa, rot, blau, dunkelblau + 2NH₃, violett + 2Py, olivgrün + AgNO₃. Auch aus DIMBOTHs Phenylloximinotriazolone dürften die noch fehlenden blauen und violetten Salze, sowie variochrome Formen derselben zu erhalten sein. — Sehr verschieden ist die Beständigkeit der verschiedenen Modifikationen eines variochromen Salzes; bei den festen, völlig trockenen Salzen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit meist sehr gering. Oft wird die Umwandlung labiler Formen in die stabilen durch Spuren katalytisch wirkender Lösungsmittel sehr begünstigt.

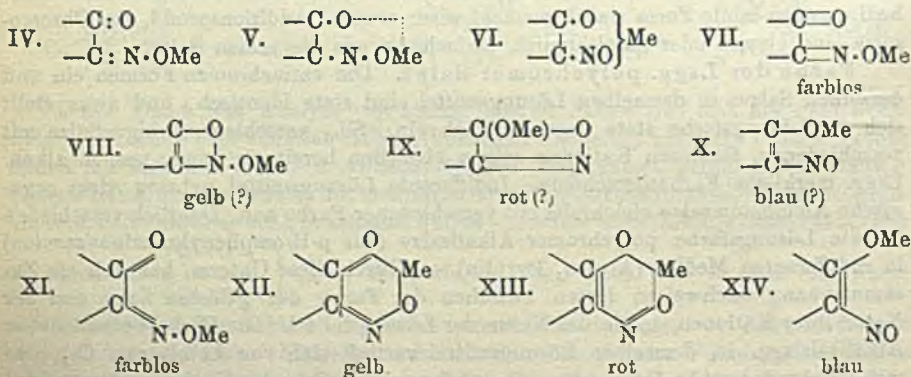
Vor allem sind die Salze des Ag, dann die des K zur Variochromie besonders geneigt; doch kann wahrscheinlich jedes farblose Metall mit jedem der Oximino-ketone Salze von allen Farben bilden. Indessen wird man meist nicht alle variochromen Formen isolieren, bezw. nachweisen können, weil die meisten ein zu eng begrenztes Existenzgebiet haben u. außerhalb desselben in der Regel spontan oder sehr leicht in die stabileren Formen übergehen. — Die Kationen wirken im allgemeinen optisch um so schwächer, je weniger positiv sie sind, je näher sie also elektrochemisch dem substituierten Wasserstoff stehen; Li-Salze sind gelb, orange, rot, bisher niemals blau und violett; Na-Salze, stabil nur orange u. rot, labil sehr selten blau und violett; K-, Rb-, Cs-Salze, stabil meist blau, blaugrün oder violett, labil rot; bisher niemals gelb. — Der Einfluß der angelagerten Stoffe auf die Farbe der festen Salze äußert sich ähnlich wie bei anderen polychromen Salzen; außer W. und A. verändern auch Phenol, Acetonitril, Pyridin und NH₃ bisweilen die Farbe sehr wesentlich. Durch direkte Addition von Krystallfl. wird die Farbe nicht geändert; ein solcher Wechsel erfolgt nur indirekt, indem die Stabilitätsverhältnisse der variochromen Formen sich ändern, und eine unter den Reaktionsbedingungen labile Form stabil gemacht wird; manche Additionsprodd. der Chromosalze sind ebenso oder ganz ähnlich variochrom wie die reinen Salze.

Farbe der Lsgg. polychromer Salze. Die variochromen Formen ein und desselben Salzes in demselben Lösungsmittel sind stets identisch, und zwar stellt sich die Lösungsfarbe stets augenblicklich ein. Sll., verschiedenfarbige Salze mit verschiedenen, farblosen Kationen zeigen bisweilen bereits in konz., wss. u. alkoh. Lsgg. merkbare Farbunterschiede. Indifferente Lösungsmittel nehmen viele organische Ammoniumsalze gleichfalls mit verschiedener Farbe auf. Deutlich verschieden ist die Lösungsfarbe polychromer Alkalisalze (aus p-Bromphenylloximinooxazon) in indifferenten Medien (Aceton, Pyridin). — Durch diese Unterss. hat sich ein Zusammenhang nachweisen lassen zwischen der Farbe der gelösten Salze und der Natur ihrer Kationen, sowie der Natur der Lösungsmittel. Die Farbe verschiedener Alkalisalzlsgg. in demselben Lösungsmittel vertieft sich von Li bis zum Cs, also mit zunehmendem At.-Gew. oder mit zunehmender Stärke des Kations. Ferner wird die Farbe ein u. desselben Salzes in verschiedenen (nicht oder kaum dissozierend wirkenden) Lösungsmitteln durch „negative“ Lösungsmittel geschwächt, durch „posi-

tive“ verstärkt. (Unter negativen Mitteln sind in wss. Lsg. schwach saure, unter positiven in wss. Lsg. basische verstanden.) In der Reihenfolge: Phenol, Chlf., Essigester, Aceton, Pyridin, Piperidin vertieft sich die Farbe eines in diesen Mitteln gelösten Salzes.

Nachweis der einfachen Molekulargröße und Isomerie der polychromen Salze. Alle mit gelber, oranger, roter, violetter und blauer Farbe in verschiedenen, nicht dissoziierenden Medien gelösten Salze sind monomolekular, also nicht polymere Formen. Sehr wahrscheinlich ist die Ursache der Polychromie, nicht Polymerie, sondern die verschiedenen polychromen Salze sind konstitutiv verschieden, und die variochromen Salze (z. B. die verschiedenfarbigen Alkali- u. Ag-Salze) wirklich isomere Salze, die als labile Formen nebeneinander existieren. — Bezüglich des chemischen Verhaltens ist bisher festgestellt worden, daß alle variochromen Salze aus Oximinoketonen zu identischen Umsetzungsprodd. führen. Bisweilen lassen sich qualitative Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten beobachten, und zwar stets in dem Sinne, daß die Salze von dunklerer Farbe reaktionsfähiger sind als die isomeren helleren; das blaue Ag-Salz aus p-Bromphenyloximinooxazonon z. B. explodiert meist beim Übergießen mit CH_3J , während das rote Salz nur unter Erwärkung reagiert.

Ursache der Chromoisomerie und der Pantochromie. Durch die Auxochromtheorie lassen sich die aufgefundenen Erscheinungen nicht erklären, weil ein und dasselbe farblose Metallion bald kaum, bald sehr stark u. sogar bei den variochromen Salzen ganz verschieden auxochrom wirken müßte. Die B. farbiger Salze aus farblosen SS. ist nur chemisch, durch Umlagerung oder Bindungswechsel, erklärbar. Da die Farbe, bezw. die Polychromie niemals bei einfachen Oximsalzen $>\text{C}:\text{N}\cdot\text{OMe}$, sondern nur bei Oximinoketonen auftritt, so wird die Farbe auf Mitwirkung des Carbonyls bei der Salzbildung zurückzuführen sein. Durch die Formulierung IV. u. V., bezw. VI. für Leuko- und Chromosalze ist nur die Farbe, nicht aber die Pantochromie erklärt; letztere versucht Vf. durch eine neue Auffassung zu veranschaulichen. — Gewisse Farben erscheinen durch Häufigkeit ihres Auftretens bevorzugt, z. B. bei den Oximinoketonen gelb, rot und blau; ein u. dasselbe Oximinoketon wird also primär, als gesonderte Typen, außer den Leukosalzen gelbe, rote und blaue Salze bilden und erst sekundär andersfarbige als Mischsalze, z. B. die violetten Violate, deren Farbe sich durch Mischen von rotem u. blauem Salz erzeugen läßt. Es handelt sich also zunächst um die Konstitution der gesonderten Hauptformen. Die Leukosalze sind Salze der unveränderten Oximino-



ketone; die Chromosalze erklärt man am besten durch Strukturisomerie (vergl. Formel VII. bis X.). Wegen des fast gleichen chemischen Verhaltens, sowie wegen

der optischen Eigenschaften der Salze sind diese Formulierungen immerhin noch sehr unwahrscheinlich.

Stereochemie dürfte auch hier eine Rolle spielen; doch sind die Verhältnisse kompliziert. — Endlich kann man zur Erklärung des Vorhandenseins und der verschiedenen Betätigung von Nebenvalenzen der Atome des ungesättigten, chromophoren Komplexes und wohl auch der verschiedenen farblosen Metallatome heranziehen. Man könnte die vier Hauptformen der Salze aus Oximinoketonen durch die Formeln XI. bis XIV. darstellen, die die besonders nahen Beziehungen zwischen farblosen und gelben Salzen einerseits und zwischen roten und blauen andererseits, aber auch den leichten Übergang zwischen gelben und roten Salzen ausdrücken. XI. und XIV. wären Strukturisomere, während XII. u. XIII. eine neue Form der nur auf Bindungswechsel beruhenden Isomerie darstellen, die man als Nebenvalenzisomerie oder (nach KNOOR als *Allodesmie*) bezeichnen könnte. Einen tieferen Einblick dürfte der genaue optische Vergleich der Salze in nicht dissoziierend wirkenden Medien bringen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 966—85. 20/3. [8/3.])
JOST.

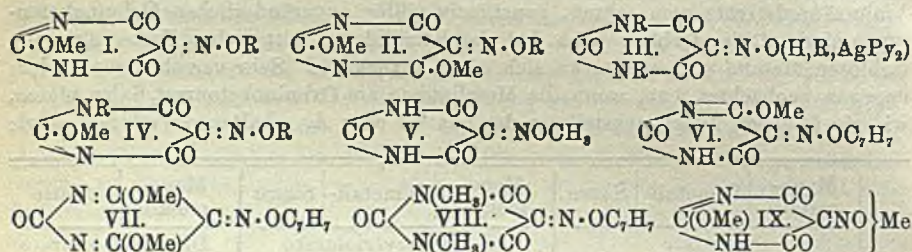
A. Hantzsch und P. C. C. Isherwood, *Über Salze und Ester der Violursäuregruppe*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Untersucht wurden die Salze aller farblosen, nicht zu schwach basischen Metalle der *Violursäure*, *Mono-* u. *Dimethylviolursäure*, sowie deren Methyl- und Benzylester. Die Ester sind farblos und (mit Ausnahme der Dimethylviolursäureester) schwache SS.; die Violursäureester bilden Mono- und Dimetallsalze, die farblos sind und zweifellos den Formeln I. und II. entsprechen. Violursäurederivate vom echten, konstitutiv völlig unveränderlichen Oximinokontypus sind mithin farblos; auch bei der Salzbildung tritt keine Farbe auf; die farblosen Metalle wirken also an sich nicht auxochrom. Sehr verschiedene Farben dagegen beobachtet man, wenn die Metallatome am Oximinoketonrest Salze bilden, wie sie folgende Zusammenstellung der aus W. oder A. erhaltenen Violurate zeigt:

	Violurate			Monomethylviolurate			Dimethylviolurate	
	Mono- metall-	Dimetall-	Saure	Mono- metall-	Dimetall-	Saure	Mono- metall	Saure
Li	hell- carminrot	gelb	—	hell- carminrot	gelb	—	hell- carminrot	orange- gelb
Na	rot	rot	—	rot	rot	—	rot	„
K	blau	„	rot	blau	„	hellrot	blau	„
Rb	„	„	„	„	„	—	„	„
Cs	„	„	„	„	„	—	„	„
NH ₄	blau- violett	„	—	rot	„	—	rot	„
Be	dunkelrot	—	—	braunrot	—	—	braunrot	—
Mg	carminrot	rot	—	rot	rot	—	rot	—
Ca	rot	braunrot	—	„	„	—	„	—
Sr	„	rot	—	„	„	—	„	—
Ba	„	„	—	„	„	—	„	—
Pb	dunkelrot	„	—	„	„	—	„	—
Zn	carminrot	—	—	rotbraun	—	—	braungelb	—
Cd	rotbraun	braunrot	—	braunrot	—	—	braun	—
Tl	rot	dunkel- grün	hell- grün	hellrot	rot	rot	rot	orange
Ag	erst farb- los (?) dann grün	olivgrün	hell- rot	grün	grün	—	erst farb- los (?) dann grün	rot

Die Angabe der Farbe bezieht sich auf die pulverisierten Salze (Strich). —

Das Mercurisalz der Dimethylviolursäure ist im stabilen Zustande rot. — Vff. geben eine Einteilung der Violurate nach ihren Farben, die z. T. von WAGNER'S Farbentafel (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 400) abweichen. — Farblos ist kein einfach zusammengesetztes Violurat zu isolieren; das Silberdipyridinviolurat (Isaias) ist ein Vertreter der Leukosalze. Leukourate sind die Salze aller Ester aus Violursäuren, sowie einige Ag- u. Hg-Verbb. der freien Violursäuren; sie entsprechen also dem echten Oximinoketontypus (III. u. IV.). — Bei den Alkali-Chromosalzen vertieft sich die Farbe mit zunehmendem Atomgewicht.

Pseudoviolursäure- oder Leukolursäureester und ihre farblosen Salze. Die verschiedenfarbigen Ag-Violurate reagieren mit Alkyljodiden nicht merklich verschieden. — *Methylester der gewöhnlichen Violursäure* (V.), durch Kochen von (schwarzgrünem) Ag-Violurat mit CH_3J in Chlf. oder Aceton; Krystalle aus Chlf.; F. 268°; zll. in W.; ist fast hundertmal so schwach wie Essigsäure. — *Leukobenzylester*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, aus *Alloxan* und α -Benzylhydroxylamin durch Kochen in A. (besser als aus dem Ag-Salz und Benzyljodid); farblose Blättchen aus Bzl.; zers. sich bei 222°; läßt sich mit NaOH in verdünntem A. titrieren. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ (VI.), weiße Fällung; zers. sich beim Eindampfen. — $\text{K} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$, in analoger Weise durch K-Äthylat in absol. A. — $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$, farblose Blättchen. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$; farblos; fast unl. in W. — Dimetallsalze (VII.), farblos; durch Fällung mit 2 Mol.-Gew. Alkalialkoholat; lösen sich in W. mit stark alkal. Rk. — Das Diammoniumsalz verliert sehr leicht NH_3 . — Disilbersalz, aus Ester in verd. A. durch AgNO_3 ; schwach gelblich.



Dimethylviolursäurebenzylester (VIII.), aus Ag-Dimethylviolurat und Benzyljodid; aus *Dimethylalloxan* und α -Benzylhydroxylamin (sehr gute Ausbeute); aus dem Disilbersalz des Violursäurebenzylesters durch CH_3J (2% Ausbeute); F. 164°; ll. außer in W.; reagiert neutral. — Alle diese Leukoester sind beständig gegen sd. W., sowie SS. u. Alkalien bei gewöhnlicher Temp.; beim Kochen damit werden sie zerstört. — Salze der gewöhnlichen Violursäure. Li-Salz hell carmoisinrot; verändert sich nicht an der Luft bei etwa 125°. — Na-Salz, rein rote Nadeln. — K-Salz, blauviolette Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus W.; wird durch Wasserverlust rein blau; fällt aus A. als blaues Pulver. — Rb-Salz, aus W. blauviolett, aus A. rein blau. — Cs-Salz, rein blaue Nadeln aus W. — NH_4 -Salz, aus W. blauviolett; aus A. blau; verändert sich noch nicht bei 110°. — Be-Salz, dunkelrote Prismen. — Mg-Salz, hellcarmoisinrote Nadeln; ll. — Ca-Salz, rote Nadeln (nach WAGNER braungelb); wl. — Sr- u. Ba-Salz wurden dunkler erhalten als von WAGNER. — Zn-Salz, rotbraune Nadeln mit 2 Mol. H_2O ; wird bei 125° wasserfrei und hellcarmoisinrot. — Cd-Salz, behält sein braunstichiges Rot auch beim Erhitzen; zll. — Tl-Salz, rote Blättchen. — Pb-Salz, dunkelrote Nadeln. — Ag. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, graues, amorphes Pulver (zuerst fast farblos); verändert sich, getrocknet, weder an der Luft, noch am Licht, noch bei 100°. — Grünes Monosilbersalz, aus dem primären Salz beim Aufbewahren unter der Fällungsflüssigkeit, am raschesten in wss. Lsg.; zuerst amorph, apfelgrün, dann schwarzgrüne, schwere Kryställchen.

Dimetallsalze (IX). Versetzt man die verd. Lsgg. der Alkaliviolurate mit Alkalien, so geht die violette Farbe in die tiefrote der Dialkaliviolurate über. — Di-Li-Salz, rein gelb. — Di-Na-Salz, rot. — Di-K-Salz, tiefrot. — Di-Rb-Salz, dem K-Salz ähnlich. — Di-Cs-Salz, tiefrot. — Di-NH₄-Salz, hellrot; verliert sehr leicht 1 Mol. NH₃. — Die übrigen Dimetallsalze sind mit Ausnahme des Di-Cd-Salzes fast unl. in W. — Das Ba-, Sr-, Mg- u. Pb-Salz erhält man als rote Fällungen. — Das einzige nicht rote Dimetallsalz ist das Di-Ag-Salz; tiefgrün; sehr beständig. — Saure Violurate (C₄H₂O₄N₃)₂HMe. Im Gegensatz zu den Angaben von ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie 21. 281) scheiden die konz., h., wss. Lsgg. von Violursäure durch Zusatz von 1/2 Mol.-Gew. K-, Rb- u. Cs-Hydroxyd beim Abkühlen der violett gewordenen Fll. tiefrote Krystalle der sauren Salze ab. — Tl-Salz, hellgrüne (nicht rote) Blättchen. — (C₄H₂O₄N₃)₂HAg + 3H₂O, rote, sechseckige Tafeln; wird über P₂O₅ langsam wasserfrei und dabei dunkelrot. — Monomethylviolurate. Li-Salz, hellcarmoisinrote Nadeln; wird aus A. amorph gefällt. — Na-Salz, etwas dunkler als das Li-Salz. — K-Salz, blauviolett aus A. — Rb-, Cs- u. NH₄-Salz, gleichen dem K-Salz. — Be-Salz, rote Nadeln. — Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Zn- und Pb-Salz, durch Doppelzersetzung fällbar; hellrot. — Tl-Salz, hellrote Blättchen. — Ag-Salz, schmutzig grüner Nd. — Die Dimetallsalze sind mit Ausnahme des braungelben Li-Salzes sämtlich tiefrot. Das Di-NH₄-Salz geht unter NH₃-Verlust sehr rasch in das blauviolette Monosalz über. — Di-Tl-Salz, dunkelrote Blättchen aus W. — Saure Salze. K-Salz, hellrote Blättchen aus W. — Tl-Salz, rot. — Die übrigen Methylviolurate waren nicht leicht zu isolieren.

Dimethylviolurate. Neutrale Salze. Li-Salz, hellcarmoisinrote Nadeln aus W.; pulvrig aus A. — Na-Salz, hellcarmoisinrot. — Rb-Salz, blauviolett aus W. u. A. — Be-Salz, braunrote Tafeln aus W. — Tl-Salz, dunkelrot. — Ag-Salz, (DIETZE), rotbraune Nadelchen aus h. W. Das von ANDREASCH (l. c.) beschriebene blaue Ag-Salz ist als Ag-K-Salz, (C₆H₆O₄N₃)₂AgK, erkannt worden. — Die übrigen Salze (einschließlich des Mercurio- u. Mercurisalzes) bilden meist rote Ndd. — Die sauren Salze krystallisieren leicht beim Eindunsten der Lsg.; sie sind orangegelb bis auf das in roten, durchsichtigen Nadeln krystallisierende Ag-Salz. — Beim Erhitzen der festen Alkaliviolurate in gewöhnlichem Bzl. im Rohr auf 140° beobachtet man *Chromotropie*; das blaue Mono-K-, Rb- u. Cs-Violurat, sowie das violette K-Methylviolurat werden rot, das rote Mono-Li-Violurat wird dunkelgelb. Diese Farbänderungen erfolgen langsam und von einzelnen Stellen des Salzes ausgehend; unterbricht man das Erhitzen, so bleiben z. B. blaue und rote Partien bei gewöhnlicher Temp. nebeneinander bestehen. An feuchter Luft erfolgt Rückbildung der ursprünglichen Salze (ohne Gewichtsveränderung); ebenso beim Lösen in W. Das aus blauviolettem Salz gewonnene hellrote K-Violurat erwies sich als einheitlich, K·C₄H₂O₄N₃; rotes Na-Salz wurde nur etwas heller, aber nicht blau. — Aus carmoisinrotem Li-Violurat erhält man unter Bzl. bei 150° ein rotstichig-gelbes Salz, das bei 170° braungelb wird unter geringer Zers. — Das dunkelrote K-Methylviolurat, K·C₆H₄O₄N₃, aus blauviolettem Salz, entsteht analog dem Violurat. — Dimethylviolurate ändern ihre Farbe nicht beim Erhitzen mit Bzl. im Einschmelzrohr. — Die Farbe der umgewandelten Salze ist der der entsprechenden Dimethylviolurate fast gleich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 986—1000. 20/3. [8/3.])

JOST.

A. Hantzsch und Basile Issaias, *Über polychrome und chromotrope Violurate*. (Vgl. die beiden vorstehenden Referate.) Polychrome Salze der gewöhnlichen Violursäure. Die Umwandlung der blauen K-, Rb- u. Cs-Violurate in rote Salze erfolgt nur, wenn feuchtes Bzl. verwendet wird; in der Tat läßt sich die Umwandlung viel leichter erzielen, wenn man das blaue Salz bei etwas über 100° mit

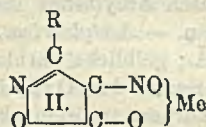
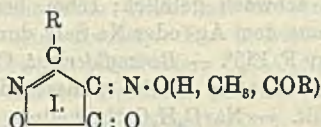
Wasserdampf anbläst; Gewichtsänderung tritt nicht ein. Schon beim Einkochen der blauen Lsg. scheidet sich auch rotes Salz ab; am besten fällt man die h., wss. Lsg. mit sd. A. und kocht noch eine Zeitlang. Schließlich krystallisiert das rote Salz auch aus konz., wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. durch Zusatz von überschüssigem Kali. — Das blaue *K-Violurat* bildet größere rhombische Prismen (Ktenas), das rote sehr kleine, anscheinend gleichfalls rhombische Krystalle. Kocht man das blaue Salz nach dem Ausfällen, so verändert es sich nicht, während es sonst beim Filtrieren violett wird. Beim Erhitzen unter Paraffinöl wird das rote Salz bei etwa 245° wieder blau, bei 260° grün. Ein hell rosafarbenes K-Salz entsteht durch Füllen von Violursäure in absol. A. durch K-Äthylat im \bar{A} -CO₂ Gemisch; wird an feuchter Luft sofort blau. — Das rote Na-Salz scheint aus konz., h., wss. Lsg. durch sd. A. zuerst als blaviolettees Salz zu fallen, wird jedoch sehr rasch rot.

Noch deutlicher zeigt das rote Li-Salz, daß die Chromotropie durch Spuren von Katalysatoren unbekannter Art sehr stark beeinflußt werden kann. Die Überführung des roten Salzes in das gelbe gelingt durch Füllen der methylalkoh. Lsg. mit \bar{A} . oder (besser) durch Eindunsten im Exsiccator; durch Feuchtigkeit wird das Salz sehr leicht wieder rot, jedoch beim Erhitzen auf 130° wieder gelb, bezw. orange. Dieser Farbenwechsel läßt sich aber nur einige Male mit derselben Probe herbeiführen, mit dem ursprünglichen roten Salz gar nicht. — Silberviolurate wurden in sehr verschiedenen Farben, doch nur selten von der konstanten Zus. des Mono- oder Disilbersalzes erhalten (K. MEYER), so daß die Panchromie bei den reinen Ag-Salzen überhaupt nicht nachgewiesen ist. Das krystallinische, schwarzgrüne, stabile Ag-Violurat (vgl. vorsteh. Ref.) ist wohl nur die krystallinische Form des amorphen, lichtgrünen Salzes. — Farbloses Silberdipyridinviolurat, Ag-C₄H₄O₄N₈·2C₆H₅N; weiß, mikrokrystallinisch; durch Füllen der Lsg. eines der verschiedenfarbigen Ag-Violurate in Pyridin durch \bar{A} .; verliert an der Luft langsam, bei etwa 140° rasch Pyridin; doch ist das Salz nicht ohne Zers. frei von Pyridin zu erhalten; wird bei längerem Aufbewahren bläulich. Rote und blaue Ag-Violurate sind in reinem Zustand nicht herzustellen (K. MEYER). — Silberkaliumviolurate, blau (auch rot). — Silbernatriumviolurate, rot. Diese Ag-Alkaliviolurate unterscheiden sich von den reinen Ag-Violuraten durch ihre Unlöslichkeit in Pyridin; beim Behandeln mit W. geht Alkaliviolurat in Lsg. und Ag-Violurat bleibt zurück.

Saure Violurate. NaH(C₄H₄O₄N₈)₂, rote Krystalle aus W. — KH(C₄H₄O₄N₈)₂, orangegelbe Krystalle aus h. gesättigter Lsg.; durch längeres Auskochen mit A. werden die Salze in gelöste Violursäure u. zurückbleibendes blaues, neutrales Salz zers. — Von den Dimetallvioluraten lassen sich namentlich aus dem Ag-Salz sehr buntfarbige Salze darstellen. Das olivgrüne Di-Ag-Salz ist kaum l. in reinem, leichter in wasserhaltigem Pyridin; durch \bar{A} . fällt es als weiße Pyridinverb. — Ferner wurden dargestellt ein blaues und ein rotes K-haltiges Ag-Salz, sowie ein orangegelbes Li-Ag-Violurat. — Polychrome Salze der *Dimethylviolursäure*. Neutrale Salze (CH₃)₂C₄O₄N₈Me; das hellcarmoisinrote Li-Salz geht in rein gelbe Nadeln über durch Füllen der methylalkoh. Lsg. mit \bar{A} . oder durch Eindunsten; im Exsiccator hält sich das gelbe Salz, wird aber an feuchter Luft in das rote zurückverwandelt. — Beim Erhitzen auf 150° wird das rote Na-Salz (Trihydrat) violett und bei gewöhnlicher Temp. wieder rot. — Das violette K-Salz enthält $\frac{1}{2}$ Mol. H₂O (nach TECHOW wasserfrei); geht durch sd. Methylalkohol in das (wasserfreie) blaue Salz über; das durch Abkühlen im \bar{A} -CO₂-Gemisch erzeugte rote Salz wird bei gewöhnlicher Temp. wieder violett. — Die Ag-Salze treten in fast allen Farben auf. — Bei den Alkalisalzen der Violursäuren gibt es also drei farbverschiedene Formen, gelb, rot und blau; dasselbe Salz kann wenigstens in zwei Formen auftreten, entweder gelb u. rot oder rot und blau; die eine Form

ist stets labil. Stabil sind die roten Salze von Li und Na und die blauen von K, Rb u. Cs; gelbe Salze existieren nur beim Li u. sind auch da labil. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1000—7. 20/3. [8/3.]) JOST.

A. Hantzsch und W. Kemmerich, Über polychrome Salze aus Oximinooxazonen. (Vgl. das Ref. S. 1330.) Die Salze sind vorwiegend gelb, rot u. blau; auch Orange, Violett und Grün, sowie noch kompliziertere Mischfarben treten auf. Zur Erzeugung dieser Pantochromie genügt der einfache Komplex $\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})$; nur zwei ungesättigte negative Gruppen sind also nötig für die B. des Chromophors bei der Salzbildung; das zweite Carbonyl ist unwesentlich. Vff. stellen die wichtigsten polychromen Salze aus *Methyl-* und *Phenylloximinooxazonen* tabellarisch zusammen; Li- und Na-Salze sind heller (rot), die K-, Rb- u. Cs-Salze dunkler (violettblau); ersteren schließt sich das NH_4 -Salz, letzteren das $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Salz an; die Ag-Salze zeigen die verschiedensten Farben. Die Ester und Acylderivate sind farblos oder



gelblich; Wasserstoff- u. stabile Alkylverb. sind also echte Oximinoketonderivate (I.), während die polychromen Salze durch (II.) dargestellt werden können.

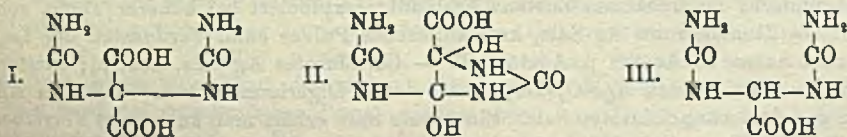
Salze und Äther des Oximinophenylloxazolons. Trocken u. in indifferenten Medien (Pyridin) sind die Salze (aus äquivalenten Mengen S. und Base) unverändert haltbar; sie zers. sich beim Erwärmen schon unter 100° explosionsartig. — Neutrale Salze. Li· $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, zinnberrot; undeutlich kristallinisch. — Na-Salz, zinnberrot. — K· $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, violette Nadelchen aus A.: noch dunkler blauviolett aus Pyridin; ll. in Pyridin (blauviolett) u. in W. (carminrot, aber auffallend hell); erstere Lsg. ist recht beständig, letztere sehr zers.; durch vorsichtiges Eindunsten erhält man aus ihr rote Nadeln mit 1 Mol. H_2O , die über H_2SO_4 oder bei 50° wasserfrei (violett) werden. — Unter bestimmten Bedingungen wandelt sich das rotviolette Salz in ein rein blaues um (wahrscheinlich durch Spuren von W. oder A.). — Rb· $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, aus A. bei starkem Abkühlen rotviolett, aus konz. Lsg. blauviolett; beide Formen werden im Exsiccator rein blau. — Cs· $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, blauviolett; zerfließlich. — NH_4 · $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$, granatrote Nadelchen aus A. durch Ä.; l. in W. (rot) und Pyridin (blau). — Tetramethylammoniumsalz, tiefblau; die Lsg. in W. ist carminrot, in A. violett, in Pyridin blau. — Ba-Salz, hellrosa; l. in Pyridin (carminrot); kaum l. in W. — Ca-Salz, orangerot; an feuchter Luft zerfließlich. — Saure Alkalisalze, aus 2 Mol. S. und 1 Mol. Base; werden aus alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt. — Na-Salz, hellrosa; sehr zerfließlich. — K-, Rb- und Cs-Salz, rein gelb. — Ag-Salze; verschiedenfarbig; swl. in W. (blaßrot); ll. in Pyridin (blau).

Neutrale Ag-Salze. Farbloses Ag-Salz(?), aus dem NH_4 -Salz in absol. A. bei -30° durch AgNO_3 ; die anderen Alkalisalze geben ein hellrosa Salz; bei steigender Temp. u. beim Abfiltrieren werden die Salze dunkler. — Rosa Ag-Salz, kristallinisch; im trockenen Zustand beständig; explodiert bei höherer Temp. sehr leicht. — Zinnberrotes Ag-Salz, kristallinisches Pulver beim Verdunsten der Lsg. des rosa Salzes in Aceton u. Acetonitril. — Carminrotes Ag-Salz, neutral; entsteht auch aus dem grünen AgNO_3 -Doppelsalz durch Digerieren mit A. — Blaues Ag-Salz, aus dem carmoisinroten Salz. Ein blaues Salz erhält man auch beim Verreiben des Pyridinsalzes mit AgNO_3 unter Aceton. — Saure Ag-Salze. $\text{Ag}(\text{H}\cdot\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2$, aus W. oder A., gelb, etwas dunkler als die sauren Alkalisalze; ll. in Acetonitril; kristallisiert daraus bei völligem Verdunsten orange u. wird durch Aceton wieder

gelb. — Durch Erwärmen mit W. oder Methylalkohol und Wiederabkühlen erhält man hellrote, saure Salze. — Silberdoppel- u. Komplexsalze. $\text{KAg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2$, blau. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{AgNO}_3$; durch Verreiben von festem Oximinophenylloxazolone mit AgNO_3 unter absol. A; olivgrün. Mittels A. und Aceton läßt sich das AgNO_3 wegwaschen u. das carminrote, neutrale Ag-Salz zurückerhalten. — Ag-Dipyridinsalz. $\text{Ag}\cdot\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, beim Fällen der Pyridinlösung eines neutralen Ag-Salzes mit Ä.; violette Krystalle. Verliert über H_2SO_4 etwas Pyridin und wird mißfarbig. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{NH}_3$, dunkelblau bis blauviolett, Krystalle aus absol. A. durch Ä.

Tl. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, rot. — Neutrales Pyridinsalz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{H}$, ziegelrote Krystalle beim Eindunsten der Pyridinlsg. oder durch Füllen mit Ä.; die Pyridinlsg. ist braun, die wss. carminrot. — Neutrales Piperidinsalz, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{H}$, aus der Lsg. des Oximinooxazolons in gekühltem Piperidin durch Ä.; scharlachrote Krystalle. Äthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, aus den Ag-Salzen durch $\text{C}_4\text{H}_5\text{J}$ oder aus Phenylloxazolone durch Äthylnitrat unter Kühlung; schwach gelblich; schm. bei 113° und verpufft dann. — Acetylderivat, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$, aus dem Ag- oder Na-Salz durch Acetylchlorid in Ä.; gelbliche (farblose?) Krystalle; F. 155° . — Benzoylderivat, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$, farblos. — Salze des Oximinomethyloxazolons; ähnlich unbeständig wie die des Phenylkörpers; werden ebenso hergestellt. — $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, hellrot, aus A. — $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, intensiv violette Krystalle aus konz. alkoh. Lsg.; löst sich in W. carminrot; in A. orange, in Pyridin violett. — Ebenso verhält sich das Rb-Salz. — Saures K-Salz, gelb. — Die NH_4 -Salze sind sehr zers. — Ba-Salz, rosa; wl. — Neutrales Ag-Salz, zinnoberrot. — Ag-Pyridinsalz, $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\cdot\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, rosa; fällt aus der hell carminroten Pyridinlsg. durch Ä. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{NH}_3$, rotviolett. — Piperidinsalz, aus äth. Lsg. der S. durch Piperidin, orange. — Pyridinsalz, citronengelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1007—15. 20/3. [8/3.]) JOST.

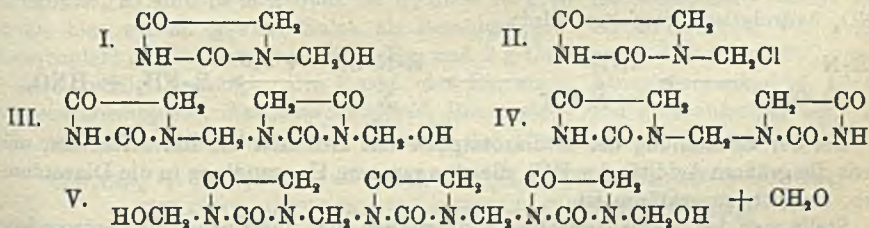
Robert Behrend und Roland Schultz, *Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung.* (Zweite Abhandlung.) Nach der früher (LIEBIG'S Ann. 333. 144; C. 1904. II. 896) von BEHREND geäußerten Ansicht entsteht bei der Oxydation der Harnsäure mit Kaliumpermanganat oder Luftsauerstoff in alkal. Lsg. zunächst *Glykoluriloxycarbonsäure*. Diese geht dann teilweise in einen Körper über, der beim Ansäuern *Allantoin* liefert, teilweise wird sie in *Uroxansäure* verwandelt. Zur Prüfung dieser Angaben wurden neue Verss. angestellt, deren Ergebnis aber keinen Schluß auf den Verlauf der Oxydation gestattet. Zur Aufklärung der Konstitution der *Uroxansäure*, für die BEHREND die Formel I, MEDICUS die Formel II. aufgestellt hat, wurden weitere Verss. angestellt. Die B. von *Allantursäure* aus der *Uroxansäure* kann nicht als Beweis für die Formel II. gelten, ebensowenig der Übergang in *Mesozalsäure*. Für die Formel I. spricht die Tatsache, daß die *Uroxansäure* eine starke zweibasische S. ist, während Ureide meist nur sehr schwache SS. sind (allerdings mit Ausnahme der Dialursäure). Entscheidend für die Formel I. ist aber der Umstand, daß die S. beim Schütteln mit k. absol. Methylalkohol in *Allantoinsäure* (III.) übergeht, da hierbei die nach II. nötige Sprengung eines Ureidringes ausgeschlossen erscheint.



Experimenteller Teil. *Uroxansäure* (I.) wird nach dem früher (l. c.) beschriebenen Verf. aus 11,2 g Harnsäure, in 225 g W. und 20 g KOH mit 140 ccm

einer 5%ig. KMnO_4 -Lsg. in der Kälte dargestellt. Oxydiert man diese S. weiter unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit Permanganat und Alkali, so erhält man hauptsächlich *Biuret* neben einer kleinen Menge eines *Kaliumsalzes*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_5\text{K}$, + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, dessen Konstitution nicht ermittelt werden konnte. Rhombische Kryställchen aus h. W. Bis 250° unverändert. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO_3 weiße Fällung, mit HCl Abscheidung eines sauren Kaliumsalzes. — *Phenylhydrazinsalz der Uroxansäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_2$. Rhombische, fast farblose Täfelchen aus der wss. Lsg., zwl. in W. und A., swl. in Ä. Färbt sich bei ca. 120° gelb. F. 130 bis 132° unter Zers. Das Hydroxylaminsalz der *Uroxansäure* bildet sechsseitige Täfelchen, die sich bei 155° zers. Das Phenylhydrazinsalz geht beim Umkrystallisieren aus h. Wasser in das saure *Phenylhydrazinsalz des Mesoxalsäurephenylhydrazons*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, über. Gelbe Nadelchen. Färbt sich bei 140 — 150° dunkler. F. über 150° , wird bei ca. 160° wieder fest u. schm. bei 180 — 185° zu einer dunkelrotbraunen Fl. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Dasselbe Salz entsteht auch direkt aus uroxansaurem Kalium, Phenylhydrazin und Eg. in wss. Lsg. beim Kochen. Die h. wss. oder alkoh. Lsg. des Salzes gibt mit HCl *Mesoxalsäurephenylhydrazon*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Nadelchen; F. 165 — 175° unter Zers. je nach der Art des Erhitzens und der Reinheit. Auch die freie *Uroxansäure* liefert beim Kochen mit W. Mesoxalsäure. Bei der Titration verhält sie sich wie eine organische Dicarbonsäure. Schüttelt man 1 g fein gepulverte Uroxansäure ca. 9 Tage mit 40 ccm 95%ig. Methylalkohol, so geht sie in *Allantoin*säure (III.) über. Schneller geht diese Umwandlung beim Kochen vor sich (ca. 1 Stde.). Zum Vergleich wurde Allantoin säure folgendermaßen dargestellt. 1 g fein gepulvertes Allantoin wird in einer k. Lsg. von 0,8 g KOH in 0,8 g W. unter Zusatz von noch ca. 3 Tropfen W. gelöst und mit noch 0,2 g KOH versetzt. Das abgeschiedene Salz wird in ca. 5 ccm k. W. gelöst und unter Eiskühlung vorsichtig mit HCl versetzt. Feinkrystallinisches Pulver. Sintert bei 168° ; F. 173° unter Zers. — $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4)_2\text{Pb}$ + H_2O . Konzentrisch gruppierte Nadelchen. Verliert bei 110° das W., nimmt dasselbe aber an feuchter Luft wieder auf. (LIEBIGS Ann. 365. 21—37. 25/2. [11/1.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule) POSNER.

Robert Behrend und Rudolf Niemeyer, *Über die Kondensation von Hydantoin mit Formaldehyd*. Die folgenden Verss. sollten eine bequeme Methode zur Darst. von β -Methylhydantoin liefern, doch ließ sich das erhaltene *Oxymethylhydantoin* nicht reduzieren. Es konnte daher auch nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, ob das Oxymethyl in α - oder β -Stellung eingetreten ist. Die Vff. nehmen vorläufig

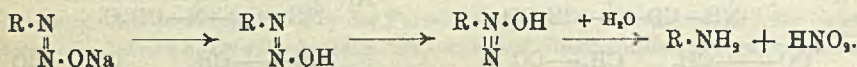


an, daß der Eintritt in β -Stellung erfolgt. — *Oxymethylhydantoin*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ (I.?). Durch Lösen von 10 g Hydantoin in 8,5 g 40%ig. Formaldehydlsg. in der Hitze. Weiße Nadelchen aus A. Prismen aus W., all. in W., F. 125 — 135° . Liefert beim Kochen mit W. Hydantoin zurück. — *Chlormethylhydantoin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ (II.?). Aus Oxymethylhydantoin und Phosphorpentachlorid. Nach 24-stdg. Stehen und 1-stdg. Erwärmen auf 60° wird mit Bzl. oder unter guter Kühlung mit A. behandelt Prismen aus Bzl. oder Chlf., F. 150 — 157° , wl. in Bzl. Zersetzt sich an feuchter Luft

und beim Erwärmen mit A. oder W. Entsteht bequemer aus 5 g Oxymethylhydantoin durch Lösen in 8,5 g h., starker Salzsäure. — Verb. $C_8H_{10}O_5N_4$ (III.?). Aus 5 g Hydantoin in 4,5 g h. 40%ig. Formaldehydsg. mit 2 Tropfen konz. Salzsäure. Läßt sich aus h. W. umkrystallisieren, liefert aber bei Ggw. auch nur geringer Mengen HCl beim Erhitzen mit W. die Verb. $C_7H_9O_4N_4$. Farblose, derbe Prismen, swl. in A., F. 203—212° je nach der Art des Erhitzens. — Verb. $C_7H_9O_4N_4$ (IV.?). Aus 4 g Hydantoin, 5 g 40%ig. Formaldehydsg. und 2 g konz. Salzsäure durch Erhitzen und Verdünnen mit dem gleichen Volumen W. oder aus Oxymethylhydantoin durch 3 1/2-stdg. Erhitzen auf 120° oder aus der Verb. $C_8H_{10}O_5N_4$ durch Lösen in h. W. mit etwas HCl u. Eindampfen oder aus der untenstehenden Verb. $C_{14}H_{18}O_9N_6$ durch Kochen mit W. Lanzettförmige Kryställchen aus W. Sintert bei ca. 285°, F. 295°, zwl. in W. — Verb. $C_{14}H_{18}O_9N_6$ (V.?). Aus 5 g Hydantoin durch Lösen in 7 g h., 40%ig. Formaldehydsg. und kurzes Kochen mit 7 g konz. HCl. Farblose Krystalle aus W., F. 183—188°. Bei Annahme der Formel V. muß 1 Mol. Krystallformaldehyd angenommen werden. Aus der Mutterlauge vorstehender Verb. fällt absol. A. eine *amorphe* Verb. $C_{14}H_{18}O_9N_6$ (?) vom F. 83—85°. Zieht an der Luft W. an, ll. in konz. HCl, durch wenig W. wieder abgeschieden, l. in h. W. Entsteht auch aus Hydantoin oder Oxymethylhydantoin u. Formaldehydsg. im Rohr bei 125—130°. (LEBIGS Ann. 365. 38—49. 25/2. [11/1.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

H. Th. Bucherer und S. Wolff, *Zur Kenntnis des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 877; C. 1907. II. 637; SCHWALBE, Ztschr. f. Farbenindustrie 4. 433; C. 1905. II. 1333.) Für die quantitative Durchführung der p-Nitroanilimethode zur Best. der Azofarbenzwischenprodd. ist es zunächst nötig, eine von farbiger S. freie Diazolsg. zu bereiten. Arbeitet man mit der theoretischen Menge $NaNO_2$, und nicht zu großem Überschuß an HCl, so wird die B. von Dinitrodiazoaminobenzol begünstigt. Letzteres läßt sich verhindern, wenn man sich genau an die l. c. gegebene Vorschrift hält. Versucht man nach SCHWALBE (l. c.), durch Umwandlung der Diazoverb. in das Isodiazotat mittels NaOH, Auswaschen mit gesättigter NaCl-Lsg. u. Rückverwandlung mit HCl nitritfreie Diazolsg. zu erhalten, so gibt die Diazolsg. trotz sorgfältigen Auswaschens des Isodiazotats nach dem Behandeln mit Essigsäure immer noch die Jodstärkereaktion, aber erst nach einiger Zeit, während eine Mischung von verd. Essigsäure u. Nitrit momentan die Rk. zeigt. Die Vf. nehmen zur Erklärung an, daß unter der Einw. von Essigsäure zunächst etwas Diazoniumverb. entsteht, die in wss. Lsg. unter B. von freier HNO_3 hydrolytisch gespalten wird:



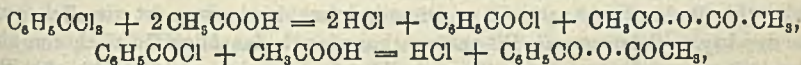
Bei der Behandlung der Isodiazotatpaste mit HCl tritt die Rk. sofort ein, und durch die größere Acidität der HCl, die eine raschere Umwandlung in die Diazoniumverb. bewirkt, zu erklären ist.

Stellt man bei dieser Hydrolyse Bedingungen her, unter denen das entstandene p-Nitroanilin sich mit Diazoniumverb. zum Diazoaminokörper kuppelt, so müßte es, wenn man die die Dissoziation zurückdrängende HNO_3 unschädlich macht, möglich sein, die Hälfte des angewandten Diazoniumchlorids in p-Nitroanilin und HNO_3 zu spalten. Vf. versuchten zunächst, die Entfernung der HNO_3 durch Oxydationsmittel. Es zeigte sich, daß es möglich ist, die Diazolsg. aus p-Nitroanilin durch Zugabe von Wasserstoffsperoxyd von zugesetzter überschüssiger HNO_3 zu befreien, ohne daß sich der Titer der Diazolsg. wesentlich ändert. Dies steht in einem

gewissen Gegensatz zu der obigen Hypothese. Ebenso wirkt *Kaliumpermanganat* auf eine überschüssige HNO_3 enthaltende Diazolsg. in der Weise ein, daß unter B. von HNO_3 nahezu der vorhandenen HNO_3 äquivalente Mengen KMnO_4 verbraucht werden. — Die Vff. versuchten weiter, durch allmähliche Zugabe von Salzlsgg. zur Diazolsg. die geeigneten Bedingungen herzustellen für die Kuppelung des durch hydrolytische Spaltung entstandenen *p*-Nitroanilins mit dem Diazoniumchlorid. Tropfenweise Zugabe von NaOH , Na_2CO_3 und NaHCO_3 bewirkte die B. eines Gemisches von Diazoaminoverb., Isodiazotat und einer in Alkali unl. Substanz mit 12,9% N. Seifenlsg. und ein Gemisch von Soda- und Seifenlsg. riefen ähnliche Erscheinungen hervor. Bei Zusatz von überschüss. Na-Acetat entsteht nach einiger Zeit ein bräunlicher, zum Teil in Alkali l. Nd. Mit NH_3 und Ammoniumcarbonat scheidet sich sofort ein Gemisch von *p*-Dinitrodiazoaminobenzol und einer durch gelindes Erhitzen mit A. oder Aceton in Dinitrodiazoaminobenzol überführbaren Verb. $\text{NH}(\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$. Letztere entsteht in erheblicher Menge beim Einfließen der Diazolsg. in konz. NH_3 . Ammoniumacetat in großem Überschuß wirkt auf die Diazolsg. in der Art ein, daß in fast quantitativer Ausbeute unter Gasentw. reines *p*-Dinitrodiazoaminobenzol entsteht.

Nach dem Wiederansäuern des Reaktionsgemisches sind von der Diazoverb. noch vorhanden bei NaOH 51,4%; Na_2CO_3 28,0%; NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und NaHCO_3 Spuren; Na-Acetat 83,7%; Seife 69,0%; Seife + Soda 8,1%. Von großem Einfluß ist die Geschwindigkeit des Zutropfens. In einzelnen Fällen trat beim Wiederansäuern starker HNO_3 -Geruch auf. — Die Wrkg. des Ammoniumacetats beruht wahrscheinlich auf der B. von NH_4NO_2 , das sofort in N_2 und H_2O zerfällt, möglicherweise auch auf der intermediären B. eines Diazoniumamids. Die Kuppelungsfähigkeit der Diazolsg. verschwindet umso schneller, je größere Mengen Ammoniumacetat angewendet werden. Die Zersetzlichkeit von Nitrit durch Essigsäure bei Ggw. von Ammoniumacetat ist in weitgehendem Maß von der Konzentration des Gemisches abhängig. — Ammoniumchlorid ist auf die Diazolsg. ohne Einfluß; erst auf Zusatz von Na-Acetat entsteht Diazoaminoverb. Harnstoff wirkt ebenfalls in saurer Lsg. nicht merklich ein; mit Na-Acetat schieden sich Prodd. aus, die sich nicht als Diazoaminoverbb. erweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 881—87. 20/3. [26/2.])
HÖHN.

A. Béhal, *Darstellung von Anhydriden der cyclischen und acyclischen Säuren.* (Vgl. S. 443. 917.) Erhitzt man 1 Mol. *Benzoylchlorid* mit 6 Mol. Eg. am Rückflußkühler, so sind nach 2 Stdn. 36%, nach 10 Stdn. ca. 100% des Chlorids zers. Auch hier wirken gewisse Salze als Beschleuniger. So ist die Zers. von 1 Mol. Benzoylchlorid in Ggw. von 400 g Eg. und 2 g CoCl_2 nach 2 Stdn. zu 86%, nach 6 Stdn. völlig beendigt. Die Prodd. der Rk. sind: *Benzoessäureanhydrid*, *Acetobenzoessäureanhydrid*, *Essigsäureanhydrid*, Benzoessäure und überschüssiger Eg. Die Rk. verläuft demnach komplexer, als nach der Theorie:



vorauszusehen war, jedoch steht dieser Verlauf in Übereinstimmung mit den Resultaten der Unters. des Vfs. über die gemischten Anhydride der cyclischen und acyclischen SS. (Ann. Chim. et Phys. [7] 19. 274; C. 1900. I. 505). Die Auffindung des *Benzoylchlorids* unter den Reaktionsprodd. gelang nicht, dagegen ließ sich seine intermediäre B. durch Erhitzen von 1 Mol. Benzoylchlorid mit 2 Mol. Eg. in Ggw. von etwas Retortenkohle nachweisen, wobei in 30 Minuten 950 Millemol., nach 1 Stde. die Gesamtmenge des Chlorids zers. wurden. Als Reaktionsprod. entstand

das gleiche Gemisch von Anhydriden und SS. wie oben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 648—50. [8/3.*]) DÜSTERBEHN.

M. Saizew, *Synthesen in der Reihe der monocyclischen Ketone mittels Jodzinkallyl*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat die Einw. von *Allyljodid* und *Zink auf Menthon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon* und *Carvon* studiert und hierbei die nachfolgenden Verbb., *Allylmenthyl*, Kp. 245—250°, *Allylcyclohexanyl*, Kp. 188—192°, *Allylmethylcyclohexanyl*, Kp. 205—209° erhalten. Bei der Oxydation derselben wurden Glycerine und SS. aus der Reihe der Äthylenmilchsäure erhalten. Gleichfalls wurde die Einw. von Bromessigester u. Zink auf diese Ketone studiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 105—6. 30/1.) FRÖHLICH.

C. Harries und Hans von Splawa-Neyman, *Über einen Aldehyd aus Pinen*. Nach HARRIES u. NERESHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 38; C. 1908. I. 522) entsteht bei der Zers. der Pinenozonide hauptsächlich Pinonsäure neben einem aldehydischen Prod. Wie die Vf. kürzlich gefunden haben, lassen sich die hydroaromatischen Ozonide besser durch Erwärmen mit Eg. als mit W. zers., wobei die B. von Aldehyden begünstigt wird. — Pinen wird in Eg. so lange ozonisiert, bis Brom-Eg. nicht mehr entfärbt wird. Das Ozonid bleibt in Lsg. Die Eg.-Lsg. wird auf dem Wasserbade langsam auf 90° erwärmt, wobei ein brennbares Gas, wahrscheinlich CO, entweicht. Die im Vakuum bei 35° vom Eg. befreite Lsg. hinterläßt einen Rückstand, der unter 12 mm Druck fraktioniert wird. Von den drei Fraktionen: I. bis 80°, II. 80—100°, III. 100—140°, reduziert die letzte Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg., riecht aldehydisch und gibt ein wl., aus verd. A. in kugligen Aggregaten kristallisierendes Semicarbazon, das bei 214—215° unter Zers. schm. Es liegt ein *Disemicarbazon*, $C_{12}H_{22}O_2N_6$, u. zwar wahrscheinlich vom *Pinonaldehyd*, vor. Genauere Mitteilungen sollen in kurzer Zeit erfolgen. — Theoretisch ist die Existenz zweier trans-isomerer Pinonaldehyde, $C_{10}H_{18}O_2$, möglich. Die Vf. haben bei verschiedenen Darst. des Aldehyds Differenzen zwischen den FF. der Semicarbazone beobachtet, nämlich F. 214—215° und F. 220°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 879—80. 20/3. [23/2.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Ph. Barbier und V. Grignard, *Umwandlung der Pinonsäure in Dimethyl-1,3-phenylessigsäure-4*. In der Absicht, das Monobromderivat der Pinonsäure darzustellen, erhitzten Vf. rac. Pinonsäure mit der äquimolekularen Menge Brom und einer dem Gewicht der Komponenten entsprechenden Menge W. 14 Stdn. im Rohr auf 100°. Hierbei erhielten sie eine braune Fl., die nach der Neutralisation durch $NaHCO_3$ vorsichtig durch HCl gefällt wurde, wobei sich zuerst braune Flocken, weiterhin Dimethyl-1,3-phenylessigsäure-4, $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 102°, abschieden. Die B. dieser S. vollzieht sich im Sinne der Gleichung: $C_{10}H_{18}O_2 = C_{10}H_{16}O_2 + H_2O + H_2$. *Methylester*, farblose, lichtbrechende, angenehm himbeerartig riechende Fl., Kp.₁₁ 120—121°. *Amid*, Nadeln aus W., F. 180 bis 181° (Hg-Bad). Die Ausbeute an Dimethylphenylessigsäure ist ziemlich gut; an Stelle der kristallisierten rac. Pinonsäure kann auch das ölige Gemisch von aktiver und rac. S. verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 646—48. [8/3.*]) DÜSTERBEHN.

Oskar Grohmann und Arjen Brouwer, *Über die Quecksilberdoppelsalze der Tetrahydronaphthylamine*. Mitgeteilt von Robert Behrend. Die Vf. haben gelegentlich beobachtet, daß beide *Tetrahydronaphthylamine* sich in verschiedenen Verhältnissen mit HCl , vereinigen. — *ac-β-Tetrahydronaphthylamin*. $C_{10}H_{11}NH_2$, $HCl, 2HgCl_2$. Aus dem Chlorhydrat und 2 Mol. $HgCl_2$ beim Kochen in wss. Lsg. Lange Prismen, F. 241,5—242°. — $(C_{10}H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$. Aus dem Chlorhydrat,

$\frac{1}{2}$ Mol. HgCl_2 u. überschüssiger HCl in h. W. Blättchen vom F. 221—222°. Geht beim Umkrystallisieren aus h. W. in das vorstehende Salz über. — *ar- α -Tetrahydro-naphthylamin*. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$. Aus 3 g Chlorhydrat und 4,5 g HgCl_2 in h., wss. Lsg., Tafeln, F. 179—180°. — $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Aus 2 g Chlorhydrat, 1,5 g HgCl_2 und 5 ccm konz. HCl in h. W. Doppelbrechende Blättchen, F. 217,5—219°. — $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$. Aus 1 g Chlorhydrat u. 3 g HgCl_2 in h. W. Prismatische Nadeln, swl. in k. W. Schwärzt sich bei 187°, F. 192,5 bis 193,5°. (LIEBIGS Ann. 365. 50—52. 25/2. [11/1.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)
POSNER.

L. Spiegel, *Die Hydrierung des Fluorens*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 884; C. 1908. I. 1547.) Der Vf. unterzieht die Mitteilungen von J. SCHMIDT und FISCHER (S. 182) einer kritischen Besprechung und weist das Verlangen SCHMIDTS, das *Fluorenerperhydrür* (*Fluorenerperhydrid*) aus der Literatur zu streichen, als unberechtigt zurück. — Der Vf. hat nach der bereits früher beschriebenen Methode das Fluoren reduziert. Das ölige Reaktionsprod., welches in einer Kältemischung kein Fluoren ausschied, wurde nach mehrstündigem Erhitzen mit Na mehrmals fraktioniert. Erhalten wurden eine Fraktion vom Kp. 253°, die sich als reines Fluorenerperhydrid erwies, eine Fraktion vom Kp. 256—258°, die neben dem Perhydrid höchstens Spuren niederer Hydride enthalten haben dürfte, u. eine höhersd. Fraktion, die aus niederen Hydriden bestehen muß. — *Fluorenerperhydrür*, D.²² 0,9203; $n_D^{22} = 1,486$; Mol.-Refr. gef. 55,66, ber. 55,635. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 916 bis 920. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

Hans Meyer, *Über neue Derivate des Anthrachinons (erste Mitteilung über Zweikernchinone)*. Vorläufige Mitteilung s. S. 658. Nachzutragen ist folgendes: Zur Darst. des *Dianthranols*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (Enolform), erhitzt man reines Anthrachinon mit der halben Gewichtsmenge 10%ig. NaOH und überschüss. Zinkpulver 6 Stdn. im Autoklaven auf 160°, schüttelt dann wiederholt mit etwas Luft, wodurch geringe Mengen von Anthrahydrochinon oxydiert werden, und filtriert die dunkelrotgelbe Fl. in ausgekochte, verd. H_2SO_4 oder besser sd. Eg. Aus Aceton, A. oder Eg. umkrystallisierbar. Durch 3-stdg. Kochen von 5 g mit 30 ccm HJ (D. 1,9), 1 g rotem P und 30 ccm Eg. entsteht Anthracendihydrür, durch Oxydation Anthrachinon. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, l. in Eg., Aceton und A. — *Dimethyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}(\text{OCH}_3)_2$, aus der alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; gelblichgrüne bis gelbbraune Krystalle (aus Bzl.) mit 1 Mol. Bzl. — Zur Darst. des *Bianthrans*, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$, läßt man zu der sd. Lsg. von Dianthranol in Eg. 10%ige Eisenchloridlsg. tropfen. (Monatshefte f. Chemie 30. 165—77. 15/3. 1909. [17/12.* 1908.] Prag. Chem. Lab. d. Dtsch. Univ.)
HÖHN.

J. D. Riedel, Akt.-Ges., *Über die Einwirkung von Alkalidichromat auf Agaricinsäure*. Das von THOMS u. VOGELSANG (LIEBIGS Ann. 357. 145; C. 1908. I. 259) beim Erwärmen von Agaricinsäure mit konz. H_2SO_4 erhaltene *Methylheptadecylketon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wurde im Laboratorium der Firma schon früher erhalten, ohne daß jedoch seine Struktur richtig gedeutet werden konnte; es entsteht in 60—70% Ausbeute und in solcher Reinheit, daß einmaliges Umkrystallisieren aus warmem Alkohol (96 Vol.-%) zur völligen Reinigung genügt, wenn man in die Lösung von 8,9 g Agaricinsäure in 100 ccm Eisessig bei 70—80° eine Lösung von Kalium- oder besser Natriumdichromat in Eisessig unter Rühren innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. einfließen läßt, noch $\frac{1}{4}$ Std. erwärmt, die Lösung in Wasser einträgt u. ausäthert; weiße Blättchen aus A., F. 55,5° (scharf); ll. in Bzn. u. Lg.; Oxim, F. 76,5—77,5°. — Die als Zwischenprod. anzunehmende Stearylacetoncarbonsäure konnte nicht

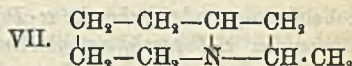
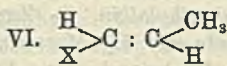
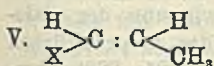
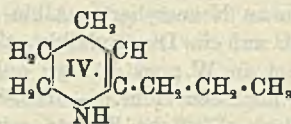
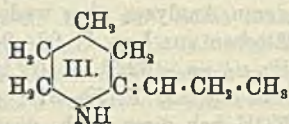
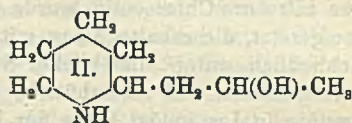
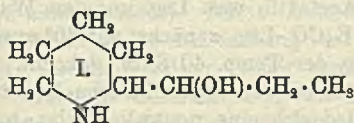
erhalten werden; oxydiert man bei gewöhnlicher Temp., so bleibt, abgesehen von einer geringen Menge Keton, die Agaricinsäure unverändert. (RIEDEL'S Berichte 1909. IX—X. Februar. Berlin. Lab. der Chem. Fabrik J. D. RIEDEL, Akt.-Ges.)
BUSCH.

Francesco de Grazia, *Über ein neues Hämatin. Vorläufige Mitteilung.* Die Unterss. ergeben, daß unter dem Einfluß des Pepsins in saurer Lsg. auf Blut ein *Hämatin* erhalten wird, das den spektroskopischen Eigenschaften nach im allgemeinen den auf andere Weise dargestellten Hämatinen entspricht, von ihnen jedoch durch eine geringere Menge N im Molekül sich unterscheidet. Das *Produkt* von der Zus. $C_{39}H_{55}N_7FeO_7$ stellt wahrscheinlich die erste Abbaustufe des Hämatinmoleküls durch die Pepsinverdauung vor. — Der Alkaleszenzgrad der Hämatinlsgg. beeinflußt im hohen Maße die Variationen des Spektrums. In saurer alkoh. Lsg. wurde konstant nur ein Absorptionstreifen zwischen C und D beobachtet. Das in A. Chlf. gel. Hämatin gibt ein von dem durch ARNOLD beobachteten verschiedenes u. mit dem des sauren Hämatins identisches Spektrum. Unter bestimmten Bedingungen kann dasselbe Spektrum von alkalischen, sauren und neutralen Hämatinlsgg. gegeben werden. — Die Ggw. von HCl in der Verdauungsfli. ist zur B. des Hämatins nicht notwendig; dies wird durch Einw. des Pepsins bei Ggw. jeder beliebigen anderen, auch organischen Säure, erhalten. Durch Einw. dieser Säuren bei Abwesenheit von Pepsin bildet sich Hämatin und Acidhämoglobin. — Das durch eine längere Verdauung modifizierte Hämatin wird in W. l. (Biochem. Ztschr. 16. 277—93. 15/3. [6/2.] Palermo. Lab. f. klin. Chemie der kgl. Univ.)
RONA.

Karl Löffler und Reinhold Tschunke, *Über die Konstitution des Conhydrins (optisch-aktives α -Äthylpiperidylalkin).* Nach LÖFFLER und FRIEDRICH (S. 550) kommt für das *Conhydrin* eine der Formeln I. oder wahrscheinlicher II. in Betracht. Die Vf. haben nun die Synthese von optisch-aktiven α -Pipecolylmethylalkinen versucht, um zum Conhydrin zu gelangen. Eine direkte Spaltung dieses Alkamins, das zwei asymm. C-Atome enthält und in zwei diastereomeren Formen auftritt, in seine optisch-aktiven Komponenten mittels Weinsäure etc. gelang nicht. Es wurde daher analog wie bei der Darst. des inaktiven Alkins aus dem inaktiven α -Allylpiperidin an das β -Conicein (1- α -Allylpiperidin) HJ angelagert, das Jodid mit Ag-Acetat umgesetzt, und das Acetat verseift. Hierbei wurden zwei diastereomere, optisch-aktive α -Pipecolylmethylalkine erhalten, die sich aber als nicht identisch mit dem Conhydrin erwiesen. Daher konnte das Conhydrin nicht die Konstitution des α -Pipecolylmethylalkins besitzen, sondern die allein noch mögliche Form für dasselbe mußte das von ENGLER und BAUER dargestellte α -Äthylpiperidylalkin (I.) sein. Hierfür sprachen noch andere Tatsachen. Nach früheren Verss. von LÖFFLER gibt das Conhydrin bei der Wasserabspaltung mittels rauchender HCl, neben α -Conicein, β -Conicein u. Isoallylpiperidin das γ -Conicein (IV.), dessen Entstehung aus dem Äthylpiperidylalkin durch intermediäre B. eines α -Allylpiperidins von der Zus. III. u. desmotive Umlagerung desselben zu erklären ist. In ähnlicher Weise lieferte die Wasserabspaltung mit P_2O_5 neben 1-Allyl- und 1-Isoallylpiperidinen das inaktive γ -Conicein. — α -Pipecolylmethylalkin gab unter gleichen Bedingungen kein γ -Conicein, sondern nur Allyl- u. Isoallylpiperidin. — Inaktives α -Piperidyläthylalkin lieferte mit P_2O_5 neben inaktiven α -Allyl- u. d-Isoallylpiperidin geringe Mengen γ -Conicein. — Das inaktive α -Äthylpiperidylalkin ist demnach die inaktive Form des Conhydrins, das, da die inaktive Base in zwei diastereomeren Formen bekannt ist, als eine der Komponenten der höher schm. Form (F. 99—100°) anzusehen ist.

Durch den Konstitutionsnachweis des Conhydrins sind zwei weitere Tatsachen erklärt. Die beiden optisch-aktiven Basen β -Conicein und α -Isoallylpiperidin sind

cis- und trans-Isomere des α -Allylpiperidins (V. und VI.; X = Piperidylrest). — Conhydrin u. *Pseudoconhydrin* können nicht stereoisomer sein, da das aus letzterer Base bei der Wasserabspaltung entstehende Pseudoconicein mit keinem der drei Coniceine aus Conhydrin identisch ist. — Sowohl aus Conhydrin, wie aus α -Pipicolymethylalkin wurde beim Erhitzen mit HJ und nachfolgender Behandlung des entstandenen Jodconiins mit Alkalien das ε -Conicein (VII. s. folgendes Ref.) erhalten. Während bei dem Pipicolymethylalkin der Prozeß in folgender Weise: Alkin \rightarrow Jodconiin, $\text{NC}_8\text{H}_{10}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \varepsilon$ -Conicein, verläuft, findet beim Conhydrin bei der Einw. von HJ zunächst unter Wasserspaltung eine intermediäre B. von β -Conicein statt, welches dann mit HJ das Jodconiin bildet. — Das Jodid aus Conhydrin und HJ erwies sich als identisch mit dem Anlagerungsprod. von HJ an β -Conicein, woraus sich obige Erklärung der Umsetzung ergibt. — ε -Conicein ist ein Gemisch einer stark linksdrehenden und einer rechtsdrehenden isomeren, gleich konstituierten Base, deren B. sich aus dem gleichzeitigen Entstehen zweier diastereomerer Jodide bei der Anlagerung von HJ an das β -Conicein erklärt.



Zur Darst. des β -Coniceins und des l-Isoallylpiperidins wurde nach LÖFFLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3326; C. 1905. II. 1497) das Conhydrin mit P_2O_5 auf 125° erhitzt. Aus dem Basengemisch, das aus der wss. Lsg. der Schmelze durch Alkalisieren u. nachfolgende Dest. mit Wasserdampf erhalten wurde, schied sich zunächst das β -Conicein in Nadeln ab. Die von diesem abfiltrirte Base wurde in das HCl-Salz übergeführt u. aus trockenem Aceton + absol. A. umkrystallisiert. In den ersten Mutterlaugen bleibt das γ -Coniceinchlorhydrat, dessen Reindarst. mit Hilfe des CdJ_2 -Salzes gelingt (s. u.). Durch wiederholtes Umkrystallisieren des auskrystallisierten Salzes aus Aceton wird das HCl-Salz des l- α -Isoallylpiperidins rein erhalten. Die aus dem Salz isolierte Base sd. bei $169,5$ – 170° ; D_{20}^{16} , 0,8672; $[\alpha]_D^{15} = -29,02^\circ$. — HCl-Salz. Nadeln, sl. in W. u. A.; weniger l. in trockenem Aceton, F. 189 – 190° . — Die Eigenschaften der l-Base stimmen mit denen der von LÖFFLER und FRIEDRICH beschriebenen d-Base überein, mit Ausnahme des Wertes für das optische Drehungsvermögen, der früher etwas niedriger gefunden worden ist.

β -Conicein gab mit rauchender HJ und rotem P bei 100° das Jodhydrat des Jodconiins, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NJ}\cdot\text{HJ}$; Nadeln, F. 195 – 198° ; zll. in sd. W., sl. in sd. A. — l- α -Isoallylpiperidin lieferte unter gleichen Bedingungen ein Jodconiinjodhydrat vom F. 194 – 198° , das in Krystallform etc. mit dem Salz aus β -Conicein übereinstimmte. Der unscharfe F. der Salze ließ einen sicheren Schluß auf ihre Identität nicht zu, weshalb sie getrennt verarbeitet wurden. — Durch Erwärmen einer Lsg. des HJ-Salzes (aus β -Conicein) mit Ag-Acetat u. Erhitzen der erhaltenen Lsg. mit KOH wurde eine körnigkrystallinische M. vom F. 38 – 62° erhalten. Aus dieser ließ sich durch Umkrystallisieren aus Lg. das rechtsdrehende α -Pipicolymethylalkin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$, isolieren, F. 84 – 86° , $\alpha_D = +22,5^\circ$ in 10% ig., absol.-alkoh. Lsg. im 5 dm-

Rohr. — HCl-Salz. Nadeln aus absol. Aceton; F. 141—142°. — $C_8H_{17}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Blättchen, F. 99°. — Pt-Salz. Hyazintrote Prismen; F. 111°. — Das Jodid aus l - α -Isoallylpiperidin liefert das gleiche Alkin. — In beiden Fällen konnte durch Verdunsten der Lg.-Mutterlaugen ein in Nadeln kristallisierendes, linksdrehendes Alkin (s. u.), die diastereomere Form der obigen rechtsdrehenden Verb., gewonnen werden.

Beim Erhitzen von β -Conicein, das bei -16° mit HCl gesättigt wurde, im Rohr auf 100° wurde das *salzsaure Chlorconiin*, $NC_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3, HCl$, erhalten; Nadeln, F. 199°; l. in A.; fast unl. in Aceton. — $(C_8H_{16}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus W.; F. 210—211°. — l - α -Isoallylpiperidin gab mit HCl unter gleichen Bedingungen ein identisches Prod. — Beim Erwärmen von salzsaurem Chlorconiin aus l - α -Isoallylpiperidin mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade wurde β -Conicein erhalten. In der gleichen Weise läßt sich umgekehrt die teilweise Umwandlung des festen Coniceins über das Chlorconiin in die isomere *fl.* Base durchführen. γ -Conicein konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber bicyclische Basen.

Das salzsaure Chlorconiin wurde mit Ag-Acetat in wss. Lsg. auf dem Wasserbade umgesetzt, die erhaltene Lsg. mit 20%ig. K_2CO_3 -Lsg. zunächst auf 40° erwärmt und schließlich unter allmählicher Steigerung der Temp. 40 Stdn. gekocht. Das durch Alkalisieren und Ausschütteln mit Ä. gewonnene kristallinische Reaktionsprod. wurde in Lg. gelöst. Aus der Lsg. schied sich eine neutrale Verb. ab, die sich wie ein an N acetyliertes Alkin verhielt, deren Analysen aber weder auf ein Mono-, noch auf ein Diacetylalkin stimmen; Blättchen aus Lg., F. 93—94°, sil. in A. und Ä.; l. in W.; wl. in Lg.; unl. in NaOH; $\alpha_D = -62,5^\circ$ in 10%ig., absol. alkoh. Lsg. im 5 dem-Rohr. — HCl-Salz. Nadeln aus A., F. 78—81°; gibt beim Stehen HCl ab. — Beim Kochen mit 30%ig. KOH gab diese Verb. das oben beschriebene, *rechtsdrehende α -Pipecolymethylalkin*. — Zur Gewinnung des *linksdrehenden α -Pipecolymethylalkins* wurde die Lg.-Mutterlauge des ursprünglichen Reaktionsprod. abgedampft, und der Rückstand dest. Der bei 225—229° übergehende Anteil kristallisiert nach einiger Zeit und wurde aus Lg. umkristallisiert. Hierbei wurde eine nicht einheitliche Krystallmasse (Nadeln u. Blättchen) erhalten, die in absol.-alkoh. Lsg. eine Linksdrehung ($\alpha_D = -7,2^\circ$) zeigte. Aus den Lg.-Mutterlaugen des linksdrehenden Alkins kristallisierten bei mehrtägigem Stehen Nadeln von der Zus. $C_8H_{17}ON$, die nach dem Umlösen in Lg. bei 64° schm. und in 10%ig., absol.-alkoh. Lsg. $\alpha_D = -14^\circ$ zeigten. Eine weitere Reinigung konnte infolge des Mangels an Material u. der großen Löslichkeit des Alkins nicht durchgeführt werden.

Beim Erhitzen von Conhydrin mit rauchender HJ im Rohr auf 140—145° wurde das gleiche jodwasserstoffsaurer Jodconiin (F. 196—197°) erhalten wie aus β -Conicein + HJ. Auch dieses Jodconiin lieferte bei der Umsetzung mit Ag-Acetat und bei der nachfolgenden Behandlung mit KOH das rechtsdrehende α -Pipecolymethylalkin. — Das *inaktive Pipecolymethylalkin* war bisher nur in Form der Mischung oder festen Lsg. beider diastereomerer Formen bekannt, die bei 48—49° schm. Wie bei den aktiven Alkinen ließ sich auch bei den inaktiven eine Trennung durch Umkristallisieren aus Lg. erreichen. Die in diesem Lösungsmittel schwerer l. Form wurde nach 4—5-maliger Krystallisation in Nadeln vom F. 75—76° erhalten; sie entspricht jedenfalls dem weniger l. rechtsdrehenden Alkin. — HCl-Salz. Nadeln aus Aceton, F. 105—106°. — Au-Salz. Blättchen, F. 92°.

Zur Isolierung des γ -Coniceins aus dem Basengemisch, das man bei der Einw. von P_2O_5 auf Conhydrin (s. o.) erhält, wird das bei der Dest. mit Wasserdampf erhaltene Destillat mit HCl genau neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit absol. Aceton ausgekocht, wobei das γ -Coniceinchlorhydrat neben geringen Mengen der Allylpiperidinchlorhydrate in Lsg. geht. Der zerfließ-

liche (sirupöse) Rückstand der Acetonlsg. wird nach dem Verdünnen mit W. mit äquimolekularen Mengen von KJ und CdJ₂ in konz. Lsg. versetzt und das ausgeschiedene Öl mit W. ausgekocht. Aus der wss. Lsg. scheidet sich das *Jodcadmiumsalz des γ -Coniceins* ab. — Wird die Wasserabspaltung aus dem Conhydrin mittels rauchender HCl bewirkt, so muß aus dem Basengemisch zunächst das α -Conicein als wl. Pikrat entfernt werden. Aus den ll. Pikraten der anderen Basen gewinnt man durch Zerlegung mit HCl zunächst die HCl-Salze und verfährt dann wie oben. — Das aus dem CdJ₂-Salz abgeschiedene γ -Conicein besaß die von HOFMANN und von WOLFFENSTEIN angegebenen Eigenschaften. Die beobachtete schwache Linksdrehung (ca. 0,1°) dürfte auf die Ggw. anderer Coniceine zurückzuführen sein. — C₈H₁₅N·HJ·CdJ₂. Nadeln aus W., F. 146—147°, swl. in k. W. — (C₈H₁₅N·HCl)₂PtCl₄. Nadeln aus A., F. 192°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 929—48. 20/3. [8/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler, *Konstitution und Synthese des ϵ -Coniceins (2-Methylconidin und Iso-2-methylconidin)*. Das ϵ -Conicein, welches aus Conhydrin durch HJ oder HBr und nachfolgende Behandlung des Jod-, bezw. Bromconiins mit KOH erhalten wird, ist ein Gemisch zweier stereoisomerer Coniceine. Sie lassen sich mit Hilfe der Bitartrate trennen. Die eine Base zeigt eine starke Linksdrehung: $[\alpha]_D^{15} = -87,34^\circ$, die andere Rechtsdrehung: $[\alpha]_D = +67,4^\circ$. Beiden kommt die Formel VII. des vorsteh. Ref. zu. Beide Basen ließen sich auch synthetisch aus dem α -Pipercolymethylalkin durch HJ oder HBr auf analogem Wege wie aus Conhydrin gewinnen. Durch d-Weinsäure gelang auch hier die Spaltung in die optischen Antipoden, doch reichte das Material zu einer vollkommenen Trennung nicht aus. Die Eigenschaften der Base u. ihrer Salze stimmen bis auf die Größe des Ablenkungswinkels mit den aus Conhydrin gewonnenen Basen überein. Entsprechend einem früheren Vorschlage (LÖFFLER, PLÖCKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1310; C. 1907. I. 1429) wird die rechtsdrehende Base von höherem Kp. als *2-Methylconidin* und linksdrehende, diastereomere Form als *Iso-2-methylconidin* bezeichnet.

Conhydrin wird mit rauchender HBr im Rohr auf 120—121° erhitzt, der mit W. verd. Bombeninhalt (HBr-Salz des Bromconiins) mit Kalilauge 1:1 auf dem Wasserbade erwärmt, die Base mit Wasserdampf abdestilliert u. mit Ä. aufgenommen. Aus der äth. Lsg. wird durch Pikrinsäure ein Pikrat (Nadeln aus Aceton-A., F. 220 bis 221°) erhalten, das nach dem Zerlegen mit HCl (1:1), Alkalischen der sauren Lsg. und Ausäthern eine Base, C₈H₁₅N, von den Eigenschaften des ϵ -Coniceins, gibt. Die Base wird mit einer wss. Lsg. von d-Weinsäure versetzt. Die Lsg. erwärmt sich und scheidet beim Erkalten ein d-Bitartrat aus, das sich durch wiederholtes Umkrystallisieren reinigen läßt. Die aus dem Salz abgeschiedene Base, *Iso-2-methylconidin*, sd. bei 143—145°; D.¹⁵ 0,8624; $[\alpha]_D^{15} = -87,34^\circ$; besitzt Coniceingeruch; wl. in W., ll. in A. und Ä.; zieht CO₂ aus der Luft an; ist gegen k. KMnO₄-Lsg. beständig; lagert nur 1 Mol. C₂H₅J an. — HCl-Salz. Zerfließlich. — C₈H₁₅N·HCl·AuCl₃. Gelbe Nadeln aus W., F. 198—199°. — (C₈H₁₅N·HCl)₂PtCl₄. Nadeln aus h. W.; F. 185°; swl. in A. — Saures d-weinsaures Salz, C₈H₁₅N·C₂H₄O₆ + 2H₂O. Spieße, F. 91—92°. Jodäthylat, C₈H₁₅N·C₂H₅J. Pulver; all. in W. u. A.; F. 180 bis 181°.

Die aus dem ll. d-weinsauren Salze mittels NaOH abgeschiedene Base wird in HCl-Lsg. mit h. HgCl₂-Lsg. gefällt. Die aus dem HgCl₂-Salz gewonnene Base, *2-Methylconidin*, sd. bei 151,5—154° (korr.); D.¹⁵ 0,8856; $[\alpha]_D^{15} = +67,4^\circ$. Die Base, deren Drehungswert noch um ein geringes höher liegen kann, unterscheidet sich von dem Iso-2-methylconidin sowohl durch ihren Kp. und ihre D., als auch durch die Löslichkeit und die FF. ihrer Salze. Sie ist daher nicht der Antipode

der linksdrehenden Base, sondern mit ihr diastereomer. — Saures d-weinsaures Salz, $C_8H_{15}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Dünne Nadeln, F. 72—73° (lufttrocken). — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln aus 90% ig. A., F. 184—185°. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln aus W., F. 167—168°. $C_8H_{15}N \cdot C_2H_5J$. Pulver, F. 165° unter Zers.

Das nach dem Verf. von LADENBURG dargestellte α -*Pipecolylmethylalkin* vom F. 47—49° ist ein Gemisch zweier diastereomerer Formen, und zwar erhält man die schwerer l. durch Umkrystallisieren aus Lg. rein; der F. steigt auf 75—76°. — Das Gemisch der beiden diastereomeren Formen wird, wie beim Conhydrin angegeben, mit HBr auf 125—130° erhitzt. Die Basen werden mit Hilfe der Pikrate isoliert. Die aus dem Pikrat gewonnene Base zeigt das gleiche Verhalten wie die aus dem Conhydrin erhaltene u. stellt ein Gemisch zweier diastereomerer 2-Methylconidine dar, die mit den aus Conhydrin gewonnenen identisch sind. Die Spaltung der inaktiven Base in die optisch-aktiven Komponenten gelingt mit Hilfe des d-Bitartrats. Die Base wird wie oben in einer wss. Lsg. von d-Weinsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein Bitartrat aus, das so lange umkrystallisiert wurde, bis es den F. 90—91° zeigt. Das aus dem Tartrat abgeschiedene *Iso-2-methylconidin* sd. bei 143—145°; D_{15}^{20} 0,8637; $[\alpha]_D^{15} = -41,56^\circ$. Das Drehungsvermögen der Base ist erheblich niedriger als das der entsprechenden aus Conhydrin; es ist dies auf eine unvollkommene Trennung von ihren Antipoden zurückzuführen, die sich aus Mangel an Material nicht durchführen ließ. — $AuCl_3$ -, $PtCl_4$ -Doppelsalz, Bitartrat und Jodäthylat zeigen die gleichen Eigenschaften, wie die entsprechende Base aus Conhydrin.

Nimmt man die mittleren Fraktionen des d-Bitartrats fort u. scheidet aus dem letzten Teile die Base mit NaOH ab, so erhält man eine gleichfalls links drehende Base. Aus dieser wird mittels l-Weinsäure(? Der Referent) das 2-Methylconidin, die diastereomere Form des Iso-2-methylconidins, gewonnen; Kp. 151—153,5°; D_{15}^{20} 0,8842; $[\alpha]_D^{15} = -41,62^\circ$. — d-Bitartrat(? Der Referent). $C_8H_{15}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Dünne Nadeln, F. 72—73°. — $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Körnige, orangefarbene Krystalle aus h. W.; F. 185—186°. — $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus h. W., F. 166°. — Jodäthylat, $C_8H_{15}N \cdot C_2H_5J$. Pulver, F. 166° unter Aufschäumen. — Die Rechtsform des Methylconidins befindet sich in mittleren Krystallfraktionen des d-Bitartrats, aus denen eine Base von $\alpha = +33,03^\circ$ u. D_{15}^{20} 0,8786 isoliert werden konnte. Diese Base ist aber ein Gemisch der beiden rechtsdrehenden und auch der beiden linksdrehenden Komponenten. Eine Reindarst. der beiden rechtsdrehenden Modifikationen dürfte, wenn überhaupt auf diesem Wege, nur mit sehr großen Mengen Material möglich sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 948—60. 20/3. [8/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Karl Löffler, *Über b-Pseudoconhydrin*. (Vgl. S. 552.) Der Vf. bestätigt die von ihm kürzlich ausgesprochene Vermutung, daß in dem *b-Pseudoconhydrin* von ENGLEB und KRONSTEIN ein *Monohydrat des Pseudoconhydrins*, $C_8H_{17}ON + H_2O$, vorliegt. Es wird in glimmerartigen, großen Lamellen erhalten, wenn man aus dem über das Chlorhydrat gereinigten Pseudoconhydrin die Base durch Alkalien abscheidet, die ausgeschiedenen Blättchen durch Schütteln mit warmem Ä. in Lsg. bringt und die äth. Lsg. erkalten läßt. Das Hydrat schm. bei 58—60°, wenn man es in eine auf 58° erwärmte Fl. bringt; bei allmählichem Anwärmen ist der F. sehr unscharf. Beim Liegen an der Luft trübt es sich, indem sich auf den Krystallblättern weiße Pünktchen bilden, die aus haarfeinen Nadelchen bestehen. — Das Hydrat wird auch beim Umkrystallisieren von reinem Pseudoconhydrin aus feuchtem Ä., dagegen nicht aus trockenem Ä. erhalten. — Bei eintägigem Stehen über konz. H_2SO_4 verliert das Hydrat sein Krystallwasser vollkommen unter B. von

wasserfreiem Pseudoconhydrin, bei eintägigem Stehen an der Luft größtenteils. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 960—62. 20/3. [8/3.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)
SCHMIDT.

Franz Sachs, *Über Ringschlüsse in Peristellung der Naphthalinreihe*. (Erste Abhandlung.) Eine Reihe wichtiger moderner *Küpenfarbstoffe* sind Anthracenderivate, in denen in Peristellung ein Ringschluß stattgefunden hat. Da im Gegensatz hierzu in der Naphthalinreihe noch sehr wenig über analoge Ringschlüsse bekannt ist, hat Vf. eine umfassende Unters. dieses Gegenstandes unternommen. Die Arbeit bringt zunächst eine Zusammenstellung der bisher bekannten cyclischen Periderivate des Naphthalins. Die hier veröffentlichten Verss. beschäftigen sich im wesentlichen mit heterocyclischen Periringschlüssen des *1,8-Naphthylendiamins* (I.). Dieses zeigt nach den bisher vorliegenden älteren Arbeiten hauptsächlich Neigung zur B. von Sechsringen, nicht aber von Siebenringen, da es mit o-Diketonen nicht so reagiert wie die o-Diamine, sondern eine Ketogruppe intakt läßt. Der Schluß des Sechsrings kann leicht bewirkt werden, indem als sechstes Ringglied N, S oder C eintritt. Letzterer Ringschluß läßt sich, abgesehen von den schon bekannten Rkk. mit Aldehyden, Ketonen und Säureestern oder -anhydriden, durch Einw. von Derivaten der Kohlensäure und Thiokohlensäure, sowie von Carbonsäuren und ihren Derivaten verschiedenster Art bewirken. Die mit Hilfe von *Ameisensäure* entstehende Grundsubstanz der ganzen Reihe von der Formel II. bezeichnet Vf. als *Perimidin* und die Derivate nach der in der Formel angegebenen Numerierung. Die Perimidine sind sämtlich farbig und zeichnen sich durch die B. wl. Nitate aus. Die aliphatischen Derivate sind starke Basen. Sie kuppeln mit Diazoniumsalzen. Auch die Kondensation des Naphthylendiamins mit Dicarbonsäuren wurde ausführlich untersucht. Die mit *Oxalester* entstehende, schon lange bekannte Verb. wurde als *Perimidin-2-carbonsäureester* (III.) aufgeklärt, und analog entsteht die freie Carbonsäure mit Hilfe von freier Oxalsäure. Mit *Malonester* entsteht *Perimidyl-2-essigsäureester* (IV.). Beim Verseifen desselben, sowie bei der Kondensation des Diamins mit freier Malonsäure entsteht CO₂ und *2-Methylperimidin* (V.), im letzteren Fall aber außerdem noch eine Verb. C₁₁H₈ON₂, die vielleicht die Konstitution VI. besitzt.

Mit β -Ketonsäureestern und β -Diketonen liefert das Diamin je nach den Bedingungen verschiedene Prodd. Mit *Acetessigester* entstehen z. B. folgende Verb.: 1. In der Kälte: *2-Methyldihydroperimidyl-2-essigester* (VII.), der beim Erhitzen Essigester abspaltet und Methylperimidin liefert. 2. Beim Erhitzen der Komponenten ohne Zusatz: *2-Acetylperimidin* (VIII.). 3. Beim Erhitzen des Diaminchlorhydrats mit Acetessigester in wss. Lsg. entsteht wie bei 1. *Methylperimidin* und Essigester. Da auch die substituierten Acetessigester ganz analog reagieren, kann man dies zur *Esterspaltung substituierter Acetessigester* benutzen. Ganz analog reagiert auch z. B. Benzoylacetone unter B. von Methylperimidin und Acetophenon. Letzteres reagiert eventuell noch mit überschüssigem Diamin.

Mit *Phthalsäure* (und anderen anhydridbildenden Dicarbonsäuren) entsteht in der Kälte *Perimidyl-2-o-benzoessäure* (IX.), beim Erhitzen oder bei Verwendung von *Phthalsäureanhydrid* das entsprechende Anhydrid, das Vf. als *Phthaloperinon-10* (X.) bezeichnet, indem er für den zugrunde liegenden Körper XI. den neuen Namen *Phthaloperin* einführt. Ganz analog liefern *Bernsteinsäure* und *Maleinsäure Succinoperinon* (XII.) und *Maleinoperinon* (XIII.). Siebengliedrige Ringe konnten niemals erhalten werden. Im übrigen zeigen die Periverbindungen die Reaktionsfähigkeit der o-Verbb. in noch erhöhtem Maße. Ist im neuen Periring eine Doppelbindung vorhanden, so tritt Farbe auf, während analoge Verbb. aus o-Diaminen (Azimide, Imidazole) farblos sind. Es entstehen also wohl durch die relativ zusammen-

gedrängte Lage der 3 Ringe neue Chromogene, die vielleicht bei einigen Küpenfarbstoffen eine Rolle spielen.

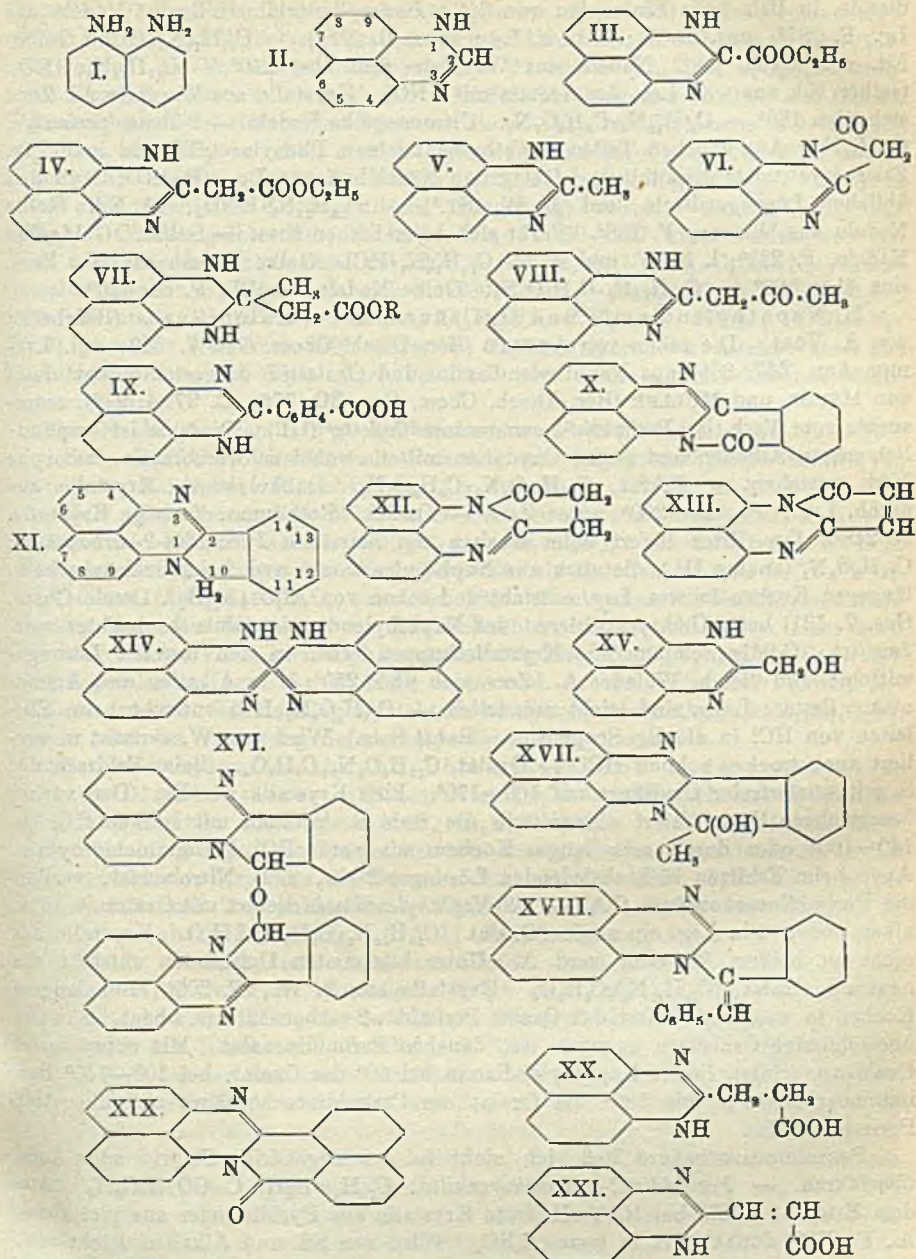
Experimenteller Teil. I. Naphthylendiamin und Monocarbonsäuren. (Mitbearbeitet von Bruno Mylo, A. Voss, M. Schwabacher und M. Steiner.) *1,8-Naphthylendiamin* (I.). Das technische Prod. wird durch Krystallisation aus ca. 30%ig. A. oder durch Vakuumdest. gereinigt. Kp_{12} ca. 205°. Weiße Krystalle, die sich allmählich bräunen. — *Perimidin*, $C_{11}H_8N_2$ (II.). Aus Naphthylendiamin beim Kochen mit 6 Tln. Ameisensäure. Beim Erkalten krystallisiert das Formiat, das mit NH_3 zers. wird. Grüne Krystalle aus A. Färbt sich bei 210° dunkel. F. ca. 222°; zll. in den meisten organischen Lösungsmitteln und in SS.; swl. in W. [My., V.*)] — $C_{11}H_8N_2 \cdot HCl$. Gelblichgrüne Nadeln aus verd. HCl; zers. sich gegen 300°. — $C_{11}H_8N_2 \cdot HNO_3$. Kryst., wl. Nd. Mattgrüne Nadeln aus A. oder h. W. — $C_{11}H_8N_2 \cdot C_6H_5(OH)(NO_2)_2$. Bräunlichgrüne Nadeln aus alkoh. Lsg., F. 226°. — $C_{11}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$. Krystalle aus verd. H_2SO_4 ; zers. sich gegen 300°. Liefert beim Umkrystallisieren aus W. das neutrale Salz $(C_{11}H_8N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, das sich bei 250° zers. — $(C_{11}H_8N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Hellgelbes Pulver. — Chromat. Gelber Nd., der sich durch Autoxydation rasch zers. — Formiat, $C_{11}H_8N_2 \cdot HCOOH$, F. 143°, erstarrt dann wieder und schm. bei 220° wieder, ist also anscheinend in die freie Base übergegangen. — Acetat, $C_{11}H_8N_2 \cdot C_2H_3O_2$. Hellgelbe Krystallbüschel, die erst bei 130°, dann bei 221° schm. (vgl. Formiat). — Oxalat, $C_{11}H_8N_2 \cdot C_2H_2O_4$. Gelber, kryst. Nd. aus alkoh. Lsg.; wl. in h. W. oder A.; zers. sich bei 270°. — Malonat, $C_{11}H_8N_2 \cdot C_3H_3O_4$, F. zuerst 158°, dann 222° (vgl. Formiat); leichter l. als Oxalat. — Brenztraubensaures Salz, $C_{11}H_8N_2 \cdot C_6H_4O_6$; swl. in W. und A.; F. 207°. — *Dinitroperimidin*. Aus Perimidin in k. Eg. beim Eintropfen in überschüssige k. HNO_3 (D. 1,40) und Erwärmen auf 40° ($\frac{1}{2}$ Stde.). Der gepulverte Nd. wird mit Aceton behandelt. Gelbbraune Nadelchen aus 40%ig. Essigsäure. Verpufft beim Erhitzen; wl. in Aceton; l. in Alkali mit rotvioletter Farbe. Das in Aceton l. zinnoberrote Prod. wurde noch nicht rein erhalten. — *p-Nitrobenzolazoperimidin*, $C_7H_{11}O_2N_5 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \cdot C_{10}H_6 : N_2H : CH$. Aus Perimidin in verd. Eg. mit Natriumacetat und diazotiertem p-Nitranilin. Blauvioletter Nd. Krystalle aus Bzl.; l. in Bzl., A. und Aceton; l. in Nitrobenzol mit dunkelblauer, in verd. Eg. mit roter, in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner, in HCl mit dunkelgrüner, in konz. HNO_3 mit gelbgrüner Farbe; swl. in W. und Alkali.

2-Methylperimidin (V.). Die Darst. ist schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 3027; C. 1906. II. 1433) beschrieben worden. Salze: (V.*) $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HNO_3$; wl. Nd. Zers. sich gegen 300°; l. in ca. 200 Tln. W. — $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$. Gelber Nd. von gleicher Löslichkeit. Färbt sich gegen 300° dunkel. — Acetat, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_2H_3O_2$, F. 130—140°. — Oxalat, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4 \cdot H_2O$, F. 232°; wl. in W. Verliert das Krystallwasser bei 90°. — Pikrat, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Kurze, dunkelgelbe Nadeln, F. 258°. — *p-Nitrobenzolazo-2-methylperimidin*, $C_{18}H_{15}O_2N_5 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \cdot C_{10}H_6 : N_2H : C \cdot CH_3$. Aus Methylperimidin in verd. Eg. mit Natriumacetat und diazotiertem p-Nitranilin. Violetter Nd. Krystalle aus Bzl. Zers. sich bei 165—190°; l. in A. (blauviolett), Eg., Ä., Chlf. (blau), Aceton (blauviolett), konz. H_2SO_4 und HCl (blaugrün), HNO_3 (dunkelgrün); swl. in W. und Alkalien (St.*). — *m-Nitrobenzolazo-2-methylperimidin*, $C_{18}H_{13}O_2N_5$. Analog der p-Nitroverb. Braunroter Nd. von ähnlichen Eigenschaften (St.*).

2-Äthylpyrimidin, $C_{13}H_{12}N_2$ (analog V.). Aus 2 g Diamin und 2 g Propionsäureanhydrid unter lebhafter Rk. Schließlich wird $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt. Gelbliche Nadeln aus 30%ig. A., F. 161°; swl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u.

*) Durch die in Klammern beige setzten Anfangsbuchstaben der Namen ist, wie im Original, der Anteil der einzelnen Mitarbeiter kenntlich gemacht.

SS. (SCH.*). — Chlorhydrat, Nadeln aus W. Zers. sich gegen 220°. — Sulfat, gelbe Nadeln, F. 199°. — Nitrat, swl. — Oxalat, gelber, krystallinischer Nd. aus alkoh. Lsg., F. gegen 230° unter Zers. — Acetat, ll. in W. Zers. sich über 260°. —



2-Propylperimidin, $C_{14}H_{14}N_2$ (analog V.). Aus 2 g Diamin und 2,1 g Buttersäureanhydrid. Gelbe Nadeln aus 30%ig. A., F. 157°; unl. in W.; sonst meist ll. (SCH.*). — $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln. Zers. sich bei 240°. — Sulfat. Krystalle aus

W., F. 232°. — Pikrat. Gelbbrauner, krystallinischer Nd., F. gegen 220° unter Zers. — Oxalat. Gelbe Nadeln, F. 222°, — Nitrat. Goldgelber Nd.: zwl.; F. 257° unter Zers. — *2-Phenylperimidin*, $C_{17}H_{12}N_2$ (analog V.). Aus 1,6 g Naphthylendiamin in Bzl. beim Eintropfen von 1,4 g Benzoylchlorid. Hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 187°; unl. in W.; l. in h. Lg.; sonst ll. (St.*). — $C_{17}H_{12}N_2 \cdot HCl$. Gelber Nd. aus alkoh. Lsg. Nadeln aus W. Zers. sich über 240°. — $C_{17}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$. Gelber Nd. aus wss. Lsg. des Acetats mit HNO_3 . Krystalle aus W.; l. in A. Zers. sich über 180°. — $C_{17}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. — *2-Benzylperimidin*, $C_{18}H_{14}N_2$. Aus gleichen Teilen Naphthylendiamin u. Phenylacetylchlorid in 50%ig. Essigsäure unter Eiskühlung. Gelbgrüne Nadelchen aus Lg., F. 194°; l. in den üblichen Lösungsmitteln, unl. in W. (St.*). — $C_{18}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$, wl. Nd. Gelbe Nadeln aus Wasser, F. 238°. Färbt sich beim Stehen rosa. — Sulfat. Goldgelbe Nadeln, F. 231°; l. in W. und A. — $C_{18}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Gelbe Nadeln aus W. Zers. sich über 180°. — $C_{18}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus W., F. ca. 210°.

II. Naphthylendiamin und Oxalsäure, bezw. Malonsäure. (Bearbeitet von A. Voss.) Die schon von AGUIAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 309; vgl. LIEBIGS Ann. 247. 365) aus Naphthylendiamin und Oxalester dargestellte und dann von MEYER und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 775; C. 97. I. 922) untersuchte rote Verb. ist *Perimidin-2-carbonsäureäthylester* (III). Dieselbe ist empfindlich gegen Alkalien und gegen Oxydationsmittel, wobei schwarzbraune, amorphe Ndd. entstehen. — Pikrat, $C_{14}H_{12}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Dunkelviolette Krystalle aus alkoh. Lsg., F. über 200° unter Zers. — Oxalat. Rotbraune, faserige Krystalle, F. 248°. Der Ester liefert beim Kochen mit Salzsäure *Perimidin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_8O_2N_2$ (analog III), die auch aus Naphthylendiamin und freier Oxalsäure beim längeren Kochen in wss. Lsg. entsteht und schon von AGUIAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 131) beim Umkrystallisieren des Naphthylendiaminoxalats beobachtet worden ist. Goldig schimmernde Krystallschuppen; swl. in den meisten Lösungsmitteln; l. in viel h. W. oder A. Zers. sich über 250°; l. in Alkalien und Ammoniak. Erstere Lsgg. sind leicht zersetzlich. — $C_{13}H_8O_2N_2 \cdot HCl$ entsteht beim Einleiten von HCl in die Eg.-Suspension. Rotes Salz. Wird von W. zersetzt u. verliert auch trocken schnell HCl. — Oxalat, $C_{13}H_8O_2N_2 \cdot C_2H_2O_4$. Beim Erhitzen der S. mit wasserfreier Oxalsäure auf 160–170°. Bote Krystalle aus Eg. Der vorher beschriebene Ester liefert ebenso wie die freie S. im Rohr mit starker HCl bei 140–160° oder durch sehr langes Kochen mit verd. HCl Perimidinchlorhydrat. Auch beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, verliert die Perimidincarbonensäure CO_2 . — *1,8-Naphthylendiamin* liefert mit Oxalsäure in k. alkoh. oder äth. Lsg. ein saures Oxalat. $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. Krystalle aus nicht zu heißem W. oder verd. A. Unter bestimmten Umständen entsteht das neutrale Oxalat, $(C_{10}H_{10}N_2)_2C_2H_2O_4$. Krystalle aus h. W., F. 205°. Bei langem Kochen in wss. Lsg. liefert das Oxalat Perimidin-2-carbonsäure (s. oben), u. wenn überschüssige Oxalsäure zugegen ist, daneben Perimidinoxalat. Mit entwässerter Oxalsäure erhitzt, liefert Naphthylendiamin bei 60° das Oxalat, bei 100–140° Perimidincarbonensäure, bis 180° das Oxalat der Perimidincarbonensäure und über 180° Perimidinoxalat.

Perimidincarbonensäure ließ sich nicht in das zugehörige Chlorid oder Amid überführen. — *Perimidin-2-carbonsäureanilid*, $C_{10}H_8 : N_2H : C \cdot CONHC_6H_5$. Aus dem Ester u. Anilin bei 160°. Hellrote Krystalle aus Pyridin oder aus viel absol. A., F. 278°; dunkelrot l. in konz. H_2SO_4 . Wird von SS. und Alkalien leicht zers. Erhitzt man 4,8 g Perimidin-2-carbonsäureester mit 3,2 g Naphthylendiamin auf 140–150°, so erhält man *2,2-Diperimidyl*, $C_{22}H_{14}N_4$ (XIV.). Dunkelrote, fast in allen Lösungsmitteln unl. Krystalle; wl. in sd. Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Bei 300° noch nicht geschm. Beständig gegen SS., von Alkalien

langsam zers. — *Perimidin-2-carbonsäuremethylester*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$. Aus Naphthylendiamin u. Oxalsäuremethylester beim Sieden (15—20 Min.). Carmoisinrote Nadeln aus A., F. 197°. Aus Naphthylendiamin und Oxalsäuremethylester entsteht hauptsächlich der Perimidincarbonsäureäthylester, ebenso mit Oxalsäuremonoäthylester. Bei der gewöhnlichen Darst. des Perimidincarbonsäureäthylesters (AGUIAR, l. c.) entsteht als Nebenprod. *äthylloxalsaures Perimidin*, $C_{11}H_8N_2 \cdot C_2H_4O_4$. Strohgelbe Krystallrosetten aus A., F. 204°. Liefert bei längerem Kochen das Oxalat. Reduziert man Perimidincarbonsäureester in sd. Eg. mit Zinkstaub und fällt die verd. Lsg. mit NH_3 , so erhält man *2-Oxymethylperimidin*, $C_{12}H_{10}ON_2$ (XV.) (event. zunächst als Acetat). Grüngelbe Nadeln aus verd. NH_3 -haltigem A.; F. 221°; ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. Ausgeprägt basisch. — Acetat, $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot C_2H_4O_2$. Citronengelber Nd.; ll. in h. W., F. 130—140° unter Verlust von Eg. Wird dann wieder fest u. schm. bei 220°. — Pikrat, $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Lamellen aus alkoh. Lsg. Zers. sich bei 230—240°. — Oxalat, $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot C_2O_4H_2$. Gelbe Krystalle, F. 223°. — Malonat, $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot C_3H_4O_4$. — Nitrat, $C_{12}H_{10}ON_2 \cdot HNO_3$. Zersetzt sich über 270°. Dasselbe Oxymethylperimidin entsteht auch aus Naphthylendiamin und Glykolsäure bei 150° oder auch beim Kochen mit Monochloressigsäure.

Aus Naphthylendiamin (5 g) und Malonsäure (6—8 g) entsteht bei 120—150° eine Verb. $C_{12}H_8ON_2$, die Vf. mit Vorbehalt als *1,2-Ketomethylenperimidin* (VI.) bezeichnet. Silbergraue Blättchen aus A.; zwl. in h. W.; ll. in h. A.; F. 210° unter Zers. Sehr beständig. Wird durch Erhitzen mit starker Salzsäure nicht verändert; wl. in Bzl., Ä., Aceton; völlig l. in konz. H_2SO_4 . Als Hauptprod. entsteht jedoch bei der genannten Rk. *Methylperimidin* als Malonat, das in h. W. ll. ist. Das Malonat, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_3H_4O_2$, schm. bei 189°. Kocht man 6 g Naphthylendiamin mit 25 g Malonsäureäthylester am Rückflußkühler, so entsteht neben einer noch nicht aufgeklärten Verb. *Perimidyl-2-essigsäureäthylester*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (IV.). Schwefelgelbe Krystalle aus verd. A., F. 152°; ll. in verd. A. Sublimiert im Vakuum anscheinend unzers. Ganz analog entsteht *Perimidylessigsäuremethylester*, $C_{14}H_{13}O_2N_2$, F. 184°. Bei der Verseifung liefern beide Ester Methylperimidin.

III. Naphthylendiamin und Phthalsäure und andere anhydridbildende Dicarbonsäuren. (Mitarbeit von Georg Meyerheim, H. Möhrke und Bruno Mylo.) *Phthaloperinon-10*, $C_{18}H_{10}ON_2$ (X.). Aus 6,5 g Phthalsäureanhydrid und 7 g Naphthylendiamin bei 150—230° (¼ Stde.). Scharlachrote, in der Hitze tiefrubinrote Krystalle aus Eg. oder Bzl., F. 227—228°. Läßt sich gut bei 13 mm Druck und 200° sublimieren. Violett l. in konz. H_2SO_4 oder HCl; ll. in Pyridin, dann abnehmend weniger in Bzl., Chlf., Essigester, A., Ä.; unl. in kaltem Alkali (Mx.*). — Jodhydrat. Stahlblaue Nadeln beim Einleiten von HJ in die Benzollsg. Wird durch W. dissoziiert. Trägt man Phthaloperinon bei gewöhnlicher Temp. in konz. HNO_3 ein, so entsteht *Dinitrophthaloperinon*, $C_{18}H_8ON_4(NO_2)_2$. Rote Nadeln aus Nitrobenzol oder Eg., F. 247°. Intensiv rot l. in Alkalien und NH_3 . Liefert bei der Reduktion, am besten mit NH_3 und H_2S , *Diaminophthaloperinon*, $C_{18}H_8ON_2(NH_2)_2$. Krystalle aus Bzl.; F. 255—260°. Blauviolett l. in A. und Essigester, rotviolett in anderen indifferenten Lösungsmitteln, rot in Eg. und Mineralsäuren (Mö.*). — *Dibromphthaloperinon*, $C_{18}H_8ON_2Br_2$, entsteht in Eg. mit überschüssigem Brom. Rote Nadeln aus Eg.; unl. in W., A., Ä.; swl. in k. Eg. Zers. sich über 240°; unl. in Alkali (Mö.*). Reduziert man Phthaloperinon in h. Eg. mit Zinkstaub, so entsteht *Diphthaloperinyläther*, $C_{36}H_{22}ON_4$ (XVI.). Gelbe Verb. Nur in Pyridin und Nitrobenzol l. Zers. sich erst bei Rotglut.

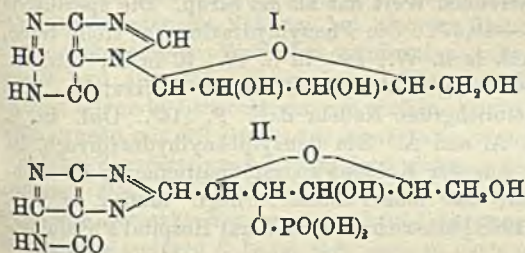
Trägt man feingepulvertes Phthaloperinon in äth. Magnesiumjodmethyllsg. ein und zers. nach halbstündigem Erwärmen mit Eis und verd. H_2SO_4 , so entsteht *10-Methylphthaloperinol-10*, $C_{19}H_{14}ON_2$ (XVII.), zunächst als Jodhydrat, das in alkoh.

Lsg. mit Alkali zers. wird. Olivbraune Rhomboeder aus A. oder Essigester, F. 241°. Tiefgrün l. in konz. H_2SO_4 (Mö.*). Die Salze sind rot. — Jodhydrat, $C_{10}H_4ON_2 \cdot HJ$ (s. oben). Rote Krystalle aus Eg., F. 324°; ll. in A.; swl. in W. — Pikrat, $C_{10}H_4ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Braunroter Nd. Krystalle aus Eg. Zersetzt sich bei 220°. Ganz analog entsteht 10-Äthylphthaloperinol-10, $C_{20}H_{16}ON_2$ (analog XVII.). Besitzt die gleichen Eigenschaften, wie die Methylverb., F. 243° (Mö.*). — 10-Phenylphthaloperinol-10, $C_{24}H_{18}ON_2$ (analog XVII.). Aus Phthaloperinon und Phenylmagnesiumbromid in Ä. Krystalle aus A. + Essigester, F. 282–284°. Weniger l. als die Methyl- und Äthylverb. (Mö.*). — $C_{24}H_{18}ON_2 \cdot HCl$. Braune Prismen aus A., F. sehr hoch. — 10-Benzylphthaloperinol-10, $C_{23}H_{18}ON_2$ (analog XVII.). Analog aus Phthaloperinon und Benzylmagnesiumchlorid. Rhomboeder aus A. + Essigester, F. 258–259°. Die Lsg. in H_2SO_4 ist erst grün, dann rotgelb (Mö.*). — 10-Benzalphthaloperin, $C_{23}H_{16}N_2$ (XVIII.). Aus Benzylphthaloperinol beim Kochen mit 20 Tln. Essigsäureanhydrid (5 Stdn.). Purpurrote Drusen aus A., Eg., Chlf. oder Bzl., F. 191° (Mö.*).

Perimidyl-2-o-benzoesäure, $C_{18}H_{13}O_2N_2$ (IX.), entsteht aus Naphthylendiamin und Phthalsäureanhydrid bei Ggw. von Eg., Toluol oder h. W. oder durch Erwärmen von Phthaloperinon mit Salzsäure. Gelbe Flocken ohne bestimmten F.; swl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln; l. in Alkalien und NH_3 ; unl. in SS. (Mx.*). — 11- (oder 14-) Nitrophthaloperinon-10, $C_{18}H_9O_3N_3$ (vgl. XI.). Aus Naphthylendiamin und 3-Nitrophthalsäure bei 185–200°. Dunkelrote Krystalle aus Eg., F. 210–215°; wl. in A.; unl. in W. und PAe. Aus denselben beiden Komponenten entsteht beim Aufkochen in Eg.-Lsg. nur *o-nitrophthalsäures 1,8-Naphthylendiamin*, $C_{18}H_{13}O_3N_3$. Gelbrote Krystalle, F. 195°; l. in h. W. (Mö.*). — 12- (oder 13-) Nitrophthaloperinon-10, $C_{18}H_9O_3N_3$ (vgl. XI.), entsteht analog mit 4-Nitrophthalsäure. Rote Krystalle aus Eg., F. 278–280° (Mö.). — 2-Perimidyl(2)-4-nitrobenzoesäure, $C_{18}H_{11}O_4N_2$ (analog IX.). Aus Naphthylendiamin und 4-Nitrophthalsäureanhydrid in äth. Lsg. Gelbbrauner, nach dem Trocknen hellziegelroter Nd.; swl. in h. W.; ll. in Ammoniak; unl. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei 205° vorstehendes Nitrophthaloperinon (Mö.*). — Dichlorphthaloperinon, $C_{18}H_9ON_2Cl_2$. Aus Naphthylendiamin und Dichlorphthalsäure (technisches Prod.) bei 280° oder besser beim Kochen in konz. Eg.-Lsg. Krystalle aus Eg., F. 235–237°. Tiefblau l. in konz. H_2SO_4 ; ll. in Bzl. und Chlf.; schwerer in den anderen Lösungsmitteln (Mö.*). — 2-Dichlorphenylperimidin(2)-o-carbonsäure, $C_{18}H_{10}O_4N_2Cl_2 = C_{10}H_6 : N_2H : C \cdot C_6H_2Cl_2COOH$. Aus Dichlorphthalsäureanhydrid und Naphthylendiamin in äth. Lsg. Gelbrot; l. in NH_3 , sonst swl. Liefert über 180° vorstehendes Dichlorphthaloperinon (Mö.*). — Dichlordibromphthaloperinon, $C_{18}H_9ON_2Cl_2Br_2$. Aus dem Dichlorphthaloperinon in Eg. durch Bromierung. Rotviolette Krystalle aus Bzl., F. 224°; ll. in Chlf. (Mö.*). — Dichlordinitrophthaloperinon, $C_{18}H_9O_5N_4Cl_2$. Beim Eintragen des Dichlorphthaloperinons in konz. HNO_3 und Erwärmen auf 40°. Gelbbraun; zers. sich bei 213–215°; l. in NH_3 mit roter Farbe (Mö.*). — Naphthaloperinon, $C_{22}H_{13}ON_2$ (XIX.). Aus 1,8-Naphthylendiamin und Naphthalsäureanhydrid bei 180–200° (ca. 10 Minuten) oder auch in h. Eg. Dunkelrote Krystalle aus Toluol oder Nitrobenzol, F. 253°; l. in Bzl., Nitrobenzol und Xylol, zwl. in Eg.; swl. in A., Ä., W. Sublimiert bei hoher Temp. unzers. Dunkelkirschtrot l. in konz. H_2SO_4 . Bildet mit HCl und HJ unbeständige, braunviolette Salze (ME.*). — Dinitronaphthaloperinon, $C_{22}H_{10}O_4N_4$. Die Lsg. von Naphthaloperinon in konz. H_2SO_4 wird in k. konz. HNO_3 eingetroppt. Rote Krystalle aus Bzl.; zers. sich zwischen 300–310°; l. in NH_3 (Mö.*). — Diaminonaphthaloperinon, $C_{22}H_{14}ON_4$. Aus der Dinitroverb. durch Reduktion mit Schwefelammonium. Blauvioletter Nd.; ll. in SS. mit roter Farbe, sonst wl.; zers. sich über 300° (Mö.*). — Dibromnaphthaloperinon, $C_{22}H_{10}ON_2Br_2$. Die Lsg. des Naphthaloperinons in Eg. wird mit Brom versetzt. Rote Nadeln aus

Anilin oder Nitrobenzol, F. 261°; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Mö.*). — *8-Perimidyl(2)naphthoesäure(I)*, $C_{23}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_6 : N_2H : C \cdot C_{10}H_6 \cdot COOH$. Aus Naphthaloperinon beim Kochen mit alkoh. KOH (4 Stdn.) und Eingießen in 20%ige Essigsäure. Brauner Nd.; wl. in den üblichen Lösungsmitteln; ll. in NH_3 und Pyridin. Geht bei 180° in Naphthaloperinon über (Mö.*). — *Perimidylpropionsäure (XX)*. Aus 0,5 g Bernsteinsäureanhydrid und 0,8 g Naphthylendiamin in Toluol. Gelblichgrau; l. in NH_3 ; F. 253°. Liefert beim Erhitzen auf den F. *Succinoperinon (XII)*, das auch durch direktes Zusammenschmelzen derselben Komponenten entsteht; F. 158°. Lsg. in HCl grün, in H_2SO_4 grün, in der Hitze braun, in Eg. rotviolett; wl. in Chlf., sonst swl. (ME.*). — *Perimidylacrylsäure*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (XXI). Aus 1,5 g Maleinsäureanhydrid in 20 ccm h. Eg. mit 2,4 g Naphthylendiamin in 10 ccm Eg. bei 30°. Braunrote Krystalle aus A.; zers. sich über 210°; l. in H_2SO_4 mit braunroter, in NH_3 mit orangeroter Farbe (ME.*). — *Maleinoperinon*, $C_{14}H_8ON_2$ (XIII). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus h. 50%ig. Essigsäure + W.; F. 161°; l. in H_2SO_4 mit indigoblauer, in HCl mit blauer, in Eg. mit weinroter, in Ameisensäure mit violetter Farbe; sl. in Pyridin; ll. in Chlf., weniger in A., Bzl. und W. Die braune Lsg. in alkoh. KOH zers. sich bald. (LIEBIGS Ann. 365. 53—134. 25/2. 1909. [13/7.* 1908.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Haiser und F. Wenzel, *Über Carnin und Inosinsäure*. (II. Mitteilung.) (Vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 157; C. 1908. II. 234; ferner NEUBERG, BRAHM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3376; C. 1908. II. 1693 u. die dort zitierten Arbeiten.) Sowohl *Inosinsäure* wie *Inosin* sind gegen siedende Alkalien beständig. Das basische Bariumsalz der Inosinsäure zers. sich beim 3-stünd. Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ im Rohr auf 120—180° nicht; ebenso verhält sich das Lithiumsalz gegen LiOH, sowie das Cäsiumsalz. Das basische Ba-Salz ist bei dieser hohen Temp. etwas l. in W. und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Drusen aus. Der P wird erst über 200° abgespalten; der sirupöse Rückstand des Filtrats vom $Ba_3(PO_4)_2$ ist nicht weiter zu verarbeiten. — Die Inosinpentose konnte nicht krystallisiert erhalten werden. $[\alpha]_D^{17}$ des im Vakuum gewichtskonstanten Sirups = $-19,9^\circ$, bzw. $-19,3^\circ$. Vorausgesetzt, daß in Inosin und Inosinsäure dieselbe Pentose enthalten ist, ist diese wahrscheinlich *d-Lyxose*. Verss., den Sirup zu Trioxylglutarsäure zu oxydieren, blieben ohne Erfolg. — Für *Inosin* läßt sich unter Annahme von *d-Lyxose* als Komponente Formel I. aufstellen.



Die Zersetzlichkeit durch SS. und Beständigkeit gegen Basen spricht für die Bindung zwischen einem C-Atom der Pentose und einem N-Atom des Hypoxanthins; daß letzteres in 7-Stellung substituiert ist, folgt daraus, daß es im Gegensatz zu Carnin u. Hypoxanthin mit Diazobenzolsulfosäure bei Ggw. von Alkali farblos bleibt.

Beim Kochen der *Inosinsäure* mit H_2SO_4 u. nach Entfernung von H_2SO_4 und Hypoxanthin wurden zuweilen Lsgg. erhalten, die nur geringes Reduktionsvermögen zeigten; dieses ließ sich auch durch weiteres Kochen mit H_2SO_4 nicht erhöhen. Es scheint von der mehr oder weniger intensiven Behandlung der Inosinsäure abzuhängen, ob die Reduktionswirkung kräftig auftritt oder nicht. — Die aus dem Ba-Salz der Inosinpentose, $Ba(C_6H_5O_5)_2$, isolierte, organische Substanz war nicht krystallisierbar und roch intensiv nach arabischem Gummi. Möglicherweise ist in

der Inosinsäure eine Polyose aus 2 oder mehr Pentosemolekülen enthalten. — Vers. zur Molekulargewichtsbest. der Inosinsäure in absoluter Ameisensäure ergaben, wohl wegen starker Dissoziation, Werte zwischen 144 und 154, statt ber. 348. — Die freie Glykophosphorsäure, bezw. das Gemenge von dieser und eventuell vorhandener freier Pentose, ergibt bei der Verarbeitung auf Osazon braune, bald verharzende Prodd., während bei Anwendung des Ba-Salzes der Pentosephosphorsäure das *Osazon* sich in der Hitze in hellgelben, feinen Kryställchen, beim Erkalten in dunkelgelben Nadelchen ausscheidet; F. 163°. Die Phenylhydrazinverb. der Pentosephosphorsäure konnte nicht rein erhalten werden. — Die annähernd gleiche Differenz der Molekulardrehungen zwischen Inosinpentose u. Pentosephosphorsäure einerseits, Inosin u. Inosinsäure andererseits bildet eine weitere Stütze für die Ableitung der Inosinsäure vom Inosin. — Bezüglich der Stellung des Phosphorsäurerestes erscheint am wahrscheinlichsten, daß er sich am α -Kohlenstoffatom der Pentose befindet. Formel II. steht mit allen bisher beobachteten Rkk. der Inosinsäure im Einklang; festzustellen sind jedoch noch das Mol.-Gew., die Natur der Pentose u. die Bindungsstelle der Phosphorsäure. (Monatshefte f. Chemie 30. 147—64. 15/3. 1909. [10/12.* 1908.] Wien. Privatlab. SCHEIBBS u. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

William F. Boos, *Der reduzierende Bestandteil der Hefenucleinsäure*. Zur Identifizierung des bei der Hydrolyse der Hefenucleinsäure entstehenden reduzierenden Körpers zerlegte Vf. 25,0 hefenucleinsaures Cu mit 1%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Die Zers. der Nucleinsäure wurde durch ammoniakalische $AgNO_3$ -Lsg. kontrolliert. Das Cu wurde durch H_2S entfernt, das eingedampfte Filtrat in einer Flasche mit frisch gefülltem Silberoxyd geschüttelt, bis in der überstehenden Fl. Ag nachweisbar ist. Die Lsg. ist mit H_2SO_4 schwach sauer zu erhalten. Der entstandene Basenniederschlag wird entfernt, und der Nd. gut ausgewaschen. Durch H_2S wird Ag entfernt, und das Filtrat bei geringer Hitze auf dem Wasserbade konzentriert. Durch BaO wird die vorhandene H_2SO_4 und die durch Zers. der Nucleinsäure entstandene H_3PO_4 entfernt. Durch A. wird aus der alkal. Fl. ein Körper von unbekannter Zus. ausgefällt, während die reduzierende Substanz in Lsg. bleibt. Durch H_2SO_4 wird der Baryt, durch Bleioxyd die H_2SO_4 und durch H_2S der Überschuß von Pb entfernt, das Filtrat durch Tierkohle entfärbt und über H_2SO_4 konzentriert. Durch Lösen in 75%ig. A. wurde die reduzierende Substanz gereinigt und über H_2SO_4 schließlich in Form eines Sirups gewonnen. Die reduzierende Kraft wurde durch FEHLINGsche Lsg. bestimmt, wobei sich ergab, daß reine Glucose den $4\frac{1}{2}$ fachen reduzierenden Wert hat als der Sirup. Die spezifische Drehung des Körpers ist $[\alpha]_D^{25} = -49,47^\circ$. Die Phenylhydrazinverb. stellt feine, gelbe Nadeln oder Rosetten dar, unl. in k. W., swl. in h. W., ll. in h., verd. A. F. 164°. Die Verb. ist sehr unbeständig und verharzt durch Luftzutritt. Die Benzylphenylhydrazinverb. stellt gelblichgrüne Nadeln dar. F. 114°. Unl. in h. und k. W., swl. in k. A., ll. in h. A. und Ä. Die Benzylphenylhydrazinverb. ist sehr beständig, $[\alpha]_D^{25} = -62,50^\circ$. Aus der Kohlenwasserstoffbestimmung ist nicht mit Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß eine Pentose vorliegt. (Journ. of Biol. Chem. 5. 469—75. Febr. 1909. [5/11. 1908.] Massachusetts General Hospital Physiolog.-chem. Lab.) BRAHM.

Alonzo Englebert Taylor, *Die Zusammensetzung und Ableitung des Protamins*. Nach einer eingehenden Schilderung der Gewinnung des Lachsspermas beschreibt Vf. die bei der Salzsäurehydrolyse entstandenen Aminosäuren. Aus 60,0 *Salmin* wurden erhalten 6,50 Prolin, 3,21 Aminovaleriansäure, 5,22 Serin. Ferner konnten aus 30,0 *Salmin* nach der KOSSELSchen Methode durch HCl 27,52 Arginin gewonnen werden. Das Protamin enthielt demnach 91,73% Arginin,

10,83% Prolin, 5,35% Valin und 8,70% Serin. Unter Zugrundelegung der Formel $C_{98}H_{174}N_{84}O_{17}$ würden sich berechnen: Arginin 94,07%, Prolin 10,16%, Valin 5,46%, Serin 13,91%. Die Differenz in den Serinwerten erklärt Vf. durch die zurzeit noch mühsame und nicht quantitative Serinbestimmungsmethode.

Die B. des Protamins erklärt sich Vf. wie folgt. In den Testikeln eines ausgewachsenen Lachses finden sich ca. 30,0 Salmin, zu deren B. die Aminosäuren von mindestens $\frac{1}{2}$ kg Muskel erforderlich sind. Der in die Flüsse aufsteigende Lachs nimmt nun nach dem Verlassen des See- oder Brakwassers keine Nahrung zu sich. Zu dieser Zeit sind die Testikeln reich an Histon, während Protamin nur sehr wenig vorhanden ist. Ausgewachsene Lachse verlieren während der Wanderungs- u. Laichperiode 2—5 kg. Dieser Verlust besteht zum Teil aus Fett oder Muskeln. Das Histon wird fraglos aus den Muskeln gebildet. Die Zirkulationsform der Eiweißkörper sind die Serumalbumine und Globuline. Aus denselben bilden sich in den Zellen Myosin, Reticulin etc. Diese Umlagerung betrifft auch die in den Eiweißkörpern enthaltenen Aminosäuren oder Gruppen derselben. Das Muskelprotein bildet sich aus den im Blut zirkulierenden Eiweißstoffen. Die B. des Histons in den Testikeln erklärt sich Vf. aus den Serumproteinen, die durch fermentative Wrkgg. gespalten und aus den einzelnen Spaltungsstücken das Histon bilden. Während bei der Wanderung des Lachses die Serumproteine verbrannt werden, findet eine Umwandlung des Muskelproteins in Serumprotein statt. Nach Ansicht des Vfs. geben die Eiweißkörper des Serums das Ausgangsmaterial ab, aus dem sich alle Eiweißverb. des tierischen Organismus bilden, und daß sich auch das Histon und Protamin aus aufgespaltenem Körpereiweiß bilden. (Journ. of Biol. Chem. 5. 389—98. Febr. 1909. [12/12. 1908.] California. Hearst Lab. of Pathology.)

BRAHM.

Alonzo Englebert Taylor, Die Synthese von Protamin durch Fermentwirkung.

Im Anschluß an frühere Verss. (Journ. of Biol. Chem. 3. 87—94; C. 1907. II. 412) teilt Vf. Resultate neuer Verss. über eine durch Fermentwirkung bedingte Synthese von Protein mit. 450,0 g *Salminsulfat* wurden in 20 l w. W. gelöst, die Rk. eben alkal. gemacht und so lange mit *Trypsin* behandelt, bis 1 Tl. der Fl. mit 3 Tln. absol. A. keine Fällung ergab, und dann mit H_2SO_4 so lange angesäuert, bis keine Trübung entstand. Die Fl. wurde konzentriert, die H_2SO_4 durch $Ba(OH)_2$ entfernt und der Barytüberschuß durch CO_2 ausgefällt. Aus der resultierenden Fl. wurden mit Hilfe der FISCHERSchen Estermethode die Aminosäuren isoliert. Die bei 100° und 10 mm Druck erhaltene Fraktion wurde mit W. verseift, die bei 200° und 10 mm Druck gewonnene Fraktion wurde mit Barytwasser verseift. Beide Aminosäurelsgg. wurden im Vakuum bei niederer Temp. bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Weiterhin wurde eine konz. Lsg. von Argincarbonat hergestellt und alle 3 Lsgg. vermischt. Die eine Hälfte der Mischung wurde mit 100 ccm Glycerin-Leberextrakt von *Schizothoerus Nuttallii* versetzt, die zweite Hälfte wurde mit 2,0 GRÜBLERS Pankreatin versetzt, und beide Mischungen unter Toluol bei Zimmertemp. 4 Monate lang stehen gelassen. Kontrollproben der Aminosäurelsgg. allein und mit einem Zusatz von Glycerinextrakt, der durch Kochen unwirksam gemacht war, wurden ebenfalls stehen gelassen. Letztere blieben klar, während die anderen 2 Lsgg. sich nach u. nach trübten. Sämtliche Proben waren nach 4 Monaten keimfrei. Nach Verdünnung mit 4 Tln. W. und Ansäuern mit H_2SO_4 gaben die Kontrollproben auf Zusatz von 3 Tln. absol. A. keine Fällung, während die beiden größeren Proben dicke, weiße Ndd. gaben. Der Nd. aus der mit Leberextrakt versetzten Lsg. wurde mit A. gewaschen, in W. gelöst u. wieder mit A. gefällt u. aus der wss. Lsg. durch Pikrinsäure gefällt. Nach der Reinigung über das Pikrat stellte der Körper ein leichtes, weißes Pulver dar. Ausbeute 5,3 g. Die Verb. war in 30 Tln. W. l. und konnte durch konz. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. oder 10%ig.

NaCl-Lsg. ausgesalzen werden. Mit Blutserum entstand ein dicker Nd. Der Körper wurde leicht durch Trypsin, nicht dagegen durch Pepsin angegriffen. Bei der Hydrolyse mit HCl lieferte 1,0 g der Substanz 0,89 g Arginin. Die Elementaranalyse zeigte gut stimmende Werte für Salmin:

Berechnet für $C_{16}H_{39}N_9O_2 \cdot H_2SO_4$: C = 40,25; H = 6,50; N = 26,41; H_2SO_4 = 20,55.
 Berechnet für $C_{30}H_{58}N_{17}O_4 \cdot 2H_2SO_4$: C = 39,52; H = 6,25; N = 26,12; H_2SO_4 = 21,51.
 Gefunden: C = 40,3; H = 6,7; N = 26,2; H_2SO_4 = 20,7.

Aus der mit Pankreatin versetzten Lsg. wurde durch A. kein Protamin erhalten. Der Nd. ist durch 10% NaCl-Lsg. aus wss. Lsg. nicht aussalzbar u. wird durch Trypsin und Pepsin angegriffen. Der N-Gehalt beträgt 22,2%.

Bezüglich der Wirksamkeit des Leberextraktes konnte Vf. feststellen, daß dieselbe von der Jahreszeit abhängig ist, in der die Muschel gesammelt wurde. Außer Trypsin konnte Vf. noch Erepsin darin nachweisen. Das Trypsin dieser Muschel unterscheidet sich von dem Trypsin der höheren Tiere durch eine höhere Resistenz gegen Hydrolyse. (Journ. of Biol. Chem. 5. 381—87. Februar 1909. [12/12. 1908.] California. Univ. HEARST Lab. of Pathology.)

BRAHM.

Physiologische Chemie.

A. Tröndle, *Permeabilitätsänderung und osmotischer Druck in den assimilierenden Zellen des Laubblattes*. Vf. stellte eine Reihe von Unters. über die Zunahme der Plasmapermeabilität durch eine Erhöhung der Belichtung an. Als Versuchsobjekte dienten die Blätter von *Tilia cordata* u. *Buxus sempervirens rotundif*. Vf. konnte nachweisen, daß in den assimilierenden Zellen der Blätter die Permeabilität für Kochsalz u. wohl auch für andere Elektrolyte mit steigender Beleuchtung zunimmt, mit abnehmender Beleuchtung fällt. Der osmotische Druck in den Blattzellen betrug bei der Linde 20—26 Atmosphären, bei *Buxus* ebenfalls 22—26 Atmosphären. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 71—78. 25/3. [24/2] Basel. Botan. Inst.)

BRAHM.

P. A. Levene, *Über die gepaarten Phosphorsäuren in Pflanzensamen*. Aus dem Hanfsamenmehl dargestelltes *Phytin* wie auch aus dem käuflichen *Phytin* gelang es, zwei Substanzen zu erhalten, die eine mit kaum Spuren von Inosit und viel Kohlenhydrat (scheinbar zur Glucuronsäuregruppe gehörig), die andere scheinbar ganz ohne Kohlenhydrat im Molekül. Die Trennung beider beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Substanzen in Eg. Die elementare Zus. der beiden Substanzen ist ziemlich ähnlich. (Biochem. Ztschr. 16. 399—405. 15/3. 1909. [22/12. 1908.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.)

RONA.

Carl Neuberg, *Notiz über Phytin*. Vf. hat an acht verschiedenen *Phytin*-präparaten die Angabe LEVENES über die Zerlegung des *Phytins* in die eigentliche Inositphosphorsäure und in eine (wahrscheinlich) Glucuronsäure-Phosphorsäure nachgeprüft (vgl. vorstehendes Ref.) und fand, daß von der Ggw. einer Kohlenhydratphosphorsäure im nach POSTERNAK dargestellten *Phytin* nicht gut die Rede sein kann. Über die anderen die Zuverlässigkeit der LEVENESchen Angaben betreffenden Bemerkungen vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 16. 406—10. 15/3.)

RONA.

Christian A. Hertel, *Über das Vorkommen von Skatol und Indol im Holze von *Celtis reticulosa* (Miquel)*. Bei der Unters. des Holzes von *Celtis reticulosa* (Miquel), einer Urticacee, konnte Vf. die Anwesenheit von *Indol* u. *Skatol* nachweisen. Das *Skatol* fand sich nur in dem Stammholze, nicht dagegen in dem Holz

der Zweige, der Rinde oder den Wurzeln. Die Menge des Skatols betrug ca. 0,01%. Indoleessigsäure konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Vf. glaubt, daß der Ursprung des Skatols in dem Tryptophan zu suchen sei. (Journ. of Biol. Chem. 5. 489—92. Februar 1909. [13/11. 1908.])
BRAHM.

W. Palladin, *Über Prochromogene der Atmungschromogene von Pflanzen.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. S. 387 und früher.) Auf Grund neuer Beobachtungen kommt Vf. zum Schluß, daß die Atmungschromogene, die aus Glucosiden entstanden sein müssen, in der Zelle an gewisse Verbb. gebunden sind, und schlägt für letztere den Namen *Prochromogene* vor. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 371—76. 15/3. [4/3.])
FRÖHLICH.

Wl. Butkewitsch, *Das Ammoniak als Umwandlungsprodukt stickstoffhaltiger Stoffe in höheren Pflanzen.* Um zu prüfen, ob die Annahme einer der Asparaginbildung vorausgehenden Spaltung der primären Zerfallsprodd. der Eiweißstoffe bis zum *Ammoniak* der Wirklichkeit entspricht, setzte Vf. Keimlinge der Einw. gewisser die Synthese des Asparagins hemmender Stoffe (Anästhetica) aus und untersuchte auf eine eventuelle Ansammlung von NH_3 . Die Verss. an Lupinenkeimlingen unter Anwendung von Toluol als Anästheticum zeigten, daß der Ammoniakgehalt der mit Toluol behandelten Keimlinge ein bedeutend höherer als der bei normalen Bedingungen beobachtete ist, und zwar ist die B. von NH_3 bei ersteren von der Sauerstoffanwesenheit abhängig. — Ferner konnte man eine Anhäufung von NH_3 in solchen Bedingungen erwarten, wo ein Aufbau von Eiweißstoffen, Asparagin etc. infolge von Erschöpfung der dazu dienenden kohlenstoffhaltigen Reservestoffe unmöglich wird, d. i. in Hungerverss. Es ergab sich, daß hungernde Pflanzen, die ihre beweglichen organischen Reservestoffe erschöpft haben, eine Anhäufung von NH_3 in solchen Mengen zeigen, die die gewöhnlichen in normalen Keimlingen beobachteten um vieles übertreffen. — Die Ammoniakbildung geht auf Kosten der in den Keimlingen vorhandenen *Aminosäuren und Amide* vor sich. Was die zur NH_3 -Bildung führenden Desamidierungsprozesse anlangt, so kann man auf Grund der Verss. annehmen, daß in diesen die Desamidierung mit Oxydationsvorgängen verknüpft ist. Bei den Autodigestionsverss. an Lupinenkeimlingen fand keine Umwandlung des festgebundenen N in locker gebundenen statt. (Biochem. Ztschr. 16. 411—52. 25/3. [4/1.] Novo-Alexandria. Pflanzenphysiolog. Lab. des Inst. für Land- und Forstwirtschaft.)
RONA.

Walther Hausmann, *Die photodynamische Wirkung des Chlorophylls und ihre Beziehung zur photosynthetischen Assimilation der Pflanze.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner mit kristallinischem Chlorophyll von WILLSTÄTTER (vgl. LIEBIGS Ann. 358. 267; C. 1908. I. 1279) ausgeführten Unterss. in folgenden Sätzen zusammen. Alkoh. Blätterauszüge wirken *photodynamisch* auf rote Blutkörperchen und auf Paramazien. Diese Wrkg. haben wir in erster Linie dem Chlorophyll zuzuschreiben. Die photodynamische Wrkg. chlorophyllhaltiger Pflanzenauszüge und des reinen Chlorophylls erfolgt in jenen Spektralbezirken, in welchen die hauptsächlichste Assimilation der Pflanze stattfindet. Diese Eigenschaft mit dem Umstande zusammengehalten, daß auch in der Pflanze eine geringe Fluorescenz vorhanden ist, welche nötig ist zum Eintritt der photodynamischen Wrkg., macht es sehr wahrscheinlich, daß das Chlorophyll in der Pflanze, nach Art der photodynamischen Substanzen wirkend, im Lichte die Assimilation anregt. Ebenso ist der zum Eintritt photodynamischer Wrkg. nötige Sauerstoff in der Pflanze vorhanden. Die bisher bekannt gewordenen Tatsachen über die Verbreitung photodynamischer Substanzen in der Pflanze sprechen ebenfalls für den innigen Zusammenhang zwischen Photo-

synthese und photodynamischer Wrkg. *Phylloporphyrin* wirkt ebenso photodynamisch wie *Hämatoporphyrin*. Die nahe Verwandtschaft zwischen Blutfarbstoff und Chlorophyll erweist sich auch in dieser ihren Derivaten gemeinschaftlichen Eigenschaft der photodynamischen Wrkg. (Biochem. Ztschr. 16. 294—312. 15/3. [1/2.] Wien. Physiolog. Inst. der Hochschule für Bodenkultur.)

RONA.

Ivar Bang, *Physiko-chemische Verhältnisse der Blutkörperchen*. Blutkörperchen vom Kalb werden in Rohrzuckerlsg. direkt nicht agglutiniert; wird aber das (arterielle) Blut zuerst mit Kochsalzlsg., wie überhaupt mit Salzen stärkerer SS. ausgewaschen, so werden die Blutkörperchen derartig verändert, daß eine folgende Rohrzuckerbehandlung *Agglutination* herbeiführt. Ochsenblut (wahrscheinlich aus der V. subelaria stammend) hingegen wird wegen des größeren Gehaltes an CO₂ in Rohrzuckerlsg. direkt agglutiniert. Die Agglutination von CO₂-beladenen Blutkörperchen wird nach einiger Zeit aufgehoben; dies trifft nicht so oft für mit HCl-beladene Blutkörperchen zu. Ist der HCl-Gehalt gering, wird die Agglutination sehr langsam, beim größeren Gehalt überhaupt nicht gel. Die *Agglutination* hängt von einer Säurebelastung ab, während der Deglutination die erfolgte Dissoziation der entsprechenden Verb. entspricht. Die SS. gehen wahrscheinlich mehr oder weniger leicht dissoziierbare Verb. mit Lipidstoffen besonders der Plasmahaut ein, und die hierdurch eingetretene Veränderung (die in der Wanderung der Lipide von dem Zellinneren an die Oberfläche und dadurch bedingte Verminderung der Oberflächenspannung ihren Ausdruck findet) bildet die Voraussetzung der Agglutination. — Auch Alkalien, besonders die dreiwertigen Basen, können Agglutination bewirken. — Was die Permeabilität der Blutkörperchen betrifft, weist Vf. nach, daß die Blutkörperchen für Kochsalz verhältnismäßig leicht permeabel sind. Eine Diffusion von NaCl findet auch dann statt, wenn das Blut in eine andere Salzlsg. übergeführt wird. — Nach Sodabehandlung bekommen die Blutkörperchen (u. zwar augenblicklich) eine größere Resistenz gegen Verdünnung; auch nach Säurebehandlung ist die Sodawrkg. beinahe ebenso groß wie auf das ursprüngliche Blut. Man muß wohl annehmen, daß Soda u. Alkali überhaupt ein schnelles Herausdiffundieren der S. bewirkt. — Die Unterss. des Vfs. (über Einzelheiten vgl. Original) zeigen, daß der *isotonische Koeffizient* keine konstante Größe darstellen kann. (Biochem. Ztschr. 16. 255—76. 15/3. [1/2.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.)

RONA.

Otto Warburg, *Zur Biologie der roten Blutzellen*. Vf. legte sich die Frage vor, ob die kernlosen, ferner die kernhaltigen *Erythrocyten* einen oxydativen Stoffwechsel besitzen, u. ob ein Unterschied zwischen kernhaltigen u. kernlosen besteht. Wie die Verss. zeigen, gelingt es mit voller Sicherheit, einen oxydativen Stoffwechsel kernloser Erythrocyten zu messen. Mit den Blutzellen normaler, erwachsener Menschen ist der Nachweis nicht sicher; dagegen sind die Ausschläge groß mit dem Blut junger Kaninchen. Die Größe der Sauerstoffatmung war sehr verschieden; es stellte sich heraus, daß sie sich vorhersagen läßt auf Grund des histologischen Bildes: sie geht parallel der Basophilie, d. h. in den untersuchten Fällen der Jugend der Zellen. Hierbei bleibt unentschieden, ob nur die basophilen oder alle Erythrocyten atmen. Eine große Zahl basophiler Zellen ohne kernhaltige Erythrocyten findet man in der Regel bei jungen (5—20 Tage alten) Kaninchen. Die (kernhaltigen) Erythrocyten normaler ausgewachsener Vögel haben eine sehr erhebliche O-Atmung; jedenfalls ist sie von einer ganz anderen Größenordnung als die der Erythrocyten normaler erwachsener Säugetiere. (Bezüglich der Methodik und weitere Einzelheiten vgl. Original.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 112—21. 13/3. [13/2.] Heidelberg. Mediz. Klinik.)

RONA.

Bruno Böhm, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Permeabilität der Gefäßwände*. Als die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden anzuführen. Mechanische Blutdrucksteigerung infolge Splanchnicusreizung führt zu keiner Zunahme des Trockengehaltes im Blut. Trotz hoher Blutdrucksteigerung infolge Adrenalininjektion kommt es durchaus nicht in allen Fällen zu einer Zunahme des *Trockengehaltes des Blutes*. Nur mehrere ($3\frac{1}{2}$ —4) Minuten nach der Injektion kommt diese sicher zur Beobachtung, und ist auf besondere, die Injektion begleitende Verhältnisse, nicht auf die Blutdrucksteigerung zurückzuführen. Bei Blutentzug (auch nach Adrenalininjektion) tritt in sehr wenigen Sekunden eine merkliche Verdünnung des Blutes ein. Blutdrucksenkung und Verdünnung des Blutes gehen durchaus nicht immer Hand in Hand. — Bei Asphyxie kommt es nicht zu einer Zunahme des Trockengehaltes des Blutes; diese Tatsache ist ein neues Argument gegen die Annahme, daß innerhalb der physiologischen Grenzen *Blutdruckschwankung notwendigerweise Filtration* hervorrufen muß, u. sie zeigt auch, daß CO_2 die Permeabilität der Gefäße nicht merklich beeinflusst. Nach intravenöser Injektion von wenigen ccm Galle beim Hund kommt es bei stark gesteigerter Gallenabsonderung zu einer wesentlichen Zunahme des Trockengehaltes des Blutes; dabei sinkt der Blutdruck stetig. (Biochem. Ztschr. 16. 313—54. 15/3. [11/2.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Oskar Bail und Kyuzo Tsuda, *Beobachtungen über die Bindung bakteriolytischer Immunkörper an Vibrionen*. Cholera-vibrionen, die mit inaktivem Rinderserum sensibilisiert sind, geben die aufgenommenen bakteriolytischen Immunkörper leicht an NaCl-Lsg., Meerschweinchen- u. Rattenserum ab. An inaktives Rinder-, Pferde-, Schaf- und Schweineserum geben sie hingegen nicht nur keine Immunkörper ab, sondern nehmen noch solche auf. Die Vibrionen nehmen ferner aus NaCl-Lsg. u. den ersterwähnten beiden Seris keine immunisatorisch erzeugten Choleraambozeptoren auf, wohl aber aus den letzterwähnten vier Seris. Mit Immunserum sensibilisierte Vibrionen verhalten sich im Prinzip analog den mit n. Immunkörpern vorbehandelten. Aus aktivem Serum nehmen die mit inaktivem Rinderserum sensibilisierten Vibrionen weit weniger Immunkörper heraus als aus inaktivem, u. der Rückstand aus Vibrionen, die mit aktivem Serum vorbehandelt sind, absorbiert überhaupt keine mehr. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Abt. 1. 772—800. 25/3. [6/3.] Prag. Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.)

PROSKAUER.

Sigmund Fränkel, *Über Lipotide*. 2. Mitteilung. **Alexander Nogueira**, *Über die ungesättigten Phosphotide der Niere*. Vff. konnten aus der Rinderniere drei ungesättigte *Phosphotide* darstellen. Eins von diesen hatte die Eigenschaften des *Kephalins*; ist aus der äth. Lsg. durch absol. A. fällbar, ist ungemein sauerstoffavid; beginnt um 125° zu schmelzen, zers. sich bei 135° , Jodzahl 70,38%, ll. in Ä., l. in Chlf., swl. in sd. A., unl. in W. u. reinem A. — Aus der kephalinfreien Lsg. wurde als Cd-Verb. eine Substanz, $\text{C}_{78}\text{H}_{133}\text{N}_3\text{P}_2\text{O}_{21}\text{Cd}_2\text{Cl}_6$ (entspricht dem *Triaminodiphosphatid* $\text{C}_{78}\text{H}_{131}\text{N}_3\text{P}_2\text{O}_{21}$) isoliert. Ist amorph, schm. scharf bei 205° ohne Zers., unl. in W., absol. A., l. in Ä., Bzl, unl. in Aceton. Die äth. Lsg. wird von Methylacetat gefällt. Diese addiert 2 Mol. CdCl_2 , wie auch 2 Mol. HCl. Jodzahl der Cd-Verb. 63,48, die der freien Verb. 82, was für eine ungesättigte Verb. spricht. Von den N scheinen zwei in Form von Cholin enthalten zu sein (vergl. die Best. der Methylgruppen am N). — Neben diesem Körper wurde noch ein *Diaminomonophosphatid* beobachtet; dieses addiert keine HCl, verbindet sich aber mit Cd. Zus. der Cd-Verb.: $\text{C}_{34}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{PO}_{10}(\text{CdCl}_2)_2$, Jodzahl 25,81%, bezw. der Cd-freien Substanz 37,83%. Ein N-Atom liegt in Form von Cholin vor. U. Mk. krystallinisch, schm.

bei 215° ohne Sintern oder Schäumen, unl. in W., Ä., absol. A., wl. in h. Bzl. (Biochem. Ztschr. 16. 366—77. 15/3. [15/2.] Wien. Lab. d. SPIEGLER-Stiftung.)
RONA.

Sigmund Fränkel, *Über Lipotide*. 3. Mitteilung. Alexander Nogueira, *Über die Wechselwirkung der ungesättigten Nierenphosphatide mit Farbstoffen*. Vf. prüften die aus der Niere gewonnenen drei ungesättigten, sauerstoffaviden Phosphatide (vgl. vorstehendes Ref.) in ihrer Wechselwrg. mit Methylenblau. Es zeigte sich, daß das am stärksten gesättigte Diaminomonophosphatid die stärkste entfärbende Wirkung für Methylenblau besitzt. — Keines der drei Nierenphosphatide reagiert mit Indigcarmin. — Die größere Entfärbungskraft gewisser pathologischer Nieren gegen normale auf Methylenblei beruht vielleicht auf einer Anreicherung des pathologischen Gewebes an dem betreffenden Phosphatid. (Biochem. Ztschr. 16. 378—82. 15/3. [10/2.] Wien. Lab. der L. SPIEGLER-Stiftung.)
RONA.

E. Salkowski, *Über die Bindung des Eisens im Nucleoproteid der Leber*. Das Eisen im Nucleoproteid ist so locker gebunden, daß es sich schon bei der Einw. ganz schwacher Natriumcarbonatlg. in der Siedehitze vollständig abspaltet. Jedenfalls sind dem Muskelprotein wechselnde Mengen einer sehr eisenreichen Verb. beigemischt. Die Natur dieser Verb. und den Grund, warum ihre Quantität wechselt, müssen weitere Unterss. aufklären. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 19—21. 13/3. [16/1.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

E. Fauré-Frémiet, *Bau des Makronucleus der gewimperten Infusorien*. Die ultramikroskopische Unters. ergab bei *Campanella umbellaria*, daß die granulöse Struktur des Makronucleus von der Rk. des umgebenden Mediums abhängig ist. Der Makronucleus scheint durch ein negatives Kolloid gebildet zu sein, der die mkr. Granulae einschließt. Unter dem Einfluß von $\frac{1}{1000}$ -n. NaOH werden die Granulae submikroskopisch, mit $\frac{1}{500}$ -n. NaOH wird die Lsg. optisch leer. Der Vorgang ist reversibel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 659—61. [8/3.*])
GUGGENHEIM.

Emil Holmgren, *Stoffliche Veränderungen der quergestreiften Muskelfasern*. Die Flügelmuskeln verschiedener Neuropteren werden mit Chromosmiumgemisch von JOHNSON (70 Teile 2,5%ig. $K_2Cr_2O_7$, 10 Teile 2%ig. Osmiumsäure, 15 Teile 1%ig. $PtCl_4$, 5 Teile Eg.) in verschiedenen Bewegungsstadien fixiert. In den mkr. Bildern zeigte sich eine mannigfaltige Verschiedenheit, die sich namentlich in den Beziehungen der Sarkoplasmakörner zu den Muskelsäulchen ausprägt. Nach der Ansicht des Vfs. sollen die Körner den Säulchen unter der Wrkg. chemotaktischer Kräfte eine gewisse farbige Materie überliefern, die für die Funktion der Muskelfasern unumgänglich nötig ist. Die beschriebenen morphologischen Stadien sollen bestimmten *stofflichen Veränderungen der quergestreiften Muskelfasern* und—diese verschiedenen vitalen, funktionellen Stadien entsprechen. Vf. unterscheidet 4 Hauptphasen: 1. Aktivitäts- oder Kontraktionsstadium, 2. Regenerationsstadium, 3. Postregenerationsstadium und 4. fakultatives Stadium. (Skand. Arch. f. Physiol. 21. 287 bis 314. 19/2. 1909. [7/10. 1908.] Stockholm.)
GUGGENHEIM.

Victor Henri, *Elektrische Überführung von Fermenten*. Vf. weist darauf hin, daß er einen der elektrischen Überführung von Fermenten dienenden App., der mit dem von L. MICHAELIS angegebenen (vgl. S. 1173) fast identisch ist, in der Soc. de Biol. (20. April 1907. 669) beschrieben hat. Von den untersuchten Fermenten wanderte nur die Amylase aus dem Pankreassaft des Hundes kathodisch, alle anderen wanderten anodisch. Die Resultate von MICHAELIS stehen demnach vollständig mit denen des Vfs. über Invertin im Einklang. — Die von MICHAELIS

benutzte Methode der elektrischen Überführung dürfte in gewissen Fällen, z. B. bei den Toxinen nicht anwendbar sein. (Biochem. Ztschr. 16. 473—74. 25/3. [15/2.] Paris. Physiolog. Lab. Sorbonne.)
RONA.

L. Michaelis, *Elektrische Überführung von Fermenten. Erwiderung auf die vorangehende Notiz von V. Henri.* (Siehe vorstehendes Referat.) HENRI stellte sich die Aufgabe, die Ladung der Fermente in ihrer möglichst reinen neutralen, wss. Lsg. festzustellen, während Vf. bestrebt war, diese Ladung unter verschiedenen Bedingungen, bei wechselndem Elektrolytgehalt und vor allem bei wechselnder Rk. des Mediums kennen zu lernen, um aus der Möglichkeit der Umladung Schlüsse zu ziehen. (Biochem. Ztschr. 16. 475. 25/3. [26/2.])
RONA.

L. Michaelis, *Elektrische Überführung von Fermenten. 2. Trypsin und Pepsin.* Bei der folgenden Anordnung:

Anode (Ag, NaCl)	destilliertes Wasser	Ferment	destilliertes Wasser	Kathode (Zn, ZnSO ₄)
---------------------	-------------------------	---------	-------------------------	-------------------------------------

wobei der vom Vf. angegebene Überführungsapparat (vgl. S. 1173) benutzt wurde, wanderte *Trypsin* (1/100ige, dialysierte, wss. Lsg.) (Pancreatinum absol. Rhenania) stets nach der Anode; auch bei alkal. Rk. war die Wanderung stets rein anodisch. Dagegen gelang es leicht, durch eine nicht zu gering bemessene Säuerung die Wanderungsrichtung total umzudrehen; der Neutralitätspunkt muß aber, um diese Ladung hervorzubringen, sehr erheblich nach der sauren Seite hin überschritten sein. — Die undialysierte Fermentlsg. wandert ohne weiteren Zusatz zwar auch überwiegend anodisch, aber gleichzeitig in geringerem Grade auch kathodisch; die Ursache hierfür ist offenbar der Gehalt des Fermentpräparats an Elektrolyten. — Aus den Verss. folgt, daß das Trypsin eine amphotere Substanz ist, was mit den Resultaten der Adsorptionsanalyse in Übereinstimmung steht. Der elektronegative Charakter überwiegt jedoch. — Im teilweisen Gegensatz hierzu wandert Pepsin (P. in lamellis MERCK) in neutraler und sogar in stark saurer Lsg. rein anodisch. In Übereinstimmung mit der Adsorptionsanalyse zeigt dies den stark negativen Charakter des Pepsins an. (Biochem. Ztschr. 16. 486—88. 25/3. [26/2.] Berlin. Baker. Lab. der städt. Krankenhauses am Urban.)
RONA.

Alonzo Englebert Taylor, *Zur Frage der Identität von Pepsin und Chymosin.* Auf Grund einiger Unterss. bei Pyloruscarcinom, bei welchen die proteolytischen Wrkgg. erhalten geblieben waren, während die Fähigkeit, Milch zu koagulieren, verschwunden war, bespricht Vf. die verschiedenen Hypothesen über *Pepsin-* und *Chymosinwirkung* u. kommt zu dem Schluß, daß Pepsin u. Chymosin verschiedene Körper sind. (Journ. of Biol. Chem. 5. 399—403. Febr. 1909. [12/12. 1908.] California. Univ. HEARST Lab. of Pathology.)
BRAHM.

B. H. Nicholl, *Die Beziehung zwischen dem Ionenpotential von Salzen und der die Lipolyse hemmenden Kraft.* Auf Grund eingehender Verss. schließt Vf., daß die hemmende Kraft verschiedener *Nitrate auf Einw. von Lipase gegen Äthylbutyrat* besonders eine Funktion des Energiegehaltes oder des Ionenpotentials der Kationen darstellt. Vf. konnte hierdurch die Verss. früherer Autoren bestätigen, die nachwiesen, daß die Toxizität eine Funktion des Energiegehaltes der Ionen ist. Die verschieden bestimmte Toxizität der verschiedenen Salze gegenüber den Zellen erklärte sich Vf. derart, daß von den verschiedenen Autoren nur die Konzentration in W. bestimmt wurde, nicht dagegen die Konzentration im Protoplasma, welche

letztere doch die ausschlaggebende ist. (Journ. of Biol. Chem. 5. 453—68. Febr. 1909. [14/11. 1908.] Chicago. Univ. Biolog. Chem. u. Pharmakol. Lab.) ВРАМН.

Ant. Hamsik, *Reversible Wirkung der Darmlipase*. Die Unterss. ergeben, daß aus der Dünndarmschleimhaut vom Schwein, Schaf und Pferd dargestellte Lipasen die Fähigkeit besitzen, *Ölsäure* u. *Glycerin* zu synthetisieren, während die auf dieselbe Weise aus der Dünndarmschleimhaut des Hundes und des Rindes dargestellten Präparate bei derselben Versuchsanordnung (vgl. Original) keine derartige Wrkg. aufwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 1—12. 13/3. [14/1.] Prag. Med.-chem. Inst. d. K. K. böhm. Univ.) RONA.

S. Hata, *Zur Isolierung der Leberfermente, insbesondere des gelatinolytischen Leberferments*. Zur Darst. des *gelatinolytischen Leberferments* wurde zu der fein zerhackten Leber $\frac{1}{30}$ -n. HCl und Chlf. hinzugefügt, das Gemisch eine Zeitlang entweder im Brutschrank oder besser bei Zimmertemp. unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen, dann durch Gaze koliert mit n. Sodalg. neutralisiert und filtriert. In bezug auf fraktionierte Fällung wurde als Fällungsmittel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ besser als A. gefunden. — Das proteolytische Ferment der Leber wird durch 20 Min. lange Erhitzung auf 55° noch nicht, bei 60° nahezu vollkommen, bei 70° gänzlich vernichtet. (Biochem. Ztschr. 16. 383—90. 15/3. [14/2.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenh. Moabit.) RONA.

Felix Reach, *Das Verhalten der Leber gegen körperfremde Eiweißstoffe*. Durchströmungsverss. mit *Jodeiweiß* haben gezeigt, daß die Leber das körperfremde Eiweiß aufspeichert. Eine Spaltung des Eiweißes war nur in sehr geringem Umfange und nur in sehr geringem Grade nachweisbar. (Biochem. Ztschr. 16. 357 bis 365. 15/3. [15/2.] Wien. Physiolog. Inst. der K. K. Hochschule für Bodenkultur.) RONA.

B. O. Herzog und A. Meier, *Über Oxydation durch Schimmelpilze*. In der ersten Mitteilung (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 35; C. 1908. II. 1524) zeigten Vf., daß die biologische Spaltungsmethode der Racemate auf Oxydation beruht u. daß diese Oxydation auch durch (durch Aceton oder Methyalkohol) getötete Pilze bewirkt werden kann. Weitere Verss. ergaben, daß die verschiedenen Antipoden von *Oxysäuren* (*l-* und *r-Weinsäure*, *Mesoweinsäure*, *l-* und *r-Milchsäure*, *Glykolsäure*) verschieden schnell durch getötete Pilzkulturen verbrannt werden, ferner, daß Oxysäuren ohne asymm. Kohlenstoffatom so gut wie nicht angegriffen werden. Rechtsweinsäure wird von den mit Aceton getöteten Pilzen sehr viel besser verbrannt als die Linksmodifikation, die racemische Traubensäure steht etwa in der Mitte. Bei den Milchsäuren ist der Unterschied weniger groß, aber doch sehr deutlich wahrnehmbar; recht merkbar ist der Unterschied wieder bei den Mandelsäuren. Bei Mesoweinsäure und Glykolsäure wird nicht mehr CO_2 produziert, als wenn die Pilze in W. gebracht werden. Verss. über den Chemismus der Oxydation durch Festlegung der Zwischenprodd. Aufschuß zu erhalten, sind bisher nicht erfolgreich gewesen. — Aus den Verss. ist zu schließen, daß bei der bevorzugten Oxydation eines Antipoden es sich bloß um verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, mit denen die Substrate von den Agentien des Organismus angegriffen werden. So lange über die Natur der betreffenden Oxydationsmittel so gut wie nichts bekannt ist, ist es angemessen, das oxydierende Prinzip mit dem nicht bindenden Namen *Acidoxydase* zu bezeichnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 57—62. 13/3. [28/1.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) RONA.

L. Borohardt, *Fäulnisversuche mit Glutamin- und Asparaginsäure*. Bei der Fäulnis der im Eiweißmolekül vertretenen Dicarbonsäuren, der Glutaminsäure und

Asparaginsäure, entstehen die Fettsäuren der nächst niederen Stufe, und zwar aus der *Glutaminsäure* anscheinend direkt unter gleichzeitiger Desamidierung und CO_2 -Abspaltung *Buttersäure*, aus der *Asparaginsäure* zunächst unter NH_3 -Abspaltung *Bernsteinsäure* u. schließlich unter CO_2 -Abspaltung *Propionsäure*. Flüchtige Basen außer NH_3 konnten bei der Fäulnis der Dicarbonsäuren nicht nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 96—100. 13/3. [1/2.] Königsberg. Inst. f. med. Chemie u. exper. Pharmakol.) RONA.

E. Abderhalden, *Physiologie der Verdauung*. (Aus dem Zyklus von Vorträgen über „Ernährungsbehandlung“, veranstaltet vom Zentralkomitee für das ärztliche Fortbildungswesen in Preußen.) Der Vortrag gibt eine gedrängte Übersicht über die Ergebnisse der Verdauungslehre. Die hauptsächlichlichen Forschungsrichtungen mit ihren Methoden werden skizziert. Von den neugewonnenen Standpunkten aus betrachtet der Vf. den Abbau der Fette, Kohlenhydrate, Eiweißstoffe und Purinkörper und gibt Andeutungen, inwieweit die gefundenen theoretischen Resultate praktische Verwertung finden können. (Ztschr. f. ärztliche Fortbildung 6. Sep. v. Vf. 1—24. Berlin.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, Carl Brahm und Alfred Schittenhelm, *Vergleichende Studien über den Stoffwechsel verschiedener Tierarten*. 1. Mitteilung. Vff. bestätigten zunächst die Beobachtung (HIS, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 22. 253), daß nach Verfütterung von *Pyridin* an Hunde im Harn *Methylpyridylammoniumhydroxyd*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$, auftritt. Die Base wurde aus dem mit Bleiessig gefällten Harn mit Kaliumquecksilberjodid ausgefällt und nach der Zers. mit Ag_2O in schwefelsaurer Lsg. als PtCl_4 -Doppelsalz isoliert. Wenn Pyridin in gleicher Weise — als Acetat oder Hydrochlorat — an Kaninchen verfüttert wird, so tritt keine Methylierung des Pyridins ein. Sämtliche Organe riechen auch nach dem Aussetzen der Pyridineingabe intensiv nach Pyridin. Auch bei gleichzeitiger Verabreichung von Theobromin wird Pyridin im Kaninchenorganismus nicht methyliert. Brei von Hoden (denen nach HOFMEISTER [Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 33. 198] eine Rolle bei der Methylierung zukommt) und Brei von Ovarien bewirken ebenfalls keine Veränderung des zugesetzten Pyridins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 32—34. 13/3. [21/1.] Berlin. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Walter Freund, *Zur Kenntnis des Fett- und Kalkstoffwechsels im Säuglingsalter*. Aus den Unterss. geht zunächst hervor, daß extrem hohe wie extrem geringe Ausscheidung von *Seifen* im Stuhl mit der Frage der Fettersorption als solcher nichts zu tun haben. Die Prozentzahlen des ausgeschiedenen Seifenfettes harmonieren aufs genaueste mit den klinischen Merkmalen der Faeces. Was die Nahrung betrifft, so waren Mehl u. Rohrzucker ohne besonderen Einfluß auf die Beschaffenheit der Faeces, Milchzucker u. Malzextrakt führen hingegen zur prompten Verminderung der Seifenprozentzahl. Die Ergebnisse des Kalkstoffwechsels sind nicht eindeutig. (Biochem. Ztschr. 16. 453—72. 25/3. [17/2.] Breslau. Städt. Kinderhort u. Lab. d. Univ.-Kinderklinik.) RONA.

Wilhelm Trendelenburg, *Versuche über den Gaswechsel bei Symbiose zwischen Alge und Tier*. Auf Grund seiner Unterss. über den *Gaswechsel der symbiotisch mit Pflanzen lebenden Tiere*, die mit *Aktinien* ausgeführt wurden, wobei die Beteiligung der Algen am Gesamtstoffwechsel nicht nur durch den Vergleich algenhaltiger und algenloser Tiere ermittelt wurde, sondern auch durch den Wechsel zwischen Belichtung und Verdunklung, konnte Vf. nachstehendes feststellen. Vom Standpunkt des Gasaustausches ist man berechtigt, von einer Symbiose zu reden,

die sich durch das Vorhandensein des gegenseitigen Nutzens von dem Parasitismus unterscheidet. Der Spezialfall der zwischen Tier- und Pflanzenreich bestehenden Beziehungen gewinnt dadurch an Interesse, daß Algenzellen im Tiere, dem sie sonst nur als Nahrung dienen, ungestört, ohne das Tier zu schädigen, ihre Assimilation ausführen. Die Algen entnehmen nicht nur dem Tiere, sondern auch dem umgebenden W. CO_2 und scheiden große Mengen von O in das W. aus. Hierdurch werden die Lebensbedingungen des Tieres verbessert, da der von ihnen produzierte O noch die Körperwand durchsetzen muß, mithin den Zellen unmittelbar zur Verfügung steht. Die spezifische pflanzliche Tätigkeit der Algenzellen erfährt keine prinzipielle Änderung. Der assimilatorische Quotient bewegt sich im Bereich der für freilebende Pflanzen geltenden Werte. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. *Physiol. Abt.* 1909. 42 bis 70. 29/3. Neapel. *Zoolog. Stat. Physiol. Abt.*) BRAHM.

R. H. Aders Plimmer und F. H. Scott, *Die Umwandlungen der phosphorhaltigen Komponenten während der Entwicklung des Hühnereies*. Vff. teilen die phosphorhaltigen Bestandteile der Gewebe folgendermaßen ein: 1. Anorganischer P (l. in W. und SS.). 2. Organischer P, l. in S. und W. (Guanylsäure, Inosinsäure, freie Glycerophosphorsäure und andere weniger bekannte P-haltige Verb.). 3. In Ä. l. lecithin- oder kephalinartige Prodd. 4. In W. unl. Derivate der Nucleinsäure. 5. Phosphoproteide. Auf Grund dieser Einteilung wurden die *Umwandlungen der verschiedenen P-Komponenten des Hühnereies während der Bebrütung* bis zur Entw. des Hühnchens bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde das zu analysierende Material der Reihe nach mit folgenden Lösungsmitteln extrahiert: 1. Mit A. + dem in der Substanz enthaltenen W., 2. A., 3. Ä., 4. 1%ig. HCl, 5. W., 6. W. + A., 7. A., 8. Ä. Die trockenen Rückstände der Extrakte 1, 2, 3, 6, 7 u. 8 werden mit Ä. und dann mit W. extrahiert und die äth., bezw. wss. Extrakte vereinigt. Die Extrakte 4 u. 5 werden zu der wss. Lsg. gegeben. Auf diese Weise wird eine äth. und eine wss.-salzsaure Lsg. erhalten.

Die Extraktionsrückstände bestehen aus Proteinen. In diesen wurde nach einer von Vff. früher (Journ. Chem. Soc. London 93. 1699—1721; C. 1908. II. 1941) beschriebenen Methode der Phosphoprotein-P mit 1%ig. NaOH als anorganischer P abgespalten. Das unbebrütete Ei enthält: Spuren von anorganischem P, 6,2% wasserlöslichem, organischem P, 64,8% ätherlöslichem P, 27,1% Vitellin-P, 1,9% Nuclein-P. Im ausgebrüteten Hühnchen verteilt sich der P folgendermaßen: 60% anorganischer P, 8,6% wasserlöslicher, organischer P, 19,3% ätherlöslicher P, 12,0% Nuclein-P, Vitellin-P = 0. Die prozentuale Verteilung der verschiedenen P-Arten bei verschiedener Inkubationszeit im gesamten Ei, im Hühnchen und in dem nach Entfernung des Hühnchens verbleibenden Rückstand ist aus dem im Original vorhandenen Tabellen ersichtlich. Die Befunde deuten darauf hin, daß die ätherlöslichen Glycerophosphate etwa vom 16. bis 17. Tag an in den zur Verkalkung der Knochen nötigen P verwandelt werden. Ein Teil des anorganischen P scheint vom Vitellin zu kommen, das am Ende der Inkubationsperiode vollständig verschwunden ist, und das wahrscheinlich auch teilweise in Nucleinsäure umgewandelt wird. (Journ. of Physiol. 38. 247—53. 22/3. London. *Physiol. Lab. Univ. Coll.*)

GUGGENHEIM.

Gräfin von Linden, *Eine Bestätigung der Möglichkeit, Schmetterlingspuppen durch Kohlensäure zu mästen. Erwidern an Herrn Dr. von Brücke*. Vf. weist die von v. BRÜCKE (S. 392) erhobenen Einwände zurück und hält ihre früheren Befunde (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. *Physiol. Abt. Suppl. I.* 1—108; C. 1906. II. 1857) aufrecht. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. *Physiol. Abt.* 1909. 34—41. 29/3. Bonn.)

BRAHM.

C. J. C. Van Hoogenhuyze und H. Verploegh, *Über den Einfluß von Sauerstoffarmut auf die Kreatininausscheidung*. Frühere Unterss. der Vff. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 161; C. 1908. II. 1618) führten zu der Annahme, daß Kreatin als Stoffwechselprod. aus Eiweiß gebildet und dann teilweise zers. und oxydiert, teilweise in Kreatinin umgesetzt und als solches entfernt wird. Wahrscheinlich geht für gewöhnlich im tierischen Organismus die Zers. des Kreatins wenigstens größtenteils mit Oxydation einher. Bei verminderter Oxydation müßte demnach die Ausscheidung des Kreatinins zunehmen, eine größere O-Zufuhr hingegen die Zers. des Kreatins begünstigen und weniger für die B. von Kreatin übrig lassen. Verss. im Hochgebirge (ca. 4000 m) stützen die Auffassung, daß die Menge des ausgeschiedenen Kreatinins die Menge des nicht oxydierten Kreatins abgibt. Die durch die Nieren ausgeschiedene Kreatininmenge muß abhängig gedacht werden von der B. des Kreatins bei dem Eiweißverbrauch in den Geweben, von der Spaltung und der Oxydation von Kreatin, von der anhydrierenden Wirkung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 101—11. 13/3. [5/2.] Utrecht. Physiol. Lab. der Univ.)

RONA.

Albrecht Bethe, *Die Bedeutung der Elektrolyten für die rhythmischen Bewegungen der Medusen*. 2. Teil. *Angriffspunkt der Salze, Einfluß der Anionen und Wirkung der OH- und H-Ionen*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 541; C. 1908. II. 1527.) Als die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden hervorzuheben. Nur in solchen künstlichen Lsgg., die NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄ (resp. CaCl₂) in demselben Verhältnis wie im Seewasser enthalten, und die mit CaCO₃ geschüttelt sind, pulsieren *Rhizostomen* ebenso lange (oder länger) wie im natürlichen Seewasser. Auch der osmotische Druck kann nur unwesentlich ohne schädigende Wrkg. verändert werden. NaCl in der dem Meerwasser isosmotischen Lsg. ruft infolge Einw. auf die Randkörper an der ganzen Meduse zuerst Pulsbeschleunigung, später Lähmung hervor. KCl wirkt in mäßigen Dosen erregend auf die Randkörper ein; beim Fortlassen dieses Salzes aus dem künstlichen Seewasser hören die Bewegungen bald auf. CaCl₂ in geringem Überschuß erhöht die Pulsfrequenz und verstärkt die Systole, in größeren Dosen bewirkt es Verlängerung der Systole und Pulsverlangsamung; bei Abwesenheit des Ca tritt schnell Stillstand und später vollkommene (reversible) Unerregtheit ein. MgSO₄ und MgCl₂ haben eine primär lähmende Wrkg. auf die Medusen; qualitativ gleiche (quantitativ größere) Wrkg. hat das Aluminium. Die Na-Salze ordnen sich nach ihrer erregenden (pulsbeschleunigenden) Wrkg.: Na₂SO₄ > NaCl > NaJ ≅ NaBr; die K-Salze: K₂SO₄ ≅ KCl > KNO₃. — Der wechselseitige Antagonismus der Kationen tritt beim Sulfatseewasser ebenso deutlich zutage wie beim Chloridseewasser. Vermehrung der H-Ionen im Seewasser wirkt erregend, Vermehrung der OH-Ionen lähmend. Die Zellhäute der Medusen sind höchstwahrscheinlich für H-Ionen und OH-Ionen nicht durchgängig. Die Unveränderlichkeit des Farbtones lebender, mit Neutralrot gefärbter Medusen im Seewasser von verschiedenem CO₂-Gehalt spricht dafür, daß die CO₂ aktiv auch gegen höheren Partialdruck aus den Zellen ausgeschieden wird (?). Bezüglich zahlreicher Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 127. 219—73. 1/4. Neapel. Physiolog. Abt. der Zoolog. Station.)

RONA.

Martin Kochmann und Walter Hall, *Der Einfluß des Alkohols am Hungertier auf Lebensdauer und Stoffumsatz*. Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Unterss. im wesentlichen wie folgt zusammen. In passender Dosierung ist es durch subcutan beigebrachten Alkohol möglich, die Lebensdauer hungernder Kaninchen zu verlängern; größere Alkoholgaben beschleunigen den Tod der Versuchstiere. Die günstige Einw. des A. ist zum Teil seiner eiweißsparenden Wrkg. und der besseren Erhaltung des Wasserbestandes des Organismus zuzuschreiben, zum anderen Teil dem Umstand,

daß unter dem Einfluß des A. der Eiweißbestand lebenswichtiger Organe auf Kosten anderer minder wichtiger erhalten bleibt. Der beschleunigte Eintritt des Todes nach größeren Alkoholgaben läßt sich durch vermehrten Eiweißzerfall erklären, der besonders schwefelärmere Eiweißsubstanzen betrifft. Eine diuretische Wrkg. des A. tritt nur nach höheren Gaben auf; kleinere schränken die Diurese ein. Aus den Versuchsergebnissen läßt sich eine vielfach vorteilhafte Anwendung von A. in nicht toxischen Dosen ableiten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 127. 280—356. 1/4. Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

H. D. Dakin, *Die Wirkung des Glykokolls als Schutzmittel.* Bei der subcutanen Injektion der nachstehenden aromatischen SS. und deren Glykokollderivate an Hunde und Katzen konnte Vf. nachstehende Beobachtungen machen. *Phenylpropionsäure* als Na-Salz wirkt bei einer Dose von 0,8 g pro kg Körpergewicht giftig. Die S. wird l. oxydiert. Im Harn fand sich als Zwischenprod. *Acetophenon* in großen Mengen. *Phenylpropionylglykokoll* als Na-Salz wirkt bei 1,5 g pro kg nicht giftig. Die Verb. wird bei Katzen fast unverändert ausgeschieden. *Acetophenon* findet sich nur in Spuren. Bei Hunden fanden sich als Zwischenprodd. *Phenyl-β-oxypropionsäure*, *Acetophenon* und *Hippursäure*. Bei höheren Dosen wie 0,5 g pro kg findet eine fast völlige Oxydation statt. *Zimtsäure* als Ammoniumsalz zeigte in Dosen von 0,25—0,50 g pro kg bei Hunden oder Katzen keinerlei Wrkg. Unveränderte S. konnte im Harn nicht nachgewiesen werden, in kleiner Menge fanden sich *Cinnamoylglykokoll* u. *Phenyl-β-oxypropionsäure*, dagegen viel *Hippursäure*. Bei Anwendung kleinerer Dosen war die Oxydation von *Zimtsäure* beinahe vollständig, auch wurden dann die Zwischenprodd. völlig oxydiert. *Cinnamoylglykokoll* als Na-Salz wurde in Dosen von 0,25—1,5 g bei Katzen nicht verändert. 75% der Substanz konnten im Harn aufgefunden werden. Die Wrkg. war nicht toxisch. *Phenyl-β-oxypropionsäures Na* zeigte sich der Oxydation gegenüber viel widerstandsfähiger als *Zimt-* oder *Phenylpropionsäure*. Bei Dosen von 0,6 g pro kg konnten bei Katzen 75% im Harn unverändert wieder aufgefunden werden. Von *Acetophenon* und *Hippursäure* fanden sich nur Spuren. Bei Benutzung von Hunden fanden sich bei 0,25 g pro kg nur Spuren von unveränderter Substanz, dagegen fand sich *Acetophenon* u. viel *Hippursäure*. *Phenyl-β-oxypropionylglykokoll* als Na-Salz konnte bei Dosen von 0,4—1,0 g pro kg bei Hunden und Katzen unverändert wieder nachgewiesen werden. Aus den Verss. geht die schwerere Oxydierbarkeit der Glykokollderivate der aromatischen SS. deutlich hervor, ebenso eine Abnahme der Giftigkeit. (Journ. of Biol. Chem. 5. 413—17. Febr. 1909. [21/12. 1908.] New-York City. C. A. HERTERS Lab.)

BRAHM.

W. Zaleski, *Über die Rolle des Lichtes bei der Eiweißbildung in den Pflanzen.* Vf. beschreibt eine Reihe von Verss., welche die *Bedeutung der Kohlenhydrate bei der Eiweißbildung* und die *Wrkg. des farbigen Lichtes* auf diesen Prozeß eingehend behandelten. Die Verss. wurden mit Stengelspitzen der etiolierten Keimpflanzen von *Vicia Faba Windsor* ausgeführt. Die Spitzen wurden auf einer N-freien Nährslg., die 5 u. 10% Rohrzucker enthielt, bei mäßigem Lichte oder in farbigem Lichte kultiviert. Bei gewöhnlichem Lichte ergab sich, daß die Zunahme des Eiweißstickstoffes in den Stengelspitzen Hand in Hand mit der Vermehrung der Trockensubstanz mit der Menge des aufgenommenen Zuckers geht. Die Verss. in farbigem Lichte zeigten, daß die Eiweißbildung weit energischer vor sich geht. Die Eiweißbildung in der Stengelspitze von *Vicia Faba* zeigte sich bei reichlicher Zuckernahrung nur indirekt vom Lichte beeinflußt. Eine direkte Wrkg. des Lichtes bei der Eiweißbildung in den Pflanzen konnte bisher durch exakte Experimente

nicht bewiesen werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 56—62. 25/3. [15/2.] Charkow. Pflanzenphysiolog. Kabinett.)
BRAHM.

Charles G. L. Wolf und Emil Österberg, *Der Eiweißstoffwechsel bei Kohlenoxydvergiftung*. Der Einfluß von CO auf den Eiweißstoffwechsel gibt sich auf Grund der vollständigen Analyse von N und S im Harn als eine Anomalie zu erkennen, die man direkt dem Einflusse des Giftes zuzuschreiben hat. Die ausgeschiedene Kreatinmenge übersteigt deutlich die bei normalen Hunden gefundene; dieser Befund ist jedoch nicht konstant. (Biochem. Ztschr. 16. 476—85. 25/3. [5/2.] New-York, City. Depart. of Chemistry Cornell Univ. Med. College.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Adolf Reitz, *Chemische Probleme aus dem Gebiete der Bakterienforschung*. Vf. weist in einem zusammenfassenden Vortrag auf die Erfolge, welche die chemische Betrachtungsweise in der Bakteriologie erzielt hat. In dieser Hinsicht werden wichtige biologische Prozesse (Zus. und Färbung der Bakterien, Leuchtprozeß, Chemotaxis, Proteinzeress. und verschiedene Gärprozesse), Toxinwrkgg. und Immunitäterscheinungen (EBLICHsche Seitenkettentheorie, Alexinwrkg., Hämolyse, Bakteriolyse) und die Vorgänge bei der Agglutination kurz skizziert. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 100—7. 15/1. u. 156—63. 22/1. 1909. [24/11.* 1908.] Stuttgart.)
GUGGENHEIM.

Hans Pringsheim, *Bemerkungen zur Mitwirkung von Bakterien an der Fuselölbildung*. In Übereinstimmung mit Angaben des Vf. (Biochem. Ztschr. 10. 490; C. 1908. II. 339) fand schon vor langen Jahren RABUTEAU (C. r. d'Acad. des sciences 87. 500) beträchtliche Mengen von *Isopropylalkohol* und *n-Butylalkohol* im Fuselöl. (Biochem. Ztschr. 16. 243—45. 23/2. [8/2.] Berlin. Chem.-Inst. d. Univ.)
MEISENHEIMER.

A. Calmette und C. Guérin, *Über die Überführung von Tuberkelbacillen durch die Galle in den Darmkanal bei Tieren mit latenten oder „unsichtbaren“ Läsionen*. (Vgl. S. 673.) Verss. an Kaninchen machen es sehr wahrscheinlich, daß ein Teil von intravenös eingeführten Bacillen mittels der Galle in den Darmkanal entfernt werden. Da die Galle durch Veränderung der Wachsfettschicht der Bakterien deren Resorption durch die gesunde Schleimhaut erleichtert, ist es nach der Ansicht der Vff. nicht ausgeschlossen, daß solche Tiere durch Resorption der Bakterien in der Darmschleimhaut noch einmal infiziert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 601—3. [8/3.*])
GUGGENHEIM.

Arthur I. Kendall, *Bacillus infantilis und dessen Beziehung zum Infantilismus*. In den Faeces von Kindern, die an Infantilismus litten, fand Vf. einen sporenbildenden Mikroorganismus, *Bacillus infantilis*. Derselbe wurde zeitweise auch bei gesunden Kindern beobachtet. Dieser Saprophyt ist kein typischer Intestinalbacillus, findet dagegen unter bestimmten Bedingungen, die noch unbekannt sind, eine Wachstumsmöglichkeit. Die B. von Agglutininen wurde nicht beobachtet. Durch Verfütterung an Hunden oder Affen treten Diarrhoen auf. Beim Affen wurde dabei eine Verminderung von Gram-negativen, gasbildenden Bakterien vom aerogenen Colityp beobachtet, während die Gram-positiven Mikroorganismen stark vermehrt waren. Von letzteren fanden sich besonders *Bacillus bifidus* u. *Bacillus acidophilus*. Vf. nimmt an, daß durch das Wachstum von *Bacillus infantilis* im Intestinaltrakt die Diarrhoen bedingt sind. Einzelheiten und Mikrophotogramme sind im

Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 419—38. Febr. [1/1.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) BRAHM.

C. A. Herter und A. I. Kendall, *Die Ausscheidungsprodukte des Bacillus infantilis auf künstlichen Nährböden*. Bei Kulturen von *Bacillus infantilis* treten große Mengen von NH_3 auf, und zwar die 3—4fache Menge wie bei *Bakterium coli*. Neben NH_3 konnte ein primäres Amin nachgewiesen werden, dagegen kein Indol, Skatol, Phenol, keine aromatischen Oxyssäuren, Mercaptane oder H_2S . Aus angesäuerten Bouillon- oder Milchkulturen konnte durch Ä. eine Substanz extrahiert werden, welche die Indolesigsäureerk. gab. Unter gewöhnlichen Wachstumsbedingungen besitzt der Organismus keine putrefizierenden Eigenschaften. In Pepton- oder albumosehaltigen Kulturen ließ sich die VOGES-PROSKAUERSche Reaktion nachweisen. Auf glucosohaltigen Medien bildet *Bacillus infantilis* Milchsäure, Bernsteinsäure und flüchtige Fettsäuren. Alkohole, Aldehyde oder Ketone konnten nicht aufgefunden werden. (Journ. of Biol. Chem. 5. 439—42. Febr. 1909. [12/12. 1908.]) BRAHM.

Medizinische Chemie.

E. Doumer, *Über die Dauer der druckmindernden Wirkung der Arsonvalisation*. An einem großen Krankenmaterial hat Vf. nachgewiesen, daß in vielen Fällen die in einer Serie von Sitzungen erzielte Blutdruckerniedrigung etwa 18 Monate angehalten hat, bis eine neue Behandlung notwendig wurde. In anderen, weniger zahlreichen Fällen ließ die Wrkg. weit schneller nach. Die erzielte Erniedrigung ist im allgemeinen dauerhaft, wenn gute hygienische Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 312—14. [1/2.*]) LÖB.

André Guillaumin, *Untersuchung einer durch peritoneale Punktion erhaltenen Flüssigkeit*. — *Milchsaftartige Bauchwassersucht*. Die mkr. Unters. dieser Fl. ergab die Ggw. von Fettkügelchen, roten Blutkörperchen, einigen vielkernigen Leukozyten, zahlreichen großen u. kleinen einkernigen Leukozyten u. von außerordentlich großen Zellen. Die chemische Unters. lieferte folgende Werte. D.¹⁶ 1,016, Trockenextrakt: 42,93 g, l. Asche: 9,76 g, unl. Asche: 0,50 g, Fett: 5,60 g, Chloride (als NaCl): 6,05 g, Phosphorsäure (als P_2O_5): 0,33 g, Sulfate (als SO_3): 1,92 g, Alkalialbumin: 15,60 g, Serin: 9,28 g pro l. Lecithine fanden sich in ziemlich beträchtlichen Mengen vor. Die Rk. auf Fibrinogen blieb zweifelhaft. Globulin, Mucin, Nucleoalbumin, Cholesterin, Albumosen, Peptone und Gallenfarbstoffe fehlten. Die schwach alkal. reagierende, weißlich trübe Fl. zeigte nach 14-tägigem Stehen an der Luft keine Veränderung, insbesondere keinen Geruch. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 283—88. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Joy M'Kenzie, *Die Serundiagnose bei Syphilis*. Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit der *Wassermannschen Komplementablenkungsmethode*. Als hämolytisches System diente 1 ccm einer 5% ig. Aufschwemmung von Ochsenblutkörperchen mit entsprechenden Mengen des homologen Kaninchenimmunkörpers, der vorher sensibilisiert war, als Komplement n. Serum vom Meerschweinchen und als Antigen das alkoh. Extrakt der Leber von einem an congenitaler Lues verstorbenen Kinde. 5-stündige Erhitzung auf 57° zerstört die ablenkende Eigenschaft der alkoh. Extrakte, nur das syphilitische bleibt wirksam, wird aber geschwächt. Es ist empfehlenswert, die absorbierte Komplementmenge durch einen quantitativen Vers. bei der Prüfung zu ermitteln. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 13. 312—24. 6/3. 1909. [3/12. 1908.] Glasgow. Patholog. Lab. Univ. and Western Infirmary. Sep. d. Vf.) PROSKAUER.

Carl Hamilton Browning und Joy M'Kenzie, *Veränderungen von Serum und Organextrakten unter der Einwirkung physikalischer Agenzien, und ihr Einfluß auf die Wassermannsche Syphilisreaktion.* Vff. unters. die Einw. der Erwärmung auf 57° auf das zur Ausführung der WASSERMANNschen Rk. dienende Serum (vgl. vorstehendes Referat); ferner den Einfluß einer Zwischenpause zwischen Entnahme u. Inaktivierung des Serums und die Schätzung des Ablenkungsvermögens in Ggw. von Organextrakten. Das Ablenkungsvermögen stieg mitunter, sobald zwischen der Inaktivierung bei 57° u. der Anstellung der Rk. ein Zwischenraum von 24 Stdn. lag. Ferner wurden die Eigenschaften der hämolytischen Hemmung, die altes Serum erworben hatte, u. der Einfluß der Wiedererhitzung auf das Ablenkungsvermögen des Serums allein und dann bei Ggw. von Organextrakten studiert. Das Hemmungsvermögen alter Sera kann durch 1-stündiges Erhitzen auf 57° erhöht werden; jedoch zerstört das weitere Erhitzen dieses Vermögen. Dagegen beeinflußt wiederholtes Erhitzen auf 57° das Ablenkungsvermögen stark syphilitischer Sera bei Ggw. von Organextrakt nicht wesentlich. Getrübe Organemulsion mit Luesserum lenkt mehr Komplement ab, als eine klare Emulsion, auch wenn beide dieselben Mengen von alkoh. Organextrakt enthalten. Häufig wirkte die trübe Emulsion allein nicht stärker hemmend, als die klare. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 13. 325—30. 6/3. 1909. [3/12. 1908.] Glasgow. Pathol. Lab. Univ. and Western Infirmary.)

PROSKAUER.

Giovanni Polara, *Über die Hyperthermie bei Kaninchen und Tauben.* Bei Kaninchen und Tauben, die über die normale Körpertemperatur erwärmt wurden, trat der Tod hauptsächlich durch hämolytische Toxine ein. Dieselben sind sehr unbeständig und verlieren ihre Wrkg., bald nachdem sie aus dem Blute extrahiert worden sind. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 1—28. Januar. 1909. [August 1908.] Catania. Institut für Experimentalphysiologie der K. Univ. von A. CAPPARELLI.)

HEIDUSCHKA.

Caesare Cappezznoli, *Mineralstoffzusammensetzung der Knochen bei Osteomalacie.* Die Unters. zeigen, daß bei der Osteomalacie die prozentuale Menge der Asche u. der Trockensubstanz verringert ist. Die Verminderung an Ca ist stärker als an Mg u. das Verhältnis beider übersteigt das normale mit den Werten 2,66% und 3,83% statt 1,14%. Die chemischen Veränderungen sind in den flachen Knochen stärker als in den langen. (Biochem. Ztschr. 16. 355—56. 15/3. [5/2.] Florenz. Klinik f. innere Medizin.)

RONA.

Pharmazeutische Chemie.

E. Déjean, *Vergleichende Untersuchung des wirksamen Bestandteils einiger Alkoholaturen und Tinkturen.* Vff. hat den Gehalt der folgenden, nach der Vorschrift des 1884er Codex bereiteten Alkoholaturen u. Tinkturen an wirksamer Substanz bestimmt und den therapeutischen Wirkungswert derselben berechnet. Die Resultate waren folgende. 1. Digitalis. 1000 g Alkoholatur aus kultivierter Digitalis purpurea enthielten 0,06301 g, wenn die Blätter zuvor durch sd. A. sterilisiert worden waren, 0,0900 g Digitalin, 1000 g Tinktur 0,2135 g Digitalin. Für wildwachsende Digitalis purpurea ergaben sich die Werte 0,0705, 0,1085, 0,3190 g Digitalin. — 2. Aconitum. 1000 g Alkoholatur aus den Blättern enthielten 0,647086 g, 1000 g Tinktur 0,628056 g Aconitin, 1000 g Alkoholatur aus den Wurzeln 1,241768 g, 1000 g Tinktur 1,497184 g Aconitin. — 3. Belladonna. 1000 g Alkoholatur aus den Blättern enthielten 0,620 g, 1000 g Tinktur 1,840 g Alkaloid. — 4. Hyoscyamus. 1000 g Alkoholatur enthielten 0,375 g, 1000 g Tinktur 1,155 g Alkaloid. — 5. Conium. 1000 g Alkoholatur enthielten 0,626 g, 1000 g Tinktur

0,092 g Conicin. — 6. Colchicum. 1000 g Alkoholatur aus den Knollen enthielten 0,690 g, 1000 g Tinktur 0,0364 g Colchicin, 1000 g Alkoholatur aus den Blüten 0,768 g, 1000 g Tinktur 0,060 g Colchicin. — Die therapeutischen Äquivalente ergeben sich aus diesen Werten von selbst. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 274 bis 281. 16/3.) DÜSTERBEHN.

E. Déjean, *Praktische Ausbeuten einiger Tinkturen*. Vf. hat eine Reihe von Tinkturen nach der Vorschrift des 1884er Codex hergestellt und gefunden, daß entgegen der allgemein gültigen Annahme, wonach 6 Tle. einer Tinktur 1:5 u. 11 Tle. einer solchen 1:10 einem Teil Droge entsprechen, für die ersteren das Verhältnis zwischen Trockensubstanz und Extraktionsmittel zwischen 1:5,9 und 1:3, für die letzteren zwischen 1:8,06 und 1:11 schwankte. Vf. empfiehlt daher, alle Tinkturen nach der Perkolationmethode zu bereiten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 281—83. 16/3.) DÜSTERBEHN.

Hugo v. Soden, *Über die officinellen ätherischen Öle*. Vf. macht eine Reihe von Vorschlägen, deren Berücksichtigung bei Gelegenheit der Neuausgabe des D. A. B. wünschenswert ist. Zunächst empfiehlt Vf., die äth. Öle von den fetten Ölen zu trennen und mit einer kurzen, allgemeinen Charakteristik versehen, gesondert aufzuführen. In bezug auf die Art und Weise der Reinigung ist den Fabrikanten ein gewisser Spielraum zu lassen. Das Verf., an die Stelle eines in seiner quantitativen Zus. mehr oder weniger schwankenden Stoffgemisches den reinen Hauptträger des Geruches und der Wrkg. zu setzen, ist empfehlenswert, nicht aber die Weiterbenutzung der Namen der ursprünglichen äth. Öle für deren Hauptbestandteile, z. B. Oleum anisi für Anethol. Es genügt hier ein Hinweis: „Oleum anisi — siehe Anethol“. Die Aufnahme der Best. der optischen Drehung ist unbedingt nötig. Die Best. der Löslichkeit der äth. Öle in verd. A. wäre besser mit einem 70 Vol-%ig. A. vorzunehmen. Die Best. des Kp. könnte unterbleiben. Über die an die einzelnen Öle zu stellenden Anforderungen legt Vf. seine im Original nachzulesenden Anschauungen dar.

Zur Aufnahme in das neue Arzneibuch schlägt Vf. vor: Bergamott- u. Latschenkieferöl, ferner als Ersatz für Bittermandelöl: synthetischen, chlorfreien Benzaldehyd, als Ersatz für Wintergrünöl: Salicylsäuremethylester und als Ersatz für Eucalyptus- und Cajeputöl: Eucalyptol. — Zum Schluß empfiehlt Vf., außerdem eine geruchliche Prüfung unter Benutzung von Typölen vorzunehmen. (Pharmaz. Ztg. 54. 249—51. 27/3. Leipzig.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Orudonessenz*. Die von der Hofapotheke in Elbing zum Preise von 6 M. pro 135 ccm vertriebene Essenz ist eine tiefbraune, klare Fl. von intensiv bitterem Geschmack, rautenölartigem Geruch und alkal. Rk. Die Unters. ergab folgendes: D.¹⁵ 1,0340, 15,81% Trockenrückstand, 0,44% Asche, 6,120% Salicylsäure, 3,80% Jod, 0,948% NH₃, 4,668% Piperazin, 20,96% A. — Die Orudonessenz enthält kein der Formel C₆H₅JOHCOONH₄ entsprechendes jodsalicylsaures Ammonium, sondern die Salicylsäure ist in ihr an Ammonium gebunden. Auch das Jod ist höchstwahrscheinlich als Ammoniumsalz in dem Präparat enthalten. (Apoth.-Ztg. 24. 199—200. 20/3. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. Lenz und K. Krafft, *Orudonsalz*. Das ebenfalls von der Hofapotheke in Elbing (zum Preise von 5,50 M.) vertriebene Salz, ein Mittel gegen Gicht etc., ist in W. ohne Gasentw. l. zu einer stark sauer reagierenden, trüben, beim Erhitzen klar werden Fl. von saurem, stark salzigem und bitterem Geschmack. Gefunden wurden 26,9% Asche, 4,01% Theobromin, 4,08% Salicylsäure, 4,12% Harnstoff,

62,05% Citronensäure, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O = 56,73\%$ $C_6H_8O_7$, 5,55% SO_3 , 4,39% MgO , 1,35% Li_2O , 7,33% Na_2O . Berechnet man aus diesen Werten die Bestandteile des Salzes, so erhält man: Diuretin 9,11%, Na-Salicylat 1,17%, Na_2SO_4 9,85%, Mg-Citrat 16,34%, Li-Citrat 1,89%, Na-Citrat 3,93%, Citronensäure 38,14% (wasserfrei), Harnstoff 4,12%, W., Extrakt (Differenz) 15,45%. In dem stark sauer reagierenden Salz kann Diuretin als solches nicht mehr enthalten sein. Wenig wahrscheinlich ist auch die Existenz des von LINKE angegebenen Harnstoffcitrats, $C_6H_8O_7 \cdot 3CO(NH_2)_2$ in dem Orudonsalz. (Apoth.-Ztg. 24. 200—1. 20/3. Berliu. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Aufrecht, *Über Orudonessenz und Orudonsalz*. Vf. erklärt zu den vorstehenden Veröffentlichungen von ZERNIK und LENZ u. KRAFFT, in denen auf eine von ihm ausgeführte Analyse dieser Präparate bezug genommen wird, daß er diese Untersuchung vor 1½ Jahren im privaten Auftrag des Apothekers WITT in Elbing ausgeführt habe, und daß die Publikation dieser Analyse ohne sein Wissen erfolgt sei. Anscheinend besitzen die Orudonpräparate jetzt eine andere Zus., wie früher. Die ihm seinerzeit von WITT übersandten Proben Essenz sind bald tiefbraun, bald hellgelb gefärbt gewesen, haben einen deutlichen Jodgeruch und einen beträchtlichen, schmutzig violett gefärbten Bodensatz gezeigt. Das seinerzeit von ihm untersuchte Orudonsalz war stark alkal. — Vf. hatte seinerzeit für die Essenz 50,30 g W., 21,99 g A., 10,46 g Jod, 7,55 g Salicylsäure, 4,90 g Piperazin, 0,49 g Ammonium, 0,69 g Extrakt (Differenz) und 4,52 g Asche in 100 ccm, für das Salz 66,01 g organische Stoffe, 33,01 g Mineralstoffe, unter diesen 8,07 g Harnstoff, 4,96 g Diuretin, 7,87 g MgO , 0,52 g Li_2O , 8,82 g Na_2O , 5,85 g SO_3 , 10,93 g CO_2 , 52,98 g Extrakt und Citronensäure, als Differenz, gefunden. (Apoth.-Ztg. 24. 209—10. 24/3; Pharmaz. Ztg. 54. 251. 27/3.) DÜSTERBEHN.

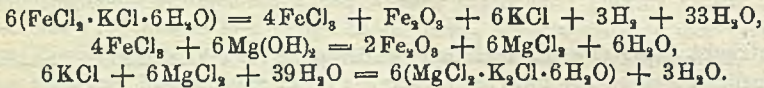
Mineralogische und geologische Chemie.

A. Iwanow, *Über die Mineralien auf der Insel Tscheleken*. Vf. beschreibt ausführlich die Fundorte und das Aussehen folgender dort vorkommender Mineralien: Almandin, Anhydrit, Atakamit, Baryt, Braunkohle, Halit, Halotrachyt, Gips, Ozokerit, Eisenkies, Eisenvitriol, Calcit, Kir (durch Oxydation von Naphtha an der Luft entstanden), Limonit, Natronjarosit, Naphtha (Paraffinit), Siderit, Schwefel, Schwefelwasserstoff, gasförmige Kohlenwasserstoffe. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 165 bis 184. 15/2. 1909. [26/11. 1908.] Moskau.) FRÖHLICH.

G. Tschernik, *Resultate der chemischen Untersuchung eines kaukasischen Pyrochlores*. Das vom Vf. untersuchte Mineral Pyrochlor aus dem Kaukasus, dem Terekal, stammend, gleicht dem Pyrochlor von der Insel Löwö, das WÖHLER und RAMMELSBERG untersucht haben. Das Mineral ist rotbraun, spröde, von muscheligen Bruch, fettglänzend. Härte 5. D.¹⁷ 4,308. Seine chemische Zus. ist folgende: Nb_2O_5 (mit 2% Ta_2O_5) 64,75%, TiO_2 3,73%, Y_2O_3 (mit Ce_2O_3) 5,56%, CaO 10,55%, FeO (mit MnO) 6,73%, MgO 0,92%, Na_2O (mit K_2O) 5,90%, F. 1,78%, Spuren SnO_2 u. SiO_2 . Die Zus. könnte der Formel: $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5 \cdot 2[2CaO \cdot N_2O_5] \cdot 2[Ca(NbO_3)_2] \cdot 4[Fe(NbO_3)_2] \cdot Mg(NbO_3)_2 \cdot 2[CaO \cdot TiO_2] \cdot 4NaF$, entsprechen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 365—70. 15/3. 1909. [1/12. 1908.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) FRÖHLICH.

A. Johnsen, *Regelmäßige Verwachsung von Carnallit und Eisenglanz*. Vf. konstatiert, daß Eisenglanzschüppchen im Carnallit vorzugsweise parallel (001), zurück-

trotend parallel (130) eingelagert sind. Dieselben müssen sich sekundär innerhalb der Carnallitkrystalle gebildet haben. Ursprünglich wird Eisen- und Magnesiumcarnallit (etwa 2 : 98) vorhanden gewesen sein und sich ein schichtweiser Wechael FeCl_2 -reicherer u. ärmerer Substanz gebildet haben. Später trat unter Zers. von Krystallwasser und Oxydation von Eisenchlorür partielle Entmischung ein. Das entstandene FeCl_3 setzte sich dann mit Magnesiumhydroxyd um und schließlich bildete sich aus dem entstandenen KCl und MgCl_2 Magnesiumcarnallit. Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Vorgänge:



Die $3\text{H}_2\text{O}$ (Gleichung 3) u. 3H_2 (Gleichung 1) bilden entweder noch eine Art sekundärer Einschlüsse oder haben sich allmählich verflüchtigt, machen übrigens nur 0,07% des Carnallitkrystals aus. Daß trotz des Überschusses von $3\text{H}_2\text{O}$ die $3\text{Fe}_2\text{O}_3$ als Anhydrid auskrystallisieren, wird dadurch erklärlich, daß Oberflächenkräfte wirksam werden. Nach alledem muß man annehmen, daß aller Eisenglanz durch Umsetzung und Entmischung im Carnallit orientiert auskrystallisierte und nur durch Umkrystallisationen des letzteren lokal seine regelmäßige Lagerung verlor. Bei solchen Umkrystallisationen mag der H (Gleichung 1) entwichen sein und sich in Hohlräumen angesammelt haben, so daß man durch die regelmäßigen Verwachsungen von Eisenglanz und Carnallit zu der früher von PRECHT (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 1935; C. 1906. I. 588) gegebenen Erklärung der H-Ausströmungen aus Kalisalzlagern geführt wird. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 168—73. 15/3. Göttingen.)

ETZOLD.

M. Rakusin, *Über optische und einige andere Eigenschaften der Naphtha von Grosny*. (Vorläufige Mitteilung) (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 554; 38. 790; C. 1904. II. 270; 1907. I. 841). Vf. hat nach seinem Schema die einzelnen Prodd. des Naphtha untersucht und unter anderem eine Rechtsdrehung festgestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 109. 30/1.)

FRÖHLICH.

M. Rakusin, *Über die optischen Eigenschaften des Ozokerits von Tscheleken*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hatte schon früher (vgl. vorstehendes Referat) die Rechtsdrehung des Ceresins festgestellt; neue Unterss. der Destillationsprodd. vom Kp. 130—280° des auf der Insel Tscheleken gefundenen Ozokerits bestätigen diese Tatsache. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 109—10. 30/1.)

FRÖHLICH.

B. Legendre, *Physikalisch-chemische Veränderungen des Meerwassers der Küste von Concarneau*. Vf. hat in zwei aufeinander folgenden Sommern die Veränderungen der Temp., der D. und des Gehaltes an gel. O des W. an der genannten Küste studiert. Die Temp. des W. schwankt im Laufe des Tages; das Maximum liegt zwischen 2—5 Uhr nachmittags, das Minimum kurz vor Tagesanbruch. Das Maximum der Temp. tritt je nach der Ebbe und Flut zu einer verschiedenen Stde. ein. — Die D. des W. wechselt mit der Ebbe und Flut; die geringste D. ist kurz nach der Ebbe, die größte kurz nach der Flut vorhanden. Die Schwankungen der D. sind weniger regelmäßig, als die der Temp., sie hängen außerdem von verschiedenen Einflüssen (Sonne, Regen, Wind, Infiltration des Süßwassers) ab. — Der Gehalt des W. an gel. Sauerstoff ist täglichen Schwankungen unterworfen; das Maximum liegt zwischen 2 und 4 Uhr nachmittags, das Minimum kurz vor Tagesanbruch. Die Schwankungen sind an sonnigen Tagen weit größer als an nebeligen oder regnerischen Tagen. Die Bewegung des W., sowie die D. und die Ebbe und

Flut scheinen auf den O-Gehalt ohne großen Einfluß zu sein. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 668 bis 670. [8/3.*])

DÜSTERBEHN.

Lavoro Amaduzzi, Druck und elektrisches Leitvermögen der Atmosphäre. Nicht alle Beobachtungen der Luftelektrizität stützen die EBERTSche Hypothese. Die einfachen Tatsachen werden am wenigsten von störenden Nebenerscheinungen verdeckt, wo starke Gasausströmungen aus dem Boden vorhanden sind, wie in manchen Appeninengegenden (z. B. bei Gaggio Montano). Der Vf. beobachtet gleichzeitig die Zerstreung, den Druck, den Feuchtigkeitsgehalt u. die Temp. der Luft. Die Kurven für die beiden erstgenannten Größen stehen in ganz deutlichem Zusammenhang; die Zerstreungskurve hinkt etwas nach. Der Einfluß der Barometerschwankungen ist so groß, daß er den störenden Einfluß von starker Feuchtigkeit ganz verdecken kann; doch kann heftiger Wind den Zusammenhang zwischen Druck und Zerstreung verwischen. In einem in Serpentin gebohrten tiefen Brunnen fand der Vf., weil das Gestein undurchlässig ist, nur etwa $\frac{1}{5}$ der an freier Luft beobachteten Zerstreungswerte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 55—58. 17/1.*)

W. A. ROTH-Greifswald.

D. Pacini, Über die durchdringenden Strahlungen. Das Gefäß des Vf. besteht aus Zink, das von radioaktiven Verunreinigungen leichter frei zu erhalten ist als die anderen Metalle. In dem Zinkzylinder befindet sich der isolierte Cu-Stab; zwischen beiden wird eine Spannung von 350—400 Volt hergestellt, deren Abfall am Elektroskop auf ca. $\frac{1}{3}$ Volt genau abgelesen werden kann. Der Vf. arbeitet bei dem meteorologischen Observatorium von SESTOLA (1090 m, im Kalkgebirge) im August und September 1908. Der kleinste Wert, der für die Anzahl Ionen im ccm des Rezipienten pro Sekunde gefunden wird, ist 6, der größte 30. Das Minimum wird stets gegen 7 Uhr früh, das Maximum bald nach Mitternacht beobachtet. Das beobachtete Minimum ist das kleinste jemals in felsigem Gebiet gefundene. Ein zweites Maximum fällt auf ca. 10 Uhr früh, ein zweites Minimum auf die Mittagszeit. Die *Ionisation* in der freien Luft hat ein Maximum gegen Mittag, wo die durchdringende Strahlung durch ein Minimum geht. — Die vom Vf. beobachteten Schwankungen der durchdringenden Strahlung sind zu groß, als daß die Strahlung aus dem Boden kommen könnte. Da die Unipolarität der Luft $Q = \frac{I_+}{I_-}$ etwa denselben Gang hat wie die durchdringende Strahlung, u. der Potentialabfall etwa dieselben Schwankungen aufweist, ist es wahrscheinlich, daß die Luft an der durchdringenden Strahlung erheblich beteiligt ist. Man muß also prüfen, welche Wrkg. die γ -Strahlung der radioaktiven Bestandteile der Luft hat, und ob der *Gesamtbeitrag der induzierten Aktivität* in den untersten Schichten der *Atmosphäre* denselben Gang zeigt wie das elektrische Feld in den gleichen Schichten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 123—29. 7/2.*)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Costanzo, Elektrische Zerstreung in der atmosphärischen Luft auf dem Mittelländischen Meere. Der Vf. mißt die Zerstreung in der Luft zwischen Neapel und Gibraltar. Das Elektroskop wird stets auf 350—360 Volt aufgeladen; stets werden zwei Messungen gemacht mit freiem Zerstreungskörper u. unter Bedeckung des Zerstreungskörpers durch eine geerdete Kappe. Beide Resultate stehen in einem ziemlich konstanten Verhältnis. Die Einzelwerte sind nicht konstant. Bei bedecktem Zerstreungskörper schwanken die Zerstreungen in 60' zwischen 15 u. 75 Volt. Die großen Verschiedenheiten dürften ihre Ursache kaum im Meerwasser

haben. Wahrscheinlicher ist, daß der Wind verschieden viel Emanation von der Küste aufs Meer hinausweht. (Physikal. Ztschr. 10. 197—99. 15/3. [Febr.] Lissabon.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. M. Van Bemmelen, *Die Zusammensetzung des vulkanischen Tons aus Java.* (Vgl. Ztsch. f. anorg. Ch. 42. 265; C. 1905. I. 285) Es werden die Resultate einer größeren Anzahl von Analysen mitgeteilt, welche sich mit der Zus. der vulkanischen Böden auf Java beschäftigen, wobei versucht wurde, durch sukzessive Behandlung der Erde mit schwacher Natronlauge u. mit Salzsäure verschiedener Konzentration Aufschluß über den Verlauf der Verwitterung zu erhalten. Im Mittel wurden in dem verwitterten Teil der aus vulkanischen Auswürfen bestehenden Erde 33,9% SiO₂, 18,9% Al₂O₃, 8,8% Fe₂O₃, 1,7% CaO, 0,7% MgO, 0,4% K₂O, 0,1% Na₂O, 19,0% H₂O und Humus und 16,3% unl. Bestandteile gefunden. (Chemisch Weekblad 6. 199—215. 27/3. 254. 10/4. Leiden.)

HENLE.

Analytische Chemie.

John T. Stoddard, *Schnellelektrolyse mit stationären Elektroden.* Vf. berichtet über Verss., welche zeigen, daß Cadmium, Kupfer, Nickel, Silber, Zink und wahrscheinlich auch andere Metalle durch starke Ströme unter Verwendung stationärer Elektroden aus ihren Lsgg. vollständig und in wägbarer Form, sowie im wesentlichen in der gleichen Zeit ausgefällt werden können, wie bei der Anwendung rotierender Elektroden. Dies bringt den Vorteil mit sich, daß App. und Handhabung ebenso einfach sind, wie bei den älteren u. langsameren Methoden, während die Schnelligkeit der neueren Methoden beibehalten ist. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 385—90. März. SMITH College. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

G. A. Hulett und W. D. Bonner, *Eine Methode zur Darstellung normaler Salzsäurelösungen.* Vf. fanden, daß die Zus. der „konstant siedenden“ Salzsäure eine so genau feststehende ist, daß aus dieser leicht darzustellenden S. leicht und genau normale Salzsäurelsgg. hergestellt werden können. Geht man von reiner Salzsäure, D. 1,10, aus und destilliert $\frac{3}{4}$ der angewandten Menge ab, so differiert die Zus. des dann folgenden Dest. von den unten angegebenen Zahlen nicht stärker, als um 1 Tl. auf 10000 Tle. Diese konstant sd. S. ist nicht hygroskopisch und nicht merkbar flüchtig. Bei Verwendung einer mit einem Stückchen Kautschuk-schlauch versehenen capillaren Pipette können leicht 180,170 g dieser Säure auf weniger als 10 mg genau abgewogen werden, und diese geben eine n. Lsg. von einer Genauigkeit, wie sie auf andere Weise auch bei sehr großer Vorsicht nur

Druck:	% HCl:	Gewicht des konstant sd. Destillats für 1 Mol. HCl in Grammen:
770	20,218	180,390
760	20,242	180,170
750	20,266	179,960
740	20,290	179,745
730	20,314	179,530

selten erzielt werden kann. 164,42 ccm der konstant sd. Säure enthalten bei 25° 1 Mol. HCl und 1 ccm enthält 6,08 Millimol. Auch diese Zahlen können für die Darst. der Lsgg. benutzt werden, doch sind Volumenmessungen weniger genau, als Wägungen, weil man bei den letzteren von den Temperaturschwankungen un-

abhängig ist. Nur bei den allergenauesten Unterss. braucht der Druck berücksichtigt zu werden, wenn bei einem Barometerstand in der Nähe von 760 destilliert wird. Aus den von ROSCOE und DITTMAR (LIEBIGS Ann. 116. 343) angegebenen Werten haben Vff. die in der obigen Tabelle enthaltenen Angaben berechnet.

Die eigenen Unterss. der Vff. haben ergeben, daß die konstant sd. Salzsäure Kp_{760} 108,54° u. D.¹⁵ 1,09620 hat, u. daß diese S. 20,242 % HCl enthält. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 390—93. März. Princeton. Univ.) ALEXANDER.

Thomas Edward Thorpe, *Notiz über den Nachweis des weißen oder gewöhnlichen Phosphors in der Zündmasse von Streichhölzern*. Zum Nachweis des gewöhnlichen Phosphors empfiehlt es sich, ihn als solchen zu isolieren, da bekanntlich die MITSCHERLICHsche Probe auch bei vielen P-Verbb. eintritt, so auch bei dem in der Zündmasse von Streichhölzern oft vorkommenden Phosphoresquisulfid. Am besten arbeitet man so, daß man einige g einer Zündmasse, ev. einige Hundert Zündholzköpfe, über H_2SO_4 in einer CO_2 -Atmosphäre trocknet und sie dann in ein 25 cem-Kölbchen einbringt, das an ein 15 mm weites und 20 cm langes Rohr angeblasen ist. Der App. wird nun mit trockenem CO_2 gefüllt, dann gut evakuiert und zugeschmolzen. Erhitzt man nun das Kölbchen einige Stdn. auf 40—60°, so verflüchtigt sich der P, um sich an den k. Teil des Rohres in oktaedrischen Kristallen wieder abzusetzen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 440—41. März. Government Lab.)

FRANZ.

E. Wedekind und S. Judd Lewis, *Analytische Untersuchung des Zirkoniummetalles*. Zur Vorbereitung einer Darst. des reinen Zirkoniums (vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 289; C. 1908. II. 20) wurde ein Verf. zur analytischen Unters. der nach verschiedenen Reduktionsprozessen erhaltenen Prodd. ausgearbeitet. Die in größter Menge in ihnen vorkommende Verunreinigung ist der Sauerstoff. Seine Best. kann mit der des freien und gebundenen Zr vereinigt werden, indem man das gewogene Material in einem Strom reinen Cl (dargestellt nach GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 43; C. 1902. I. 393) verbrennt und den Rückstand im Schiffschen als ZrO_2 wägt; das entstandene $ZrCl_4$ wird gel. und durch einen großen Überschuß NH_3 in Ggw. von etwas NH_4Cl quantitativ gefällt. Zum Trocknen der amorphen Substanzen erhitzt man sie unter vermindertem Druck im inneren zweier ineinander gesteckter, horizontal liegender Glasröhren auf 200°. Außer O ist oft N in größerer Menge vorhanden; zu seiner Best. löst man die Substanz in einem Gemisch von Schwefelsäure und Flußsäure und destilliert nach Zusatz von W. u. Alkali das freie NH_3 in n. Säure ab. Kleine Mengen vorhandenen Kohlenstoffs bestimmt man durch Verbrennen der Substanz in Sauerstoff, wobei man zwecks besserer Regulierung der Verbrennung den O nur langsam in das zuvor evakuierte Verbrennungsrohr eintreten läßt; hierbei kann auch H mitbestimmt werden. (Journ. Chem. Soc. London 95. 456—63. März. Tübingen. Univ. London, S. E.)

FRANZ.

R. B. Gage, *Bestimmung von Ferroxyd in Magnetiten*. Bei der Best. von Ferroisen durch Titration mit $KMnO_4$ nach den Methoden von MITSCHERLICH oder PRATT und COOKE ist es nach den Erfahrungen des Vf. nahezu unmöglich, bei Magnetiten, die 25—30% FeO enthalten, gut übereinstimmende Resultate zu erhalten, wenn HF zugegen ist. Das Abtreiben der überschüssigen S. verlangsamt die Best. sehr und erhöht die Oxydationsgefahr in solchem Grade, daß die Resultate unzuverlässig werden. Diese Fehlerquelle kann bedeutend verringert werden, wenn unmittelbar vor der Titration durch Zusatz von überschüssigem Calciumphosphat F aus der Lsg. als CaF_2 ausgefällt wird. Bei Verwendung von 0,5 g Ausgangsmaterial genügt es, 5 g $CaCO_3$ in das Phosphat umzuwandeln, es sei denn, daß wenig oder kein HF sich während des Lösens des Materials verflüchtigt hat.

Nimmt man letzteres an, so ist mehr Calciumphosphat zu verwenden. Für die Bestst. wurde im wesentlichen die von PRATT angegebene Methode und App. benutzt, die in einigen Punkten vom Vf. modifiziert wurden. In der vom Vf. angegebenen Weise ließen sich leicht Duplikatsbestst. ausführen, die bei einem Gesamtverbrauch von 48 ccm KMnO_4 (Fe-Wert 0,0025 g Fe pro ccm) um weniger als 0,1 ccm variierten. Es muß immer ein blinder Versuch ausgeführt, und die entsprechende Korrektur angebracht werden. Zur Darst. der Calciumphosphatlsg. suspendiert man 5 g CaCO_3 in 50 ccm W. und fügt langsam unter Rühren 10 ccm 85%igen Orthophosphorsäure hinzu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31, 331—85. März. Trenton, N. J., Geological Survey.)

ALEXANDER.

Herbert N. Mc Coy und Herbert H. Bunzel, *Die Geschwindigkeit der Oxydation von Uranosalzlösungen durch Luft und eine Bemerkung über die volumetrische Bestimmung von Uran*. Die einfachste volumetrische Methode zur Best. von Uran beruht auf der Überführung von U in UO_2SO_4 , Reduktion mit Zn u. H_2SO_4 zu $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ und Titration mit KMnO_4 (vgl. KERN Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 685; C. 1901. II. 1180). Der Vorgang entspricht der Reduktion von Ferri- zu Ferrosalzen und der Titration der letzteren. Ein wichtiger Unterschied wird aber dadurch bedingt, daß Uranosalzlgg. durch Luft bedeutend schneller oxydiert werden, als Ferrosalzlgg. Um den Einfluß genau zu bestimmen, den die atmosphärische Oxydation auf die Genauigkeit der volumetrischen Best. des Urans ausübt, haben Vf. durch eine Reihe von Verss. die *Geschwindigkeit der Oxydation von Uransulfat durch Luft* zu ermitteln versucht. Diese Verss. haben gezeigt, daß die Oxydation durch Zusatz von überschüssiger H_2SO_4 bedeutend verlangsamt wird, u. daß die Geschwindigkeit dem Quadrat der Konzentration der H-Ionen nahezu umgekehrt proportional ist. Durch die Ggw. von ZnSO_4 wird die Oxydation nur wenig beeinflusst.

Das Oxydation-Reduktionspotential einer Lsg. ist gleichfalls ein Maß für deren Oxydations- oder Reduktionsvermögen. Die Potentialdifferenz π zwischen einer Lsg. und einer eingetauchten Platinelektrode ist eine Funktion der Konzentrationen sowohl der oxydierten, als auch der reduzierten Form des Elektrolyten. Für eine Lsg. von Urano- u. Uranylalzen nimmt die Funktion die Form:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2 \times 96600} \log. \frac{UO_2}{U} = \pi_0 + 0,0298 \log_{10} \frac{UO_2}{U}$$

an. Der zweite Ausdruck wird 0, wenn die Konzentrationen UO_2 u. U gleich werden, π_0 ist dann die beobachtete Potentialdifferenz. Für jedes Paar von oxydierten u. reduzierten Formen ist deshalb π_0 eine charakteristische Konstante. Die Potentialdifferenz zwischen einer platinisierten Elektrode und Lsgg. aus Urano- u. Uranylsulfat, die in bezug auf freie H_2SO_4 0,125 molar, in bezug auf \overline{U} 0,0493 molar waren, wurden mit Hilfe einer $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode gemessen, deren Potential bei der Versuchstemp. (27,5°) 0,6206 Volt betrug. Der mittlere Wert für π_0 ist + 0,615 Volt. PETERS (Ztschr. f. physik. Ch. 26. 193; C. 98. II. 321) fand für Fe in neutralen Lsgg. + 0,987 und + 0,984 bei Ggw. von 0,05 molarer HCl. Der bedeutend geringere Wert für U , als für Fe entspricht vollkommen der bedeutend größeren Schnelligkeit, mit welcher Uranosalzlgg. im Vergleich zu Ferrosalzlgg. durch Luft oxydiert werden.

Da, wie die kinetischen Verss. der Vf. gezeigt haben, die Geschwindigkeit der atmosphärischen Oxydation bei steigender Acidität der Uranosalzlgg. bedeutend abnimmt, kann die Oxydation des Uranosalzes bei der volumetrischen Best. von U vernachlässigt werden, wenn zum Auswaschen des Zn nach der Reduktion statt W. 3-n. H_2SO_4 benutzt wird. Die Ausführung der Best. geschieht in der folgenden

Weise. 50 ccm reiner Uranylsulfatlg. (= ca. 0,3 g U), 55 ccm W. u. 20 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,84) gießt man auf 100 g reine, 2 cm lange Zn-Stücke, die vorher etwas verkupfert worden sind. Nach 15 Min. filtriert man die Lsg. in eine große Porzellanschale, wäscht das Zn mit kalter verd. H_2SO_4 (1 Vol. konz. S. auf 10 Vol. W.), bringt das Volumen der Lsg. auf ca. 300 ccm und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. Diese Lsgg. sind bei der Titration ca. 4,2-n. in bezug auf freie S., bei welcher Konzentration die atmosphärische Oxydation sehr langsam verläuft. Vf. erhielten deshalb bei Wiederholung der Bestst. gut übereinstimmende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 367—73. März. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.)

ALEXANDER.

Stanley R. Benedict, *Ein Reagens zum Nachweis reduzierender Zucker*. An Stelle der FEHLINGSchen Lsg. empfiehlt Vf. nachstehende Lsg. Krystallisiertes $CuSO_4$ 17,3, Natriumcitrat 173,0, Na_2CO_3 wasserfrei 100,0 W. zu 1000 ccm. Diese Lsg. ist nach den Verss. des Vfs. ein schärferes Reagens auf Traubenzucker als FEHLINGSche Lsg., ist absolut haltbar, unempfindlich gegen Licht und Wärme. 24-stdg. Erhitzen im Wasserbade bewirkte keinerlei Reduktion. Die Anwendung der Lsg. geschieht in genau der gleichen Weise wie FEHLINGSche Lsg. Zum Nachweis von Glucose im Harn bringt man zu 5 ccm der Cu Lsg. 8 Tropfen des zu untersuchenden Harnes, erhitzt 1—2 Min. zum Sieden u. läßt abkühlen. Bei Ggw. von Glucose entsteht ein roter, gelber oder grüner Nd. Ein Gehalt von 0,08% Glucose im Harn zeigt noch eine deutliche Rk. (Journ. of Biol. Chem. 5. 485—87. Febr. 1909. [18/12. 1908.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiolog. Chem.) BRAHM.

Bernhard Schöndorff, Peter Junkersdorf und Georg Francke, *Über die Ursache der Fehlbeträge in der Glykogenanalyse bei Anwendung verdünnter Kalilauge*. (Vgl. S. 1043) Aus glykogenhaltigen Organen, die der Einw. sd. verd. KOH ausgesetzt werden, erhält man durch nachträgliches Kochen mit 30%ig. KOH dieselbe Menge Glykogen, wie bei einer 3-stündigen, direkten Behandlung desselben Organs mit 30%ig. KOH. Selbst durch eine 72-stünd. Einw. von verd. KOH wird das Glykogen in den Organen nicht zerstört. Der Fehlbetrag an Glykogen beruht bei Anwendung verd. KOH darauf, daß das Glykogen aus den Eiweißgerinnseln nicht ausreichend ausgezogen werden kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 127. 274 bis 279. 1/4. Bonn. Physiol. Lab.)

RONA.

A. Nestler, *Ein einfaches Verfahren zum Nachweise der Benzoesäure in der Preiselbeere und Moosbeere*. Zum Nachweis der Benzoesäure in Früchten u. Harzen empfiehlt Vf. ein Sublimationsverfahren. In eine Uhrschale von 7 cm Durchmesser werden die trocknen, zerkleinerten Früchte gebracht, mit einer 1,5 mm dicken, runden Glasplatte von 10 cm Durchmesser bedeckt. Das Uhrglas wird mit einem Mikrobrenner von $\frac{3}{4}$ cm Flammhöhe, deren Spitze 12 cm vom Drahnnetz entfernt ist, erhitzt. Auf die Glasplatte bringt man genau über dem in der Uhrschale befindlichen Objekte eine größere Menge Wasser und einige kleine Tropfen im Kreis angeordnet als Kühlwasser an. Das entstehende Sublimat kann sofort mikroskopisch untersucht werden. Bei dem mikrochemischen Nachweis der Benzoesäure beachtet Vf. die Form der Krystalle und Aggregate des unter obigen Bedingungen durch Sublimation erhaltenen Beschlages u. die Löslichkeitsverhältnisse derselben. Das Sublimat bildet zierliche Gruppen aus rosettenförmig angeordneten, dünnen, in schönen Farben erscheinenden Blättchen, deren freie Enden meist einen einspringenden Winkel zeigen, einzelne schief rhombische Prismen. Ferner langgestreckte, gerade oder gekrümmte Aggregate, die aus prismatischen Formen aufgebaut sind, deren Einzelformen öfters nur durch Zähne und vorspringende Ranken angedeutet sind. Auch der mikrochemische Nachweis der Benzoesäure mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und

einer S. ist sehr charakteristisch. Das Sublimationsverf. gestattet den Nachweis schon in einer Beere. In den Blüten und Stengeln konnte bei der Preiselbeere keine Benzoesäure nachgewiesen werden. In der *Moosbeere* (*Vaccinium Oxycoccus L.*) konnte Benzoesäure aufgefunden werden, nicht dagegen in der *Heidelbeere* (*Vaccinium Myrtillus L.*) und der *Rauschbeere* (*Vaccinium uliginosum L.*). Auch zur Unters. von Benzoeharz u. Tolubalsam eignet sich das Sublimationsverf. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 63—70. 25/3. [16/2.]),
BRAHM.

J. J. B. Macleod, *Vergleichende Versuche mit den Methoden von Reid und Schenk zur quantitativen Bestimmung reduzierbarer Substanzen im Blut*. Bei einer genauen Nachprüfung der Methoden von SCHENK (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 55. 191) und von WAYMOUTH REID (Journ. of Physiol. 20. 316) konnte Vf. nachweisen, daß die SCHENKsche Methode zu niedrige Werte gibt. Dies wird nach Ansicht des Vfs. dadurch bedingt, daß durch Sublimat reduzierende Substanzen gefällt werden, die durch Phosphorwolframsäure nicht fallen. Vf. empfiehlt nur den Gebrauch der REIDschen Methode. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 5. 443—52. Febr. 1909. [20/11. 1908.] Cleveland Ohio. Western Reserve Univ. Physiolog. Lab.)
BRAHM.

L. Garnier, *Modifikation der Halphenschen Reaktion*. Vf. hat mehrfach die Beobachtung gemacht, daß die Resultate der HALPHENSchen Rk. bei gleichem *Cottonölgehalt* verschieden ausfallen, je nachdem ob man die klare Schwefellösung, oder die den überschüssigen S suspendiert enthaltende Fl. benutzt. Um einerseits in jedem Fall das Maximum der Färbung zu erzielen, andererseits die resultierende Färbung im gleichen Farbenton zu erhalten, benutzt Vf. ausschließlich CS₂ mit 2% pulverisiertem Stangenschwefel, d. h. einen beträchtlichen Überschuß an letzterem. Bei Gebrauch mißt man diese Fl. nach vorherigem Umschütteln ab, markiert mit Hilfe eines Diamanten die Höhe der Flüssigkeitsschicht des Gemisches der 3 Fl. und erhitzt das Ganze 1 Stunde am Rückflußkühler im gelinde sd. Wasserbade. Nach dem Erkalten hat sich am Boden der Röhre ein geringer Nd. von kristallinischem S abgeschieden; man füllt mit CS₂ bis zur Marke auf u. gießt in Röhren von 14—15 mm innerem Durchmesser um. — Man stellt sich eine Reihe derartiger Röhren her, die einem steigendem Cottonölgehalt von 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 75 u. 100% entsprechen und bewahrt sie im Dunkeln an einem kühlen Platze auf. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 273—74. 16/3.)
DÜSTERBEHN.

Paul E. Howe und P. B. Hawk, *Vergleichende Untersuchungen mit der Spiro- und Folinschen Ammoniak und Harnstoffbestimmungsmethode*. Auf Grund einer Reihe vergleichender Vers. zwischen der FOLINSchen (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 161; C. 1903. I. 257) u. der SPIROSchen Methode (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 481; C. 1907. II. 947) gelangten Vff. zu nachstehenden Resultaten. Die SPIROSche und die FOLINSche Harnstoff- u. Ammoniakmethode geben beide theoretische Resultate bei der Prüfung von Harnstofflsgg. u. von Harnstoff- u. Chlorammoniumlsgg. Die nach der SPIROSchen Methode gefundenen Ammoniakwerte waren immer etwas höher als die nach FOLIN gefundenen Werte. In den meisten Fällen waren die Werte im wesentlichen dieselben. Die nach der SPIROSchen Methode für Harnstoff gefundenen Werte waren deutlich höher als die nach FOLIN erhaltenen. Der Mehrwert betrug etwa 6—20% der gesamten Harnstoffausscheidung. In einer Harnprobe wurde der gesamte Kreatinin- und Hippursäurestickstoff und ein Teil des Harnsäurestickstoffs bei Anwendung der SPIROSchen Methode als Harnstoffstickstoff bestimmt, während nach FOLIN keiner dieser Stickstoffwerte bestimmt werden konnte. Hierdurch erklären sich die hohen Harnstoffwerte; die mit der SPIROSchen

Methode gefunden werden, im Gegensatz zu der FOLINSCHEN. Eine Korrektur der Harnstoffwerte nach SPIRO ist nicht möglich. Nach Ansicht der Vff. ist die SPIROSCHE Ammoniakharnstoffmethode für Stoffwechselunterss. nicht anwendbar. (Journ. of Biol. Chem. 5. 477—84. Febr. 1909. [15/12. 1908.] Illinois Univ. Depart. of Animal Husbandry Physiol. chem. Lab.)
BRAHM.

Technische Chemie.

A. Peters, *Vergleich einiger Ofensysteme*. Beschreibung und Abbildung einer Reihe von Öfen verschiedenen Systems zur Darst. von Leuchtgas. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 231—36. 13/3.)
HENLE.

Robert Hasse, *Zur elektrolytischen Herstellung von Bleichlaugen*. Kritik der Ausführungen und Berechnungen BELTZERS (S. 796). (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 537—40. 19/3. [14/1.])
HÖHN.

P. Rohland, *Die Entrostung des Eisens im Eisenbeton*. Werden stark verrostete Eisenstäbe in einen normalen, langsam bindenden Zement eingelegt, so werden sie in verhältnismäßig kurzer Zeit entrostet, u. zwar findet das Entrosteten größtenteils in der Zeit des Abbindens und der ersten Erhärtung statt. Die Kohlensäure der Luft wird beim Anrühren, Abbinden und in der ersten Periode der Erhärtung, solange noch Feuchtigkeit im Zement vorhanden ist, vom W. absorbiert; zugleich wird Kalk hydrolytisch abgespalten, u. es entsteht saures kohlenstoffsaures Ca, welches, wie diesbezügliche Verss. ergaben, auf Eisenoxyd lösend einwirkt. Die Rk. wird noch beschleunigt durch die Ggw. des im Portlandzement stets auftretenden Ca- u. Alkalisulfats. (Stahl u. Eisen 29. 408—9. 17/3. Stuttgart.)
HENLE.

Allister M. Wright, *Chemische Kontrollmethoden in den Neuseeland Fleisch-Gefrier-Werken*. Bericht über die im Betriebe angewandten Untersuchungsmethoden der Abfallstoffe und des getrockneten Blutes, die als Dünger Verwendung finden, sowie des Talgs, der Wolle, des Fleischextraktes (Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 1229; C. 1908. I. 548) der Oleomargarine und des Leims. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 124—25. 15/2. 1909. [14/10*. 1908.] Sydney. Christchurch Meat Company, Ltd.)
FRANZ.

Fr. Limmer, *Sensibilisatoren für das Farbenanpassungsvermögen*. J. H. SMITH (British Journal of Photography Nr. 2531) hat eine große Zahl von ätherischen Ölen und darin vorkommenden Verbb. auf ihre sensibilisierenden, bezw. entsensibilisierenden Eigenschaften untersucht. Den besten Sensibilisator fand er im Anethol, während Nelkenöl die stärkste entsensibilisierende Wirkung ausüben sollte. Gute Sensibilisatoren liefert besonders die Klasse der Aldehyde. — Vff. kam bei Verss. über denselben Gegenstand teilweise zu anderen Ergebnissen. Er unterscheidet 4 Klassen von Verbb.: 1. *Sensibilisatoren*, a) erster Ordnung (starke), b) zweiter Ordnung (schwache). — 2. *Unbrauchbare Verbb.*, a) neutrale, b) farbstoffzerstörende. — 3. *Anti- oder Entsensibilisatoren*. — 4. *Farbstofffixierende Verbb.* Gute Sensibilisatoren sind Anethol, Anisaldehyd, Carvon, Eugenolmethyläther, Heliotropin, Iso-safrol, Safrol. — Die Rk. Farbstoff + Sensibilisator ist an sich rein chemischer Natur. Es lassen sich in dieser Hinsicht 3 Arten von Farbstoffen unterscheiden: 1. Farbstoffe, die mit einem Sensibilisator bereits im Dunkeln (beim Erwärmen auf 50—60°) reagieren. — 2. Farbstoffe, bei denen eine Rk. mit dem Sensibilisator erst bei Ggw. von Licht eintritt (diese Farbstoffe kommen für das Farbenanpassungsverf. in Betracht). — 3. Farbstoffe, welche auch im Licht nicht reagieren. Für das

Wirksamwerden eines Sensibilisators ist ein bestimmtes Minimum von Wärme erforderlich. (Photographische Korrespondenz 1909. Jan. 1909. [Nov. 1908.] 7 SS. Kulmbach. Sep. vom Vf) HÖHN.

L. Weber, *Lux oder Meterkerze?* Die bekannten HERMANN COHNschen Grenzwerte von 10 und 50 Meterkerzen sind auf die HEFNERsche Kerze und nicht auf die deutsche Vereinskerze zu beziehen. — Solange die der Bezeichnung „Lux“ zugrunde liegende Voraussetzung einer internationalen Vereinbarung über die Intensitätseinheit nicht erfüllt ist, muß an der Bezeichnung „Meterkerze“ festgehalten werden. — Die internationale Festsetzung einer sekundären Einheit für Flächenhelle ist notwendig. Es empfiehlt sich als solche die Helligkeit derjenigen absolut weißen, matten Fläche, welche die Einheit der *Beleuchtungsstärke* besitzt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 229–31. 13/3. Kiel.) HENLE.

Arthur Carneiro, *Über den Zellstoff der Agaven und einige daraus hergestellte Nitrocellulosen.* Vf. teilt zunächst einige Analysen von Agavenfasern und -blüten-schäften mit. Der Cellulosegehalt der Faser betrug 71,4%, der der Blüten-schäfte 74,2–80,6%. Mit der durch Kochen der zerkleinerten Blüten-schäfte mit Sodalg. und Bleichen mit Chlorkalk erhaltenen Cellulose wurden Nitricvers. angestellt, wobei Nitrocellulosen vom Stickstoffgehalt 11,5–12,1 erhalten wurden. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 4. 103–5. 15/3.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12^o. Nr. 208636 vom 16/11. 1907. [8/4. 1909].

Gustav Wendt, Steglitz, *Verfahren zur Darstellung von Isobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer organischen Säure in Gegenwart eines Silbersalzes.* Das Verf. zur Darst. von Isobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer organischen S. in Ggw. eines Silbersalzes ist dadurch gekennzeichnet, daß als Silbersalz Fluorsilber, eventuell unter Zusatz von schwefligsaurem Silber, verwendet wird. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von Isobornylacetat.

Kl. 12^o. Nr. 208637 vom 28/1. 1908. [8/4. 1909].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von neutralen, gemischten Santalolestern zweibasischer Säuren.* Das Verf. zur Darst. von neutralen, gemischten Santalolestern zweibasischer organischer SS. besteht darin, daß man die sauren Santalolester zweibasischer SS. in alkal. Lsg. mit Dialkylsulfaten oder Sulfonsäurealkylestern behandelt. — Santalylbernsteinsäuremethylester (aus der durch Einw. von Bernsteinsäureanhydrid auf Santalol erhältlichen Santalylbernsteinsäure, bräunliches, dickflüssiges Öl, durch Behandlung der alkal. Lsg. mit Methylsulfat) ist ein bräunlichgelbes Öl, D.²⁵ 1,058; in Ä. und A. ll. — Santalylphthalsäuremethylester (aus Santalylphthalsäure in alkal. Lsg. durch p-Toluolsulfosäuremethylester) ist ein hellgelbes Öl, D.²⁵ 1,085; in A. und Ä. ll. — Santalylcamphersäuremethylester (aus Santalylcamphersäure) ist ein hellgelbes Öl, D.²⁵ 1,04; in A. u. Ä. ll.; gibt mit alkoh. Alkalilauge Camphersäuremonomethylester.

Kl. 23^a. Nr. 208806 vom 16/1. 1908. [8/4. 1909].

Joseph Kellner, Außig a. E., Böhmen, *Verfahren zur Aufarbeitung des Säurewassers, das von der Zerlegung der bei der Fettspaltung mit Metallen oder Metall-*

oxyden entstehenden Seifen mittels Säuren herrührt. Das sich bei dem genannten Verf. ergebende Säurewasser enthält sowohl noch große Mengen Glycerin, als auch noch als Spaltnittel verwendbares Metall; diese wertvollen Bestandteile sollen nun dadurch aus dem Säurewasser wiedergewonnen werden, daß man aus demselben durch Erhitzen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten zunächst die *Metalle*, welche direkt wieder zum *Fettspalten* verwendet werden können, ausfällt u. das Filtrat nach etwaiger Neutralisation durch Eindampfen von dem darin gel. Salzen befreit, wonach ein *Rohglycerin* mit nur 1,5—1,6% Asche (Na_2SO_4) verbleibt.

Kl. 39b. Nr. 208450 vom 19/4. 1908. [30/3. 1909].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der brit. Patentanm. vom 16/4. 1907 gewährt worden.)

A. Gavan Inrig, Bexley Heath (Kent, Gr.-Brit.), *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Kautschuk.* Nach diesem Verf. wird ein insbesondere zur *Füllung der Reifen von Kraftfahrzeugen* od. dgl. geeigneter *Kautschukersatz* durch Erhitzen von *leimgebenden tierischen Abfallprodukten, Ölen, Schwefel, chromsauren Salzen* und *zinnsaurem Natrium* erhalten.

Kl. 40a. Nr. 208402 vom 13/6. 1907. [26/3. 1909].

Gerhard Just und Max Mayer, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Gewinnung von metallischem Beryllium durch Reduktion von Berylliumoxyd mit Aluminium.* Um das *Beryllium* in zusammenhängender Form zu gewinnen, wird nach diesem Verf., bei welchem die Reduktion des Oxyds in üblicher Weise durch Aluminium bewirkt wird, nachdem die Rk. des Gemisches durch Wärmezuführung eingeleitet worden ist, die Wärmezuführung fortgesetzt und bis zur Erreichung oder Überschreitung des F. des Berylliums gesteigert.

Kl. 40a. Nr. 208403 vom 18/8. 1907. [26/3. 1909].

Imbert Process Company, Borough of Manhattan, V. St. A., *Vorrichtung zur Gewinnung von Zink, Blei u. dgl. aus ihren Schwefel- und Sauerstoffverbindungen durch Fällen mittels Eisens, Mangans o. dgl. unter Zusatz von die Verflüssigung erleichternden Stoffen, sogenannten Lösungsmitteln, in ununterbrochenem Betriebe.* Die neue Anordnung besteht im wesentlichen aus einer länglichen Kammer, die von dem stark überhitzten Fällungsmetall der Länge nach durchflossen wird. An der Stelle, wo das Metall in die Kammer eintritt, ist in der Decke ein senkrechter Schacht vorgesehen, durch welchen die Erze mit Lösungsmittel ständig eingeworfen werden, so daß sie in den vorbeifließenden Metallstrom hineinfallen u. von diesem mitgenommen werden. Der Metallstrom kann zufolge der ihm mitgeteilten hohen Überhitzung an die eingeworfenen Erze in an sich bekannter Weise leicht diejenige Wärmemenge abgeben, die zu deren Schmelzung, zur Einleitung des Umsetzungsprozesses und zur Flüssigerhaltung des Rückstandes erforderlich ist. Die Länge der Kammer u. die Geschwindigkeit des Metallstromes ist so bemessen, daß, wenn der Strom an das Ende der Kammer gelangt, der ganze Zinkgehalt aus den Erzen ausgetrieben ist. Das überschüssige Fällungsmetall, der Rückstand, die Gangarten und das gewonnene Metall können zufolge der Verschiedenheit ihrer spezifischen Schwere leicht voneinander geschieden werden. Der Überschuß des Fällungsmetalles soll in den Überhitzeröfen zurückgeführt werden.

Kl. 40c. Nr. 208356 vom 15/9. 1907. [25/3. 1909].

Marie Joseph Léon Wenger, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Elektrolytkupfer.* Das Verf. besteht im wesentlichen in der Verwendung *löslicher Anoden*

aus Eisen oder sich ähnlich verhaltenden Metallen, die von den Kathodenplatten durch ein zwar die Diffusion, nicht aber die Stromleitung möglichst verhinderndes Diaphragma getrennt sind, wobei als Elektrolyt die aus den Erzen in an sich bekannter Weise zu gewinnende Metallsalzlsg. dient.

Kl. 40 c. Nr. 208451 vom 3/10. 1907. [30/3. 1909].

William Simm und Henry Simm, The Ash, Portico b. Prescott (Lancashire, Engl.), *Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd durch Verhüttung von Zinkernen und anderem zinkhaltigen Material im elektrischen Ofen*. Dieses Verf. zur Darst. von Zinkoxyd aus geeigneten Erzen, wie Galmey, oder zinkhaltigen Materialien, z. B. Abfällen von verzinktem Blech u. dgl. besteht darin, daß die mit den erforderlichen Zuschlägen versehene Beschickung mittels durch die Dunsthaube gelegter Fülltrichter auf zwei oder mehrere vorher angeheizte, auf Wagen ruhende elektrische Herde aufgegeben und dort auf hohe Temp. erbitzt wird, so daß das Zink verdampft und das verdampfende Zink unmittelbar nach seinem Freiwerden einem starken, regelbaren Luftstrom ausgesetzt wird, der es vollkommen zu Zinkoxyd verbrennt, das angesaugt, in an sich bekannter Weise in Kühl- und Ablagerungskammern gedrückt und dort von jalousieartigen, hintereinander wechselständig angeordneten Abfängern aufgehalten, abgekühlt, am Boden gesammelt u. so ununterbrochen in guter Beschaffenheit gewonnen wird.

Kl. 42 i. Nr. 208664 vom 29/6. 1907. [3/4. 1909].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Pyrometer (Thermoelemente, Widerstandsthermometer o. dgl.) zur Messung hoher Temperaturen*. Gemäß vorliegender Erfindung werden, um das Pyrometer möglichst vor schädlichen Einflüssen zu schützen, das Thermoelement oder der Widerstandsdraht zunächst in üblicher Weise mit Porzellan umgeben und mit diesem in einem Rohr angeordnet, welches mit einem galvanischen Metallüberzug versehen ist, um die Metalldämpfe fernzuhalten. Ein stark vernickeltes, unten geschlossenes Eisenrohr hat sich z. B. als völlig undurchlässig für derartige Metalldämpfe erwiesen u. bietet in seinem Inneren dem Meßdraht wirksamen Schutz. Der Metallüberzug darf mit der Schmelze nicht in unmittelbare Berührung kommen, und dazu dient ein ihn umgebendes Eisenrohr. Dieses Rohr wird an der Stelle, an der es die Oberfläche der Schmelze durchdringt, verstärkt, z. B. durch eine darüber geschobene Muffe, welche gleichfalls aus Metall bestehen kann. Eine derartige hinreichend dicke Muffe widersteht der Schlacke längere Zeit. Durch ein Schutzrohr der beschriebenen Art wird also ein wirksamer Schutz des Thermoelements, bezw. Widerstandsdrahtes gegen alle schädlichen Einflüsse gewährleistet; die Muffe besitzt zudem den Vorzug größter mechanischer Widerstandsfähigkeit.

Kl. 55 b. Nr. 208675 vom 2/2. 1906. [3/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192690 vom 11/2. 1905; vgl. C. 1908. I. 695.)

Rheinische Kunstseide-Fabrik, Akt.-Ges., Köln, *Verfahren zur Gewinnung eines Zellstoffersatzes*. Das Verf. des Hauptpat. wird derart weiter ausgebildet, daß die nach der chemischen Behandlung der Samenschalen an der Schalensubstanz noch anhaftenden Fasern mit Hilfe eines Holländers von ersterer abgeschabt werden, worauf die reine Schalensubstanz von den freigemachten schwimmenden Fasern mittels im Holländer angebrachter Siebböden in bekannter Weise abgetrennt wird.

Schluß der Redaktion: den 12. April 1909.