Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 10. 9. März.

Apparate.

C. Schaare, *Neuer Spritzflaschenaufsatz mit Gummirückschlagventil und Druckausgleichrohr.* Dieser Aufsatz hat ein Gummirückschlagventil außerhalb der Flasche am Einblasrohr. Hierdurch wird nach einmaligem Einblasen von Luft ein selbsttätiges Ausspritzen der Fl. ermöglicht. Um das Ausfließen beliebig unterbrechen zu können, trägt der Stopfen ein kurzes Ausgleichsrohr, das mit dem Daumen verschlossen wird, solange die Fl. austreten soll (D. R. G. M). (Chem.-Ztg. **34**. 60. 20/1. Dickholzen [Hann.].) ALEFELD.

Woithe, *Über eine neue Art von Reagensglasgestellen für bakteriologische Zwecke.* Zum übersichtlichen Aufstellen vieler Röhrchen in Reihen behufs vergleichender Beobachtung ihres Inhaltes besitzen die bisher gebräuchlichen Reagensglasgestelle manche Nachteile. Um diese zu beseitigen, hat Vf. Gestelle aus kräftigen Holzbrettchen angefertigt mit Grundplatte, je 2 Seitenplatten und oberer Verbindungsleiste, an der zu beiden Seiten in regelmäßigen Abständen gut federnde Klammern aus Neusilberblech befestigt sind, die den oberen Teil der Reagensgläser festhalten sollen. Diesen Klemmen entsprechend befinden sich im Grundbrett Vertiefungen für die Kuppen der Röhrchen. Die Klammern halten die Röhrchen in verschiedener Höhe. Außerdem können die Klammern so angeordnet werden, daß die hinteren Röhren durch die Lücken der vorderen sichtbar werden. Durch schräge Linien auf dem Grundbrett entstehen rautenförmige Felder, die mit Nummern versehen sind, und von denen jedes je ein Röhrchen der vorderen und das zugehörige der hinteren Reihe in sich faßt, wodurch die zusammengehörenden Gläser kenntlich werden. Bei großen Mengen von Röhren wird ein sog. Leistengestell benutzt, das bequem in den Brutschrank hineinpaßt. Zur Demonstration eignet sich das vom Vf. auf demselben Prinzip konstruierte „*Demonstrationsgestell*". (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 283—87. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

C. von Rechenberg, *Kraffts Siedepunktsbestimmungen und Verdampfungstheorie.* Der Vf. erwidert KRAFFT (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 242; C. **1909**. II. 1953), daß er aus 20jähriger Erfahrung heraus das Temperatur- und Druckgefälle als Begleiterscheinung von strömenden Dämpfen kennt, deren Ursache nicht, wie KRAFFT annimmt, in der Schwerkraft liegt, sondern die als Folge eines unvollständigen Ausgleiches zwischen dichterem Dampf mit höherer Tension u. Temp. u. weniger dichtem Dampf mit niedrigerer Tension u. Temp. aufzufassen ist. Der Vf. bestreitet nicht das Ergebnis, sondern die Deutung der Verss. von KRAFFT, besonders in bezug auf die Wrkg. der örtlichen Trennung von Manometer u. Thermometer. KRAFFT hat nie die Tension seiner Dämpfe bestimmt, sondern immer nur den Druck im Raume darüber oder im Rohre daneben. — Wird z. B. 1 g gesättigter Benzoldampf von 80° kondensiert, so werden dem gesamten Dampfstrom nur 0,36 l Dampf entzogen, die leicht und schnell durch weitere Heizung ersetzt werden. Dagegen verlangt 1 g Quecksilberdampf von 80° (Tension 0,093 mm) zur Kondensation 1182 l,

ein Volumen, das durch verstärkte Heizung in derselben Zeit, wie die Kondensation erfolgt, unmöglich ersetzt werden kann. Über dem lebhaft sd. Hg bildet sich eine Dampfwolke, die sich trotz alles Heizens nicht erheben kann. — Den Kolben in das Heizbad ganz einzutauchen, empfiehlt sich nur für sehr hochsd. Körper, bei deren Verdampfung unter 1 oder 2 mm Druck sich schon im Siedekolben ein Temperatur- und Druckgefälle bildet; die Ungenauigkeit der Temp. durch Überhitzung des Dampfes ist geringer, als der große Fehler der falschen Dampfdruckbest. (1 mm Dampfdruck entspricht einer Temperaturdifferenz von über 5°). — Die von KRAFFT und LOHMANN (Journ. f. prakt Ch. [2] **80**. 469; C. **1909**. II. 2119) unter verschiedenen Entfernungen vom Erdzentrum erhaltenen und auf Atmosphärendruck reduzierten Kpp. zeigen nur Differenzen, die innerhalb der Fehlergrenze liegen. Auch HANSEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 449; C. **1909**. II. 2112) erwidert der Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 547—55. 4/12. 1909. Lab. von SCHIMMEL & Co., Miltitz bei Leipzig.) BLOCH.

J. Precht, *Spektralbrennereinsatz.* Dieser Brennereinsatz dient zum Einführen von Salzen und flüchtigen Metallverbb. in die Bunsenflamme zur dauernden Erzeugung gefärbter Flammen. Er besteht aus einem kurzen, in die Brennerröhre passenden, verstellbaren Messingrohr, an dem ein Eisendraht angelötet ist, der am oberen Ende ein Schälchen aus dünnem Eisenblech trägt (D. R. G. M.). (Chem.-Ztg. **34**. 67. 22/1.) ALEFELD.

H. Siedentopf, *Über einen neuen Fortschritt in der Ultramikroskopie.* Die verschiedenen Beleuchtungsarten und Spezialapp. werden beschrieben mit besonderem Hinweise auf die Anwendungsgebiete der verschiedenen Anordnungen. Der allererste App. ist für die Unters. von festen Kolloiden und für Serienunterss. von Lsgg., die leicht ausgewechselt werden können, immer noch der beste. Statt mit Orthogonalbeleuchtung zu arbeiten, kann man die zur Beleuchtung und zur Abbildung dienenden optischen Systeme koaxial anordnen (allseitige Dunkelfeldbeleuchtung). Die eine der hier möglichen Methoden wird ausführlich beschrieben (Dunkelfeldbeleuchtung durch Zentralblende im Kondensor und der aplanatische Kardioidkondensor). Die Lichtstärke des neuen ZEISSschen „Kardioid-Ultramikroskops" ist ca. 20-mal so groß wie die des alten „Spalt-Ultramikroskops". Der neue Kondensor muß sehr genau gegen die Präparatfläche fokussiert sein; daher wird man in vielen Fällen mit dem weniger empfindlichen Paraboloidkondensor auszukommen versuchen.

Kolloidal gel. Teilchen fallen leicht aus, wenn sie in die Nähe fester Wände kommen; das tritt aber um so weniger auf, je reiner die Wände von *Objektträger* und *Deckglas* sind. Beide Flächen sind daher chemisch zu *reinigen*, nicht mechanisch. Die zu benutzenden Fll., zuletzt W. und A., müssen optisch rein sein. *Objektträger* und *Deckgläser aus geschmolzenem Quarz* sind den gläsernen weitaus vorzuziehen. Ein Verf. wird angegeben, auf dem Objektträger 1—2 μ dicke Flüssigkeitsschichten zu erzeugen. Es ist angezeigt, dicke Deckgläser zu verwenden, die freilich besondere Objektive nötig machen. Der Vf. beschreibt eine säurefeste, *glühbeständige mikroskopische Kammer* mit einem Halter, der ein feines Ausrichten erlaubt, die zur Erzielung einwandfreier Bilder nötig ist. Man kann mit der angegebenen Apparatur bis zu 100° beobachten. Vergrößerung bis 1500.

Bei der *Brownschen Molekularbewegung* kann man, wenn die Teilchen recht klein sind, und die innere Reibung der Lsg. sehr klein ist, deutlich eine translatorische u. eine oszillatorische Bewegung unterscheiden. Die Beobachtungen beim Eintrocknen und Ausflocken konz., roter Au-Lsgg. werden mitgeteilt.

Die *optisch-isotrope* Natur der rot- und blaufärbenden *Goldteilchen* wird nach-

gewiesen. Durch ein besonderes Verf. kann man bei Gold- u. Silberteilchen durch Druck geordneten Dichroismus künstlich hervorrufen, ähnlich wie er in Gold- und Silbergelatinehäuten u. in gedrücktem, farbigem Steinsalz beobachtet ist. Die *Umwandlung* einer roten in eine blaue *Goldlösung* wird mit dem neuen Mikroskop verfolgt u. die Rk. in Teilrkk. zerlegt. Die Lichtstärke des neuen Ultramikroskops erlaubt *photochemische Reaktionen*, die sich im Fokus abspielen, direkt zu verfolgen. Das *Ausbleichen von gefärbten Metallösungen* scheint auf einer Oxydation zu beruhen (B. von H_2O_2 aus dem W. unter der Wrkg. des Lichtes?). *Eosin* u. *Benzopurpurin*, sowie *Berlinerblau* werden ebenfalls durch das Licht zers.; das schrittweise Ausbleichen der Beugungsscheibchen ist gut zu verfolgen.

Besonders interessant ist es, *die photochemische Zersetzung von Halogensilber* zu verfolgen. Sie setzt an bestimmten Punkten ein, geht quantitativ vor sich und liefert erst vereinzelte rote und gelbe, dann viele grüne u. schließlich blauviolette Silberteilchen. Die Rk. eignet sich sehr zur Demonstration. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 6—47. 15/1. 1910. [Weihnachten 1909.] Jena.) W. A. Roth-Greifswald.

Richard Loebe, *Über einige neue Hilfsmittel für die metallographische Praxis.* 1. *Elektrische Signaluhr.* Auf die verlängerte Achse des Sekundenrades einer besseren Weckeruhr wird eine runde Scheibe aufgesetzt, an der sich in gleichem Abstand vom Mittelpunkt mehrere verschieden lange Stifte befinden, und eine Kontaktfeder so gegen die Stifte eingestellt, daß nur die Stifte, welche bestimmten gewünschten Zeitintervallen entsprechen, beim Umlauf der Scheibe berührt werden. Bei der Berührung wird ein elektrischer Stromkreis geschlossen und dadurch ein Glockenzeichen ausgelöst. Die Signalvorrichtung ist durch Gebrauchsmusterschutz geschützt. — 2. *Vorrichtung zur Schmelzpunktsbestimmung von Metallen und zum Eichen von Thermoelementen.* Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 592; C. **1907**. II. 1212. Beim Halten der Drähte benutzt Vf. ein Porzellanrohr mit Boden, in dem sich drei Löcher befinden (eins für die Lötstelle des Thermoelementes, zwei für die beiden Lötstellen des Versuchsdrahtes). — 3. *Elektrischer Laboratoriumsofen.* Der Platinreagensrohrofen von K. Friedrich (Metallurgie **5**. 706. [1908.]) erweist sich als besonders brauchbar. Vf. zieht es aber vor, diesen Ofen in eine Metallschelle mit eisernem Zapfen zu spannen und ihn mittels des letzteren in einer Muffenklemme zu befestigen, um ihm jede beliebige Lage geben zu können. — 4. *Pyrometerklemme.* Ein um den Ofen zu legender Metallring trägt zwei Bügel, deren Enden in der Verlängerung der Längsachse des Ofens sich befinden und mittels einer Schraube zusammengeklemmt werden. Die so gebildete Klemme dient zum Halten des Pyrometers. — 5. *Schmelzgefäße aus Kohle.* Vf. hat zylindrische Gefäße aus Kohle anfertigen lassen, deren Innenraum schwach konisch verläuft. Bei größeren Tiegeln hat Vf. ferner im Boden einen nach innen gerichteten Rohransatz zur Aufname des Thermoelementes anbringen lassen, der sich nach oben etwas verjüngt. Der Regulus läßt sich aus diesen Gefäßen ohne Zerstörung derselben herausbringen. — 6. *Rührer für Schmelzversuche.* Vf. empfiehlt ringförmige Rührer aus Porzellan oder Kohle. — Die App. (Abbildungen s. im Original) sind von den „Vereinigten chemisch-metallurgischen u. metallographischen Laboratorien", Berlin C 10, Adlerstraße 7, zu beziehen. (Metallurgie **7**. 5—10. 8/1. Berlin. Lab. f. Kleingefüge d. Bergakad.) Groschuff.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Tschirwinski, *Ein Versuch der Anwendung des Gesetzes der Komplikation von Victor Goldschmidt in der Chemie.* Vf. versucht das von Victor Goldschmidt

(Über Harmonie und Komplikation, Berlin 1901; Annal. d. Naturphil. **3.** 449; **5.** 51) aufgestellte Gesetz der Komplikation auf das Gebiet der Chemie anzuwenden, indem er die Gültigkeit desselben an der Hand des aus NIKOLAUS MOROZOW Werk (Die periodischen Systeme der Substanzen, eine Theorie der Bildung der chemischen Elemente, Moskau 1907) entnommenen Zahlenmateriales illustriert. (Mitt. d. Ges. d. Naturforsch. in Kiew **21.** 31. Febr. 1910. Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

J. A. Muller, *Über die Phasenregel.* Vf. wendet sich gegen die von BOULOUCH (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 449; C. **1909.** II. 1031) erhobene Kritik seiner ohne Hinzuziehung der Thermodynamik gegebenen Ableitung der GIBBSschen Phasenregel und hält deren Richtigkeit aufrecht. Vgl. das folgende Ref. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 1079—80. [6/12.* 1909].) LÖB.

R. Boulouch, *Über einen Beweis der Phasenregel.* Vf. bestreitet weiter die Stichhaltigkeit der von MULLER (vgl. das vorstehende Ref.) angeführten Begründung seiner Beweisführung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 1377. [27/12.* 1909].) LÖB.

L. Vegard, *Über einige allgemeine Eigenschaften von Lösungsgemischen.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. **15.** 13; C. **1909.** I. 1451.) Verallgemeinernde Zusammenfassung von früheren Arbeiten. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15.** 275—90. 19/11. [9/6.] 1909.) BUGGE.

A. Reychler, *Die chemische Mechanik und der kolloidale Zustand.* Bei der Fortführung seiner Unters. (Journ. de Chim. physique **7.** 362; C. **1909.** II. 951) prüft Vf. zunächst das Adsorptionsvermögen der *Blutkohle* gegenüber der *Essigsäure, Propionsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Bernsteinsäure* u. *Citronensäure.* Er findet genügende Übereinstimmung zwischen der Theorie, deren Formulierung sich der auszugsweisen Wiedergabe entzieht, u. Beobachtung. Die nach FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. **57.** 385; C. **1907.** I. 441) berechneten Werte zeigen etwas geringere Übereinstimmung in den Konstanten, als die nach Vf. berechneten. Für die mehrbasischen SS. liegen die Beziehungen etwas anders, als für die einbasischen; sie scheinen entsprechend der Zahl ihrer Basen bindenden Gruppen die Sättigungskapazität der Kohle zu erhöhen. Weitere Angaben beziehen sich auf *Ameisensäure, Buttersäure* u. *Monochloressigsäure*, die sich wie die anderen einbasischen SS. verhalten. Ferner bespricht Vf. kurz die von FREUNDLICH untersuchten Adsorptionserscheinungen an *Brom* u. *Methylamin* und erörtert das Verhalten kolloidaler Lsgg., der *Kataphorese* u. *Anaphorese* vom Standpunkte der chemischen Theorie. (Journ. de Chim. physique **7.** 497—510. 15/11. 1909.) LÖB.

Erik Hägglund, *Über Adsorption gelöster Stoffe.* Auf Grund des GIBBS-FREUNDLICHschen Theorems konnte man erwarten, daß Stoffe, wie NaCl, KCl u. a., welche die Oberflächenspannung des W. erhöhen, in wss. Lsg. *negative Adsorption* zeigen, d. h. im Inneren der Fl. mehr gel. Stoff enthalten, als in der Oberfläche. Vf. brachte die abgewogenen, sorgfältig gereinigten Adsorbentien (Kohle, Kaolin, Glas) in Röhren, welche nach Zufügung der abpipettierten Salzlsgg. ($MgCl_2$, KCl, KBr, NH_4Br, NaCl) zugeschm. und im Thermostaten geschüttelt wurden. In einer abpipettierten Menge der geschüttelten Fl. wurde die Konzentrationsbest. durch Titrierung mit $AgNO_3$ vorgenommen. Es ergab sich, daß bei den untersuchten Salzen negative Adsorption an den verwendeten Adsorptionsmitteln nicht stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64.** 294—301. 9/2. 1910. [20/12. 1909.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) GUGGENHEIM.

J. Kossonogow, *Die Untersuchung der Elektrolyse mit dem Ultramikroskop.* Vorläufige Mitteilung. Vf. machte den Vers., die Vorgänge bei der Elektrolyse der Lsgg. mittels des Ultramikroskopes von SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY direkt zu beobachten. Zu dem Zwecke hatte er das Mikroskop auf diejenige Schicht der zu untersuchenden Fl. gerichtet, durch welche der engste Teil des Lichtkegels ging, und in der sich auch die Enden der Elektroden befanden. Bei dieser Anordnung erscheinen in dem Gesichtsfelde hier und da kleine helle Punkte, die schwingende (BROWNsche) und fortschreitende Bewegungen ausführen. Die fortschreitenden Bewegungen können durch Einschalten eines Wärmefilters aufgehoben werden. — Schickt man durch die Fl. einen elektrischen Strom hindurch, so ändert sich obiges Bild. Unmittelbar nach dem Stromschluß bewegen sich die hellen Punkte nach der negativen Elektrode, wobei ihre Bahnen den Lichtkegel senkrecht schneiden und mit den Stromlinien zusammenfallen. Nach Umkehrung der Stromrichtung ändert sich auch die Bewegung der hellen Punkte. Ihre Zahl vergrößert sich auffallend während des Stromdurchganges.

Daß die beobachteten Lichtpunkte weder durch Staubpartikelchen, noch durch andere Beimengungen hervorgerufen wurden, sprechen folgende Beobachtungen: 1. die hellen Punkte erscheinen nur in Lsgg. von Elektrolyten; 2. während des Stromdurchganges setzen sie sich an der Kathode und bilden an derselben feine, krystallinische Verzweigungen; 3. ihre Anzahl verringert sich nicht während des Stromdurchganges, sondern im Gegenteil, sie vergrößert sich bedeutend; 4. die Lichtpunkte bewegen sich während des Stromdurchganges in der Richtung der Stromlinien; 5. ihre Bahnen werden durch ein Magnetfeld gemäß der AMPÈREschen Regel abgelenkt; 6. beim Hindurchschicken eines Wechselstromes durch die Fl. geraten die Lichtpunkte in schwingende Bewegung.

Auf Grund dieser Tatsachen kommt Vf. zum Schlusse, daß die beobachteten Lichtpunkte nichts anderes als Träger der Elektrizität, also *Ionen*, sein können, u. prüft die Konsequenzen, die sich aus dieser Annahme ergeben. So hatte er die absoluten Bewegungsgeschwindigkeiten der Lichtpunkte mkr. gemessen und nach Umrechnung der gefundenen Werte für den Potentialgradient Zahlen erhalten, die ihrer Größenordnung nach mit den von KOHLRAUSCH aus den Überführungszahlen und dem Leitvermögen berechneten übereinstimmen. Weiter beobachtete er die Erscheinungen, welche eintreten, wenn man die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bis zur Zersetzungsspannung allmählich steigen läßt. Bei niederen Potentialdifferenzen erscheinen die Lichtpunkte ziemlich gleichmäßig in dem Elektrolyten verteilt. Beim Erreichen der Zersetzungsspannung wächst deren Zahl kolossal an, wobei sie plötzlich an den Elektroden auftreten. Sie bilden dort eine dichte Schicht (Kathodenschicht), die in einem Abstande von 0,05—0,08 mm parallel der Elektrodenoberfläche verläuft. Die Lichtpunkte selber führen dabei sehr lebhafte Vibrationsbewegungen aus. Zwischen der Elektrode und der hellen Kathodenschicht treten fast gar keine Lichtpunkte auf, so daß dieser Zwischenraum an den Kathodendunkelraum der GEISSLERschen Röhren erinnert. Dagegen zwischen der hellen Kathodenschicht und der Anode sind die Lichtpunkte (in kleinerer Zahl) ziemlich gleichmäßig verteilt und führen scheinbar zweiseitige Bewegungen aus, indem sich die einen nach der Anode und die anderen nach der Kathode bebewegen.

Vf. hatte die maximale (kritische) Potentialdifferenz bestimmt, bei welcher die helle Kathodenschicht in verschiedenen Elektrolyten auftritt. Sie betrug für eine 0,01-n. $AgNO_3$-Lsg. 1,019 Volt, für 0,01-n. $CuSO_4$-Lsg. 1,152 Volt und für destilliertes W. 1,171 Volt bei Kupferelektroden u. 1,769 Volt bei Pt-Elektroden. Demnach läßt sich die Zersetzungsspannung der Elektrolyte auf ultramikroskopischem Wege bestimmen.

Elektrolysiert man destilliertes W. unter Anwendung von Potentialspannungen (1,2—1,3 Volt), die größer als die „kritischen" sind, so beobachtet man dicht an der Anode das Auftreten unzähliger Lichtpunkte, deren Dichte mit der Entfernung von der Anode stark abnimmt. In der Entfernung von ca. $^{11}/_{21}$ des gesamten Elektrodenabstandes erscheint aber eine zweite sehr dichte Schicht von Lichtpunkten, die außerordentlich lebhafte Bewegungen ausführen. Weiter nach der Richtung der Kathode nimmt die Dichte der Lichtpunkte allmählich bis zu dem Kathodendunkelraum ab. Der Dichteabfall der mittleren Leuchtschicht nach der Richtung der Anode ist so plötzlich, als ob ein sekundärer Kathodendunkelraum vorhanden wäre. Besonders schön sollen diese Erscheinungen bei Anwendung von Pb-Elektroden auftreten. Das Zustandekommen der leuchtenden Zwischenschicht in der Entfernung von $^{11}/_{21}$ von der Anode scheint in einem Zusammenhang mit dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der OH- und H-Ionen ($^{18}/_{33}$) zu stehen.

Nachdem Vf. noch die Erscheinungen während der Elektrolyse wss. $CuSO_4$-Lsgg. eingehender geschildert hat, spricht er die Hoffnung aus, daß das Ultramikroskop eine neue ausgiebige Methode zur unmittelbaren Erforschung der Elektrolyte bieten wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. Physik. Teil. 373—94. 20/1. 1910. [Januar 1909]; Physikal. Ztschr. **10**. 976—86. 15/12. 1909. Kiew. Physik. Univ.-Lab.) v. Zawidzki.

A. Pochettino, *Über das Verhalten der gewöhnlichen Selenzellen gegen Wechselstrom.* Die Arbeit hat vorwiegend rein physikalisches Interesse. Selenzellen können wie sehr unvollkommene Gleichrichter von Wechselstrom wirken. Ihre Wrkg. ist von Temp., Widerstand, Beleuchtung, Spannung etc. außerordentlich abhängig. Das Selen verhält sich um so anomaler, je höher der Widerstand des untersuchten Präparates ist. Sie weichen dann immer mehr vom Ohmschen Gesetz ab, liefern immer stärkere Sekundärströme u. sind immer bessere Gleichrichter. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 445—51. 21/11.* 1909. Rom.) W. A. Roth-Greifswald.

Louis Dunoyer, *Über die Änderung der Leitfähigkeit des Glases mit der Temperatur.* Die *Leitfähigkeit* des *Glases* bleibt bis 150° äußerst gering. Die von 16—150° beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit ist darauf zurückzuführen, daß das Glas besser getrocknet wird. Bei 150° steht das Glas als Isolator gutem Ebonit nicht nach. Zwischen 180 und 220° nimmt die Leitfähigkeit äußerst rasch zu, so daß eine isolierende Wrkg. für empfindliche Instrumente dann illusorisch wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1120—22. [13/12.* 1909].) Bugge.

Philip Blackman, *Eine Elektronentheorie.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. **13**. 144; C. **1909**. I. 1530.) Der Vf. gibt eine erweiterte Zusammenfassung früherer Arbeiten über dies Thema. (Journ. of Physical Chem. **13**. 609—29. November 1909. London.) Bugge.

Dm. Dobrosserdow, *Über einige Gesetzmäßigkeiten, welche die quantitativen Beziehungen der Dielektrizitätskonstanten zu anderen Eigenschaften der Stoffe bestimmen.* (Vergl. S. 718.) Angesichts des ausgeprägt konstitutiven Charakters der DEKK., können quantitative Relationen dieser Größen zu anderen physikalischen Konstanten der Stoffe nur *in homologen Reihen* organischer Verbb. zum Vorschein kommen. Dies gilt insbesondere für die bekannten Regeln von Obach, Thwing u. Lang, die aber seit ihrer Aufstellung einer eingehenderen Prüfung nicht unterzogen waren. Diese Aufgabe unternimmt Vf. in vorliegender Mitteilung und benutzt zu dem Zwecke die Ergebnisse sowohl eigener wie auch fremder Messungen.

Die von Obach (Philos. Magazine [5] **33**. 113) aufgestellte Regel besagt, daß

zwischen der DEK. (K) und der latenten Verdampfungswärme (ϱ), im Falle organischer Verbindungen derselben homologen Reihe, eine direkte Proportionalität besteht, also $\varrho = \gamma \cdot K$ ist. Die Zahlenwerte des Proportionalitätsfaktors (γ) ändern sich aber von einer Reihe homologer Verbb. zur anderen. OBACH konnte die Gültigkeit dieser seiner Regel nur an einigen Reihen homologer Ester u. Alkohole dartun. Vf. findet sie bestätigt für etwa 70 organische Verbb. die 13 verschiedenen homologen Reihen angehören, u. zwar führt er folgende Zahlenwerte der betreffenden Größen an (siehe Tabelle).

Durchschnittlich beträgt γ für alle Ester etwa 14,18, für Alkohole, Nitrile, Ketone und Halogenalkyle 6,46, für Amine 25,47, für aromatische KW-stoffe 31 u. für Fettsäuren 39,55. Diese Zahlen stehen zueinander in dem einfachen Verhältnis: 6,46 : 14,18 : 25,47 : 31 : 39,55 = 1 : 2 : 4 : 5 : 6. Berücksichtigt man noch die γ-Werte für andere Klassen organischer Verbb., so ergänzt sich obige Progression zu folgender: $^1/_2$: 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6. Die Mehrzahl (etwa 75 %) der bis jetzt ermittelten γ-Werte bewegt sich um die Mittelwerte 6,46 und 14,18.

THWING (Ztschr. f. physik. Ch. **14.** 286; C. **94.** II. 189) hatte eine allgemeine Formel angegeben, welche gestatten sollte, die DEKK beliebiger fester u. fl. Stoffe

Für die Verb.	ϱ	K	$\frac{\varrho}{K}$	Gruppenwert von γ
1. Propionsaures Methyl	84,15	5,47	15,38	15,20
2. Propionsaures Äthyl	77,1	5,01	15,39	
3. Propionsaures Propyl	71,5	4,7	15,21	
4. Propionsaures Isoamyl	63,05	4,25	14,84	
5. Buttersaures Methyl	87,33	5,62	15,57	15,41
6. Buttersaures Äthyl	71,5	4,53	15,78	
7. Buttersaures Propyl	66,2	4,30	15,40	
8. Buttersaures Isobutyl	61,9	4,05	15,28	
9. Buttersaures Isoamyl	59,4	3,95	15,04	
10. Valeriansaures Methyl	69,95	4,3	16,27	15,56
11. Valeriansaures Äthyl	64,65	4,12	15,69	
12. Valeriansaures Propyl	61,20	4,00	15,30	
13. Valeriansaures Isobutyl	57,85	3,85	15,03	
14. Valeriansaures Isoamyl	56,20	3,62	15,53	
15. $CH_3—CO—CH_3$	125,3	20,7	6,05	6,00
16. $CH_3—CO—C_3H_7$	89,9	15,1	5,96	
17. $C_2H_5—CO—C_2H_5$	91,5	17,0	5,38	
18. $CH_3—CO—C_4H_9$	82,4	12,2	6,75	
19. $CH_3—CO—C_6H_{13}$	74,7	10,5	7,1	
20. $(CH_3)_2C{=}CH—CO—CH_3$	85,7	15,1	5,68	
21. $C_6H_5—CO—CH_3$	77,24	15,6	4,95	
22. m-Xylol	78,25	2,37	33,02	31,0
23. Äthylbenzol	76,4	2,42	31,57	
24. Propylbenzol	71,75	2,38	30,15	
25. Mesitylen-(1,3,5)	71,75	2,29	31,2	
26. Pseudocumol-(1,2,4)	72,8	2,40	30,33	
27. Cymol	66,3	2,23	29,73	
28. Buttersäure	114,7	2,83	40,05	39,55
29. Valeriansäure	103,5	2,65	39,06	
30. Acetonitril	173,6	35,8	4,85	5,65
31. Propionitril	134,4	26,5	5,07	
32. Butyronitril	115,25	20,3	5,48	
33. Valeronitril	96,0	17,4	5,52	
34. Capronitril	88,1	15,5	5,68	
35. Benzonitril	190,0	26,0	7,31	

Für die Verb.	ϱ	K	$\frac{\varrho}{K}$	Gruppenwert von γ
36. Diäthylamin	91,0	3,58	25,4	25,47
37. Dipropylamin	75,7	2,9	26,0	
38. Diisobutylamin	65,9	2,65	25,0	
39. Methyljodid	46 2	7,1	6,5	6,61
40. Methylbromid	60.4	(9,3)	6,51	
41. Äthyljodid	46.9	7,42	6,32	
42. Äthylbromid	43.8	6,3	6,95	
43. Äthylidenchlorid	67.0	(9,96)	6,78	
44. Ameisensaures Methyl	110.1	8,87	12,41	11,85
45. Ameisensaures Äthyl	92.2	8,27	11,03	
46. Ameisensaures Propyl	85.2	7,72	11,04	
47. Ameisensaures Isobutyl	77,0	6,41	12,01	
48. Ameisensaures Isoamyl	71,7	5,61	12,78	
49. Essigsaures Methyl	94,0	7,03	13,37	13,72
50. Essigsaures Äthyl	83,0	5,85	14,20	
51. Essigsaures Propyl	77,3	5,65	13,68	
52. Essigsaures Isobutyl	69,9	5,27	13,26	
53. Essigsaures Isoamyl	66,4	4,79	14,04	
54. Wasser	536,5	81,07	6,62	7,41
55. Methylalkohol	267,5	35,36	7,57	
56. Äthylalkohol	205,0	26,28	7,80	
57. Propylalkohol	164,1	22,47	7,31	
58. Butylalkohol	138,2	19,2	7,2	
59. Isobutylalkohol	136,2	18,6	7,32	
60. Amylalkohol	113,8	16,67	7,22	
61. Benzylalkohol	101,4	16,3	6,22	
62. Allylalkohol	163,29	20,6	7,91	
63. m-Kresol	100,5	13,0	7,73	

zu berechnen. Dieselbe lautet folgendermaßen: $K = \frac{D}{M}(a_1 k_1 + a_2 k_2 + \cdots)$, und es bedeuten in ihr D die Dichte, M das Mol.-Gew., a_1, $a_2 \cdots$ die Zahlen der zusammensetzenden Atome und k_1, $k_2 \cdots$ die DEKK. jener Atome. Wegen des konstitutiven Charakters der DEKK. war von vorn herein zu erwarten, daß ihre Zahlenwerte durch eine solche Gleichung, die den konstitutiven Einflüssen keine Rechnung trägt, nicht ausgedrückt werden können. Dies hat auch die Prüfung der THWINGschen Formel an dem neueren Tatsachenmaterial ergeben. Dasselbe gilt ebenfalls von der von R. LANG (Ann. der Physik [3] **56**. 534) aufgestellten additiven Beziehung für die DEKK von Gasen, insbesondere von seiner Gleichung für die sog. „dielektrische Valenzkonstante" $v = \frac{K-1}{S} = 121 \cdot 10^{-6}$, in welcher K die DEK. u. S die Summe der Atomvalenzen bedeutet. Auch dieser Ausdruck gilt näherungsweise nur für diejenigen 6 einfachen Gase, auf die sich LANG beruft. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1385—1406. 23/12. 1909. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Ewald Ficker, *Experimentelle Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen.* Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist die Prüfung der LORENZ-LORENTZschen Formel über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen. Zu diesem Zwecke wurden sowohl isotrope, wie anisotrope Systeme von Hohlkugeln, Säulen oder Würfeln aus Hartgummi oder Schwefel auf ihre DE. hin untersucht. Die DE. von *Hartgummi* wurde zu 2,813—2,801, die von *Schwefel* zu 4,027 nach der Kondensatormethode bestimmt. Die LORENZ-LORENTZsche Formel

wurde für isotrope Anordnungen von Kugeln bestätigt. Die isotrope Anordnung anisotroper Bestandteile (Säulen) gehorcht jedoch nicht dieser Gleichung, sondern einer Formel von NEWTON. (Ann. der Physik [4] **31**. 365—92. 28/1. 1910. [13/11. 1909.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Maurice de Broglie, *Untersuchung über die gasförmigen Suspensionen.* (Physikal. Ztschr. **11**. 33—39. — C. **1909**. II. 1299.) BUGGE.

G. Rudorf, *Die Edelgase und die Zustandsgleichung. II.* (Vgl. HAPPEL, Ann. der Physik [4] **30**. 175; C. **1909**. II. 1300.) Nach brieflicher Aussprache mit Herrn HAPPEL gibt der Vf. zu, daß seine Berechnung nicht in allen Punkten ganz richtig war. Die weitere Berechnung zeigt, daß die von HAPPEL modifizierte Zustandsgleichung besser stimmt als die einfache. Doch sind die experimentellen Daten wohl nicht sicher genug, um über die relative Brauchbarkeit der verschiedenen Zustandsgleichungen zu entscheiden. — RAMSAY und GRAY haben (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1073; C. **1909**. II. 1625) aus den Kpp. und den kritischen Tempp. der Edelgase und der *Radiumemanation* den Schluß gezogen, daß dieser das *Molekulargewicht* ca. 176 zukommt. Berechnet man jedoch aus der Dampfdruckkurve der Emanation ihre Verdampfungswärme, und vergleicht man diese mit den entsprechenden Werten der Edelgase, so erscheint der aus der Desintegrationstheorie gefolgerte höhere Wert 222 wahrscheinlicher als der niedere. (Ann. der Physik [4] **31**. 416—22. 28/1. 1910. [29/11. 1909.] London.) SACKUR.

R. Whiddington, *Einige Ermüdungserscheinungen der Kathode in einer Vakuumröhre.* Der Vf. beschreibt eine Anzahl Verss., welche den Einfluß der von einer *Kathode* okkludierten *Gase* auf die emittierten Kathodenstrahlen demonstrieren. Die Verss. wurden mit Elektroden aus Cocosnußkohle ausgeführt. Von den Resultaten seien folgende mitgeteilt: Die Elektroden enthalten okkludiert Gase, die auch beim Erhitzen nicht ausgetrieben werden können, aber leicht abgegeben werden, wenn die Elektrode als Kathode im Betrieb ist. Im letzteren Falle sendet die Kathode nach einiger Zeit Strahlen aus, die langsamer und homogener sind als die von „frischen" Kathoden ausgehenden Kathodenstrahlen. Die „ermüdete", d. h. eine Zeitlang benutzte Kathode kann nicht dadurch wieder in den Anfangszustand gebracht werden, daß man sie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, CO_2, Kohlenoxyd oder Helium absorbieren läßt. Diese Erscheinungen stehen im Zusammenhang mit den Veränderungen des Kathodenfalles, die bei einer Aluminiumkathode messend verfolgt wurden. Es zeigte sich, daß der Kathodenfall bei Anwendung einer neuen Al-Kathode größer ist als bei einer längere Zeit benutzten Kathode. Der Unterschied beträgt 20—60%. Wurde dieselbe Elektrode als Anode verwendet, so ließen sich keine Änderungen des Kathodenfalles beobachten. Die Zeit, in der der Kathodenfall seinen konstanten Wert erreicht, ist um so größer, je größer das Metallvolumen der Kathode ist. Daher zeigten sehr dünne Kathoden keinen Ermüdungseffekt. Möglicherweise ist das Gas, das aus frischen Kathoden ausgetrieben wird, eines der seltenen Gase oder auch ein bisher noch unbekanntes Gas. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 183—88. 19/11. [17/5.*] 1909.) BUGGE.

R. Whiddington, *Notiz über das elektrische Verhalten von fluorescierendem Joddampf.* Der Vf. teilt einen Vers. mit, aus dem hervorgeht, daß mit der *Fluorescenz* von *Joddampf* keine *Ionisation* verbunden ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 189. 19/11. [4/6.] 1909.) BUGGE.

J. A. Orange, *Über einige Phänomene der Kathodengegend.* Die mit Kathoden von verschiedener Form und Anordnung angestellten Verss. beziehen sich auf den

Zusammenhang zwischen den Leuchterscheinungen an der Kathode, der Bahn der Kathodenstrahlen und der Verteilung der elektrischen Ladungen in der Vakuumröhre. Die Ergebnisse entziehen sich einer kurzen Wiedergabe und sind, ebenso wie die beigefügten photographischen Tafeln, im Original einzusehen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 217—33. 19/11. [17/5.*] 1909.) BUGGE.

Charles G. Barkla, *Erscheinungen beim Durchgang der X-Strahlen durch Materie.* (Vgl. BARKLA, SADLER, Philos. Magazine [6] **17**. 739; C. **1909**. II. 98.) Die Arbeit ist eine Zusammenfassung früher veröffentlichter Resultate von Verss. über Ionisation durch *X-Strahlen*, Absorption der X-Strahlen und sekundäre X-Strahlen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 257—68. 19/11. [17/5.] 1909. Liverpool.) BUGGE.

G. W. C. Kaye, *Die Emission von Röntgenstrahlen aus dünnen Metallblechen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, **81**. 337; C. **1909**. I. 250.) Die Versuchsanordnung bestand in einer Vakuumröhre, in deren Mitte eine Antikathode aus dünnem Metallblech (untersucht wurden *Gold*, *Aluminium*, *Kupfer* und *Platin*) derart angebracht war, daß von jeder Seite her ein Kathodenstrahlenbündel unter einem Winkel einfallen konnte, der nur wenig von 90° abwich. Die entstehenden *Röntgenstrahlen* konnten nach jeder Seite hin durch ein Al-Fenster in eine Ionisationskammer mit WILSONschem Elektroskop austreten, in der ihre Intensität gemessen wurde. Die ganze Entladungsröhre war drehbar angebracht, so daß die nach beiden Seiten austretenden X-Strahlen mittels einer Ionisationskammer gemessen werden konnten. — Im allgemeinen ergab sich, daß die von einer dünnen Metallantikathode nach der Seite der einfallenden Kathodenstrahlen ausgehenden X-Strahlen an Intensität den nach der entgegengesetzten Seite austretenden Strahlen („emergence radiation") nachstehen; besonders ist dies beim Al der Fall. Die gleichzeitig auftretenden sekundären Kathodenstrahlungen aus der Antikathode sind, wie die Phosphorescenz der Glaswände zeigte, ebenfalls auf der Einfallseite der Primärstrahlen weniger intensiv als auf der entgegengesetzten Seite. R, das Verhältnis der Intensitäten der nach beiden Seiten der Antikathode ausgesandten X-Strahlen (emergence radiation: incidence radiation) wächst mit zunehmender Geschwindigkeit der auffallenden Kathodenstrahlen, vorausgesetzt, daß die Antikathode dick genug ist. Für jede Dicke der Antikathode existiert eine bestimmte Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, die einem Maximum von R entspricht. Nimmt die Dicke der Antikathode zu, so wächst die „emergence intensity" (für die gleiche Kathodenstrahlengeschwindigkeit) anfangs zu einem Maximum und nimmt dann ab, während die Intensität der auf der Einfallseite der Kathodenstrahlen entstehenden X-Strahlen allmählich sich einem konstanten Wert nähert. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 269—72. 19/11. [4/6.] 1909. Cambridge. Trinity Coll.) BUGGE.

A. P. H. Trivelli, *Beitrag zu einer Theorie des Reifungsprozesses der Silberhaloide.* Unter dem Reifen der Silberhaloide versteht man die Erhöhung ihrer Lichtempfindlichkeit durch längeres Erwärmen etc. Alle bisherigen Erklärungsversuche dieser Erscheinung sind, wie kurz dargelegt wird, unzureichend. Mkr. Unterss. von verschiedenen gereiften Platten machen es dem Vf. wahrscheinlich, daß der Reifungsprozeß in einer Krystallisation des Silberhaloids besteht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8**. 17—24. Dezember 1909.) SACKUR.

Paul Ritter von Schrott, *Über die chemische Aktinität verschiedener elektrischer Bogenlampen für photographische Kopierzwecke.* Die für Kopierzwecke benutzten Lichtquellen unterscheiden sich beträchtlich hinsichtlich ihrer optischen Helligkeit,

der photochemischen Wirksamkeit und des Wattverbrauches. Von besonderem Interesse ist der Quotient $\frac{\text{chemische Helligkeit}}{\text{optische Helligkeit}}$. Der Vf. bestimmt die optische Helligkeit verschiedener Lichtquellen mit einem Photometer, die chemische Helligkeit mit dem VOGELschen Seidenpapierphotometer und findet, daß der oben erwähnte Quotient, der als relative Aktinität bezeichnet wird, für die Quarzquecksilberlampe am größten ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8.** 25—32. Dezember [7/7.] 1909. Wien.) SACKUR.

Eugène Bloch, *Über den photoelektrischen Effekt von Hertz.* Die *Metalle* lassen sich nach ihrer *photoelektrischen Kraft* in eine Reihe einordnen, die im allgemeinen mit der VOLTAschen Spannungsreihe übereinstimmt. Doch ergeben sich im einzelnen einige Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit. Der Vf. untersucht, wodurch diese Unregelmäßigkeiten bedingt sind; zu diesem Zweck operiert er bei der Vergleichung der Metalle hinsichtlich ihrer photoelektrischen Kraft mit ultravioletten Strahlen von wohl definierter Wellenlänge, da die meisten Autoren die Zus. der verwendeten ultravioletten Strahlen bei ihren Unterss. nicht berücksichtigt haben. Der lichtelektrische Effekt ist für ein bestimmtes Metall und für eine bestimmte Strahlenart sehr von der Politur der Metalloberfläche abhängig, ohne daß gerade das Optimum des Effekts bei der vollkommensten Politur eintritt. Die für *Zinkamalgam* beobachtete Erscheinung der Ermüdung läßt sich auch beim Zn u. Cu nachweisen, dagegen nicht beim Al. Die Wirkung der verschiedenen Strahlenarten auf dasselbe Metall ist stark selektiv, d. h. ohne direkte Beziehung zu der von der Strahlung transportierten Energie. Die Änderungen des Effekts mit der Zeit oder mit dem Grad der Oberflächenpolitur sind für ein bestimmtes Metall für verschiedene Strahlungen sehr verschieden; das Verhältnis der photoelektrischen Ströme, die zwei bestimmte Strahlungen liefern, ist also nicht für dasselbe Metall konstant, sondern schwankt zwischen weiten Grenzen (für Zn und die Strahlen 280 und 312 z. B. zwischen 6 und 0,50). Vergleicht man für dieselben Strahlen zwei verschiedene Metalle, so findet man, daß die für beide beobachteten Verhältniszahlen nicht gleich sind. Für *Zink* z. B. ist die Strahlung 253 2—3mal, für *Kupfer* ca. 3,5 bis 4mal wirksamer als die Strahlung 265. Die Stellung zweier Metalle in der photoelektrischen Reihe kann sich also sehr wohl umkehren, wenn man von einer bestimmten Wellenlänge zu einer andern übergeht. Eine rationelle photoelektrische Klassifizierung der Metalle ist daher nur möglich, wenn man eine Strahlung von bestimmter Wellenlänge in Betracht zieht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 1110 bis 1112. [13/12.*] 1909.) BUGGE.

Albert Klages, *Über den lichtelektrischen Effekt an frischen Quecksilber- und Amalgamoberflächen.* Für quantitative Messungen des lichtelektrischen Effektes braucht man völlig reine und wohldefinierte Oberflächen. Polierte Metalloberflächen entsprechen diesen Anforderungen nicht. Der Vf. benutzt daher Quecksilber und und verd. Amalgame, und zwar von *Zinn* und *Zink.* Als Lichtquelle diente die Quarzquecksilberlampe. Die Verss. zeigten, daß die maximale Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, sowie der Betrag der maximalen Ausstrahlung von der chemischen Natur der bestrahlten Substanz unabhängig ist und demnach nur von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängt. In Übereinstimmung mit LENARD und im Gegensatz zu LADENBURG und MARKAU (Physikal. Ztschr. **9.** 821; C. **1909.** I. 123) wurde gefunden, daß die Mengen- und Geschwindigkeitsverteilungskurve einen deutlichen Knickpunkt besitzt. (Ann. der Physik [4] **31.** 343—64. 28/1. 1910. [10/11. 1909.] Heidelberg. Radiologisches Inst. d. Univ.) SACKUR.

H. Geiger und **E. Marsden**, *Über die Zahl der von der Aktinium- und Thoriumemanation ausgesandten α-Teilchen.* Nach BRONSON (Philos. Magazine [6] **16.** 291; C. **1908.** II. 1155) ist das Verhältnis der Aktivität der Emanation des Aktiniums zu der Aktivität des Nd. ca. 2 statt 1, bei Th ist das Verhältnis ebenfalls ca. 2 statt $^1/_2$. Die Vff. zählen die von den Emanationen u. von den aktiven Ndd. ausgesandten α-Teile nach der Scintillationsmethode, um zu entscheiden, ob jene aktiven Körper eine verschiedene Anzahl von α-Teilchen aussenden. Die hübsche, einfache Versuchsanordnung ist aus den Abbildungen des Originals leicht zu übersehen. Innerhalb der Versuchsfehler ist sowohl beim Th, wie beim Aktinium die Zahl der von Emanation + aktivem Nd. ausgesandten α-Teile dreimal so groß als die (wenn nötig, für denselben Zeitpunkt korrigierte) Anzahl der vom aktiven Nd. allein ausgesandten Teile. Es werden also von der Aktiniumemanation 2 und von der R-Emanation 4 α-Teilchen beim Zerfall eines Atoms ausgesandt, falls Aktinium B, Th B und Th C nur je 1 α-Teilchen aussendet. BRONSONs Resultate werden also durch eine direkte Methode bestätigt.

Noch auf eine andere Weise wird die Frage experimentell beantwortet. Über einem Röhrchen mit aktiver Substanz befinden sich senkrecht, ganz dicht nebeneinander zwei möglichst gleiche Zinksulfidschirme, von denen zwei gleich große, sich genau gegenüberliegende Partien mit zwei gleichen Mikroskopen gleichzeitig auf Scintillation untersucht werden. Sendet die Emanation 2 α-Partikeln gleichzeitig aus, so müßten im Fall des Gleichgewichtes zwischen Emanation und Nd. 67% der Gesamtscintillationen als Paare auftreten, d. h. auf beiden Schirmen gleichzeitig beobachtet werden. Die Vff. finden bei der Aktiniumemanation statt 67% 53%, eine in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten befriedigende Übereinstimmung. Sollte eines der α-Teilchen von einem Zwischenprod. herrühren, so müßte dessen mittlere Lebensdauer $<$ 0,1 Sekunde sein. Bei Ra-Emanation und Polonium zeigten sich, wie zu erwarten, nur eine ganz geringe Zahl von Scintillationspaaren, bei dem aktiven Nd. von Aktiniumemanation ohne Emanation war die Zahl etwas größer, als die Wahrscheinlichkeitsrechnung erfordert. Bei der Thoriumemanation liegen die Verhältnisse komplizierter. Mit Sicherheit wird festgestellt, daß die 4 α-Teilchen nicht gleichzeitig ausgeschleudert werden. Mindestens *ein α-Strahlenzwischenprodukt* von einer mittleren Lebensdauer, von etwa $^1/_5$ Sek., muß vorhanden sein *in der Thoriumemanationsgruppe.* (Physikal. Ztschr. **11.** 7—11. 1/1. 1910. [Okt. 1909.] Manchester. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Rubens und **H. Hollnagel**, *Messungen im langwelligen Spektrum.* Zur Best. der Wellenlänge der langwelligen, durch Reflexion an Krystallplatten erzeugten Reststrahlen läßt sich die Interferenzmethode mit Erfolg verwenden. Zwei senkrecht zur optischen Achse geschnittene dünne Quarzplatten sind mit Hilfe einer kleinen Teilmaschine parallel gegeneinander u. genau meßbar zu verschieben. Nach dem Durchgang durch dieses Interferometer werden die Lichtstrahlen an vier Platten aus Steinsalz, Sylvin, Bromkalium und Jodkalium reflektiert und die übrigbleibende Strahlung mit einem Mikroradiometer untersucht. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Ausschläge von der Dicke der Luftschicht angeben, verlaufen wie die Aufzeichnungen von Schwebungen und können durch die Superposition zweier Wellen erklärt werden (zwei Emissionsstreifen von verschiedener Stärke). Die Wellenlänge der einzelnen Streifen wird berechnet u. tabelliert. Die mittleren Wellenlängen (51,7 μ beim Steinsalz, 63,4 μ beim Sylvin, 82,3 μ beim Bromkalium, 96,7 μ beim Jodkalium) wachsen mit dem Mol.-Gew. des Reflektors, aber langsamer als die Mol.-Geww. und schneller als deren Quadratwurzeln. Die Reststrahlen von KBr und KJ gehören einem noch nicht untersuchten Spektralgebiet an. Die spezifische Durchlässigkeit und das Reflexionsvermögen einiger Materialien werden

für dies Spektralgebiet bestimmt. Der *Brechungsexponent des Wassers* ist bei 82,3 μ — im Widerspruche zu früheren Anschauungen — noch von derselben Größenordnung wie im sichtbaren Gebiet, nämlich 1,41.

Das uns *bekannte Spektrum* umfaßt nunmehr 10 volle Oktaven, von denen zwei im Ultraviolett, eine einzige im sichtbaren Gebiet und sieben im Ultrarot liegen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 26—52. 27/1. [6/1.*].)
W. A. Roth-Greifswald.

P. Zeeman, *Der Grad der Vollkommenheit der zirkularen Polarisation magnetisch zerlegter Linien.* Die komplizierte Versuchseinrichtung wird ausführlich beschrieben (s. Original). Untersucht wird das Licht von Vakuumröhren, die mit *Quecksilber, Natrium* u. *Thallium* beschickt sind. Es werden Tripletts bis Nonetts beobachtet. Bei Linienspektren scheinen die verschobenen Komponenten magnetisch aufgespalteter Linien parallel zu den Kraftlinien vollkommen zirkular polarisiertes Licht auszusenden. Der zugleich ausgesandte Betrag an gewöhnlichem Licht mag etwa 1% ausmachen. (Physikal. Ztschr. **11**. 1—7. 1/1. 1910. [13/12. 1909.] Amsterdam.)
W. A. Roth-Greifswald.

S. Valentiner, *Vergleichung der Temperaturmessung nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz mit der Skala des Stickstofffthermometers bis 1600°.* Der von Lummer und Pringsheim durchgeführte Vergleich des schwarzen Körpers mit dem Thermoelement benutzt die quadratische Temperaturabhängigkeit des letzteren, welche durch Vergleich mit dem Stickstofffthermometer bis 1100° festgestellt worden war. Die Verss. von Holborn und Valentiner (Ann. der Physik [4] **22**. 1; C. **1907**. I. 84) beweisen jedoch, daß diese Extrapolation bei höheren Tempp. unzulänglich ist. Daher erwies sich als notwendig, die Strahlungsmessungen bei hohen Tempp. mit den jetzt vervollkommneten Hilfsmitteln zu wiederholen. Zu diesem Zwecke wurden verschieden schwarze Körper aus Marquardtscher Masse und aus Magnesia hergestellt, ihre Strahlung mit dem Bolometer gemessen und ihre Temp. mit dem Thermoelement bestimmt. Für den aus Marquardtscher Masse hergestellten schwarzen Körper ergab sich unter Zugrundelegung der Temperaturskala des Stickstofffthermometers eine ausgezeichnete Bestätigung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes, dessen Konstante zu $1{,}286 \cdot 10^{-12}$ g-cal/qcm sec bestimmt wurde. Der Magnesiakörper gibt eine kleinere Strahlung und scheint daher nicht absolut schwarz zu sein. (Ann. der Physik [4] **31**. 275—311. 28/1. 1910. [21/11. 1909.] Physik.-Techn. Reichsanst. Hannover.)
Sackur.

E. Biron, *Über Korrektur für den Wärmeaustausch kleiner Calorimeter mit der Umgebung.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 339; C. **1908**. II. 478.) Der Wärmeaustausch der Calorimeter mit der Umgebung wird meistenteils nach der Regnault-Pfaundlerschen Formel berechnet. Auf kleine Calorimeter (Inhalt ca. 100 ccm) läßt sich aber dieselbe direkt nicht anwenden, da der Gang des Wärmeaustausches solcher Calorimeter mit der Umgebung ziemlich unregelmäßig ist. Deshalb hatte Vf. die Pfaundlersche Formel folgendermaßen modifiziert:

$$\Sigma \Delta = n \Delta_0 + \frac{\Delta_n - \Delta_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left[\frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} + \sum_1^{n-1} \Theta - n \Theta_0 \right]$$

In derselben bedeuten: Θ_0 die Anfangstemperatur nach eingetretener Rk., $\Theta_1, \Theta_2 \ldots \Theta_n$ — die darauffolgenden Temp. in den Zeitintervallen 1, 2 ... n; n — die Zahl dieser Zeitintervalle $\Delta_0, \Delta_1, \Delta_2 \ldots \Delta_n$ — die Wärmeverluste bei den Temp. $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2 \ldots \Theta_n$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1406—13. 23/12. 1909. Petersburg. Univ.-Lab.)
v. Zawidzki.

J. C. Earl, *Über gewisse Beziehungen zwischen Siedepunkten.* Ersatz von *Chlor* durch *Brom in organischen Verbindungen* hat ein regelmäßiges Ansteigen des Kp.

zur Folge. Ersetzt man 1 Atom Cl durch 1 Atom Br, so beträgt die konstante Erhöhung des Kp. mit wenig Ausnahmen 23—24°; treten für 2 Atome Cl 2 Atome Br ein, so ist die Differenz gewöhnlich 2·24 = 48°, bei 3 Atomen analog 3·24 = 72°. Ähnliche Beziehungen bestehen beim Ersatz von Br durch *Jod*; die Konstante beträgt in diesem Fall ca. 30°. — Die Differenz zwischen den Kpp. von Br und Cl beträgt 92,4 = 4·23,1°; daraus läßt sich schließen, daß *Chlor* und *Brom* beim Kp. 4 Atome im Molekül enthalten. (Chem. News **100**. 245. 19/11. 1909.) HÖHN.

Anorganische Chemie.

Alfred Stock, *Anorganisch-chemische Forschung.* Bericht über die experimentellen Ergebnisse im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. **34**. 113—15. 5/2. 122—23. 8/2. 131 bis 132. 10/2. 140—41. 12/2. 158—59. 17/2. Breslau.) BLOCH.

Edm. Van Aubel, *Über die Bildung von Ozon unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes.* (Physikal. Ztschr. **11**. 53—55. — C. **1910**. I. 503.) BUGGE.

G. Preuner und **W. Schupp**, *Dissoziationsisothermen des Schwefels zwischen 300 und 850°.* (Vgl. BILTZ u. PREUNER, Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 3; C. **1902**. I. 169; PREUNER, Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 6; C. **1903**. II. 702.) Vff. stellten die Dissoziationsisothermen des Schwefels bei 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 u. 850° mittel eines nach dem Prinzip von LADENBURG u. LEHMANN (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **4**. 20; C. **1906**. I. 886) hergestellten Quarzglasmanometers genau fest (Einzelheiten s. im Original). Die rechnerische Behandlung der Resultate erwies, daß oberhalb etwa 30 mm Druck die Molekularstufen S_8, S_6, S_2 vorhanden sind. S_1 kann in dem untersuchten Temperaturintervall nur unterhalb 30 mm und in geringer Menge in Frage kommen. Aus den neun Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation $3S_8 = 4S_6$ und für die Dissoziation $S_6 = 3S_2$ berechnen sich je acht übereinstimmende Werte für die Dissoziationswärmen. Die auf Grund der Konstanten berechneten Isothermen fallen mit den beobachteten fast zusammen. Dissoziationswärme von $3S_{8\,\text{gasförmig}} \longrightarrow 4S_6$ 29000 cal., von $S_6 \longrightarrow 3S_2$ 64000 cal., von $S_{8\,\text{gasförmig}} \longrightarrow 4S_2$ 95000 cal. Eine Diskussion der Messungen von GRUENER (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 145; C. **1907**. II. 2021) und RUFF u. GRAF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4200; C. **1907**. II. 2022) führt die Vff. zu dem Wert 20000 cal. für die Verdampfungswärme von $8S_{\text{fest}} \longrightarrow S_{8\,\text{gasförmig}}$. Daraus ergibt sich für den Übergang von $2S_{\text{fest}} \longrightarrow S_{2\,\text{gasförmig}}$ 28800 cal. oder rund 29000 cal. (vgl. auch nachfolgendes Ref). Weiter berechneten Vf. mit Hilfe der Konstanten für die Rk. $3S_8 = 4S_6$ und in der Annahme, daß S_6 u. die in CS_2 unl. Modifikation S_μ identisch sind, die Zus. des gesättigten Dampfes. Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den Analysen von GAL (C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 1183), weniger mit den Beobachtungen von KRUYT (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 553; C. **1909**. I. 127) überein. Ferner haben Vff. das Wärmetheorem von NERNST auf die beiden Dissoziationen anzuwenden versucht. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 129—56. 9/11. [20/7.] 1909.) GROSCHUFF.

G. Preuner und **W. Schupp**, *Dissoziation des Schwefelwasserstoffes.* Vff. prüften die Resultate von PREUNER (Ztsch. f. anorg. Ch. **55**. 279; C. **1907**. II. 1384) nach, weil sich das NERNSTsche Wärmetheorem nur schlecht auf sie anwenden ließ. Zunächst wurde die frühere Arbeitsweise verbessert, indem die Pt-Birne mit H_2 von bekanntem Druck gefüllt u. mittels eines „*Nullmanometers*" (ein horizontales Gasrohr mit einem Quecksilbertropfen, der mit konz. H_2SO_4 befeuchtet war) jedesmal

bestimmt wurde, ob Gleichgewicht vorhanden. Außerdem wurden Beststt. mit dem Quarzglasmanometer (s. vorst. Ref.) ausgeführt. Die Resultate sind mit den früheren Verss. von PREUNER in guter Übereinstimmung. Mittelwert der Wärmetönung von $2H_2 + S_{2\,\text{gasförmig}} = 2H_2S$ 40000 cal., von $2H_2 + 2S_{\text{fest}} = 2H_2S$ 9500 cal. Daraus ergibt sich (in guter Übereinstimmung mit dem im vorst. Ref. gegebenen Wert; vgl. POLLITZER, Ztschr. f. anorg. Ch. **64**. 121; C. **1909**. II. 2120) 30500 cal. für den Übergang $2S_{\text{fest}} \longrightarrow S_{2\,\text{gasförmig}}$. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 157—68. 9/11. [23/7.] 1909. Kiel.) GROSCHUFF.

E. Briner und **A. Wroczynski**, *Chemische Reaktionen in Gasen bei sehr hohen Drucken; Zersetzung des Stickstoffoxyds; Bildung von Nitrosylchlorid.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1518; C. **1909**. II. 255) mitgeteilte Rk. wird dahin aufgeklärt, daß zunächst der Vorgang: $3NO = N_2O_3 + {}^1/_2N_2$ eintritt, und daß erst das *Salpetrigsäureanhydrid*, N_2O_3, mit HCl reagiert:

$$N_2O_3 + 2HCl = 2NOCl + H_2O.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1372—74. [27/12.* 1909.].) LÖB.

P.-Th. Muller, *Über die Affinität des Wassers und des Natriumphosphats.* Vf. untersucht die Frage, wie groß bei verschiedenen Tempp. die Affinität ist, welche das wasserfreie Na_2HPO_4 mit einem Molekül W. verbindet. Zu dem Zweck konstruiert er folgenden Kreisprozeß. Bei der Temp. t ist die Tension des fl. W. f, die des Hydrats f'. Es sei $f' < f$. Man verdampft 1 Mol. fl. W. unter dem Druck f, läßt den Dampf sich sodann auf f' entspannen und unter dieser Tension mit dem wasserfreien Phosphat sich binden. Dann ist die äußere Arbeit während der Verdampfung gleich und entgegengesetzt derjenigen der Rk.; und es bleibt nur die Arbeit der isothermen Entspannung bei der Temp. T. Diese Arbeit dient als Maß der Affinität. Sie ist: $A = R\,T \log \frac{f}{f'}$. Mit Hilfe dieser Formel wertet Vf. A aus.

Er findet, daß das thermodynamische und das thermochemische Verhalten von Na_2HPO_4 gut durch die Formeln: $A = 1200{,}58 - 0{,}011\,982\,7\ T^2$ (freie Energie), $Q = 1200{,}58 + 0{,}011\,982\,7\ T^2$ (Verbindungswärme des fl. W. mit dem wasserfreien Phosphat) wiedergegeben wird.

Der Umwandlungspunkt des Hydrats liegt bei 43,5° (± 0,2—0,3°). (Journ. de Chim. physique **7**. 534—39. 15/11. 1909. Nancy. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

A. Kretzer, *Untersuchungen über das Antimonspektrum.* Da über das Antimonspektrum noch keine erschöpfenden Angaben vorliegen, so hat der Vf. das Spektrum dieses Elementes im Funken, dem Lichtbogen und der Flamme genau untersucht. Im ersten Fall ließ er den Funken zwischen Elektroden aus Antimon in Luft überspringen. Zur Erzeugung des Bogenspektrums wurde die positive Kohle ausgehöhlt und mit geschmolzenem Metall versehen. Das Flammenspektrum wurde entweder mit Metall, welches in den reduzierenden Teil einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme gebracht wurde, oder durch in die Flamme geschüttetes Oxyd erzeugt. Das Flammenspektrum enthält sowohl Linien, wie Banden. Die Versuchsresultate werden tabellarisch wiedergegeben. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8**. 45—72. Januar. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Hans Zickendraht, *Beiträge zur Kenntnis der Natriumspektra.* Die auffallenden Lichterscheinungen, die beim Stromdurchgang durch *Natriumdampf* auftreten (Physikal. Ztschr. **9**. 593; C. **1908**. II. 1329), veranlaßten den Vf. zu einer eingehenden spektroskopischen Unters. dieser Emissionen. Er untersuchte daher den

Lichtbogen zwischen Elektroden verschiedenen Materials in Natriumdampf, die nichtkondensierte und die kondensierte Entladung eines Induktoriums mit und ohne vorgelegter Funkenstrecke und Selbstinduktion. Zu den Verss. diente das bereits früher beschriebene Stahlrohr, in welchem der Natriumdampf erzeugt wurde. Die Messungsergebnisse werden tabellarisch wiedergegeben. (Ann. der Physik [4] **31**. 233—74. 28/1. 1910. [18/11. 1909.] Basel. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Theodore W. Richards und **Hobart Hurd Willard**, *Weitere Untersuchung über die Atomgewichte des Silbers, Lithiums und Chlors. Teil I. Das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid und zu Silber.* Die gegenwärtig noch vorhandene Ungenauigkeit des At.-Gew. des Ag bringt im ganzen System der At.-Geww. Unsicherheit hervor, da das Verhältnis der At.-Geww. der meisten Elemente zu dem des O auf dem Umwege über Ag bestimmt ist. Da keine Verb. zwischen Ag und O allein existiert, die genügend rein für genaue Unterss. dargestellt werden kann, muß man Verbb. wählen, die noch ein drittes Element enthalten. So hat man sich bei früheren Beststt. des Verhältnisses $\frac{Ag}{O}$, die kurz besprochen werden, der Chlorate etc. bedient.

Um eine Vergrößerung der Versuchsfehler zu vermeiden, muß man möglichst gleiche Mengen der beiden Elemente zur Wägung bringen. Daher sind besonders Perchlorate geeignet und unter diesen das Li-Salz, das 60% O abgeben kann und sich außerdem gut reinigen und trocknen läßt. Es wird nach der Gleichung:

$$\frac{4\,O}{LiCl} \cdot \frac{LiCl}{Ag} = \frac{4\,O}{Ag}$$

das Verhältnis $\frac{4\,O}{Ag}$ bestimmt. Bei Benutzung derselben Probe LiCl für beide Bestimmungen wird das Gewicht des LiCl eliminiert, so daß eventuelle Verunreinigungen dieser Substanz nicht schaden. Auf diesem Wege wird ferner eine *Best. des At.-Gew. des Li* ermöglicht. Dies wurde in zwei Bestimmungsreihen zu **6,939** u. **6,940** gefunden. — Vff. geben eine Übersicht über frühere Atomgewichtsbeststt. des Li.

Einzelheiten der Ausführung sind aus dem Original zu ersehen. Erwähnt sei folgendes: Es wurde stets elektrisch geheizt. Die *Heizapparate* wurden hergestellt, indem die betreffenden Gefäße (z. B. ein großes Becherglas als Trockenofen) mit einem Band aus dem Widerstandsmaterial (Nichrom) umwickelt und dann mit feuchtem Asbest bekleidet wurden. — Die Überchlorsäure wurde 2—3mal bei 150—200 mm, zuletzt bei 15—20 mm destilliert. Vff. benutzten dabei einen Quarzkühler, der infolge der Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten von Quarz und Glas nicht an den Destillationskolben angeschmolzen werden konnte, sondern mit seinem blankgeschliffenen Rande an den entsprechenden Rand des Kolbens angedrückt wurde (siehe Fig. 23). Dieser Verschluß hält das Vakuum ohne Schmiermittel. — Das Lithiumsalz wurde durch Fällung als Fluorid von den letzten spektroskopisch nachweisbaren Spuren Na befreit, dann durch Umkrystallisieren als Nitrat oder Perchlorat von etwa vorhandenem Ca, Mg u. SO_4 gereinigt, als Carbonat gefällt und in Chlorid verwandelt. Die Hauptschwierigkeit bei all' diesen Operationen bildet die Ausschließung von Staub, der stets Alkali enthält. Das LiCl wurde in dem nachstehend abgebildeten App. (Fig. 24) durch Schmelzen im HCl- und N-Strome von allem W. befreit. Der elektrisch geheizte Teil des App. (von

Fig. 23.

a—c) besteht aus Quarzglas. Um alle Feuchtigkeit auszuschließen, ist der Glasstab, mit welchem das Schiffchen *d* in das Wägeglas *e* geschoben wird, bei *b* durch einen Gummischlauch gedichtet. — Durch Umsetzen von LiCl mit $AgNO_3$ u. Wägen des AgCl ergibt sich das Verhältnis $\frac{LiCl}{AgCl}$ u. daraus der Wert Li = 6,9401, durch Auflösen der berechneten Menge Ag und Fällen mit LiCl das Verhältnis $\frac{LiCl}{Ag}$ u. aus diesem der Wert Li = 6,9390, beides bei Annahme des Wertes Ag = 107,88.

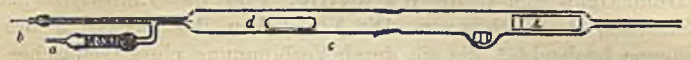


Fig. 24.

Teil II. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Lithiumchlorid. Die Verwandlung des $LiClO_4$ in LiCl durch Erhitzen läßt sich nicht quantitativ ausführen, da die entweichenden Gasblasen sehr feine Teilchen des geschmolzenen Salzes mitreißen. Da auch andere Reduktionsmethoden sich als unbrauchbar erwiesen, wurde das LiCl durch Eindampfen reiner wss. Lsg. mit $HClO_4$ in Perchlorat verwandelt. Aus der Gewichtszunahme berechnet sich das Verhältnis $\frac{4O}{LiCl}$. Von experimentellen Einzelheiten sei folgendes erwähnt: Eine geringe Zers., die zuerst beim Verjagen der überschüssigen $HClO_4$ eintrat, vermieden die Vff., indem sie die Operation bei möglichst niedriger Temp. (150—180°) und in einem Strome mit Wasserdampf gesättigter Luft ausführten (das Hydrat der $HClO_4$ siedet niedriger als die wasserfreie S.) und dann erst im trockenen Luftstrome bei 300° das W. vertrieben. Die Operation wird in Quarzkolben vorgenommen. — Eine *Best. der D. des* $LiClO_4$ ergibt: $D.^{25}_{4}$ 2,428. — Aus diesen und den oben angeführten Verss. ergibt sich das At.-Gew. des Ag = **107,871** für O = 16,000. Dieser Wert ist ganz unabhängig von andern Atomgewichtsbeststs., sowie auch von der Reinheit des verwendeten LiCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 4—49. Januar. Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in quaternären Systemen. Das System: Lithiumsulfat - Ammoniumsulfat - Ferrosulfat - Wasser.* (Vergl. Seite 9, 88, 400.) System H_2O - Li_2SO_4 - $(NH_4)_2SO_4$ vgl. SCHREINEMAKERS und COCHERET (Chemisch Weekblad **2**. 771; Ztschr. f. physik. Chem. **59**. 641; C. **1906**. I. 217; **1907**. II. 2024). Das Doppelsalz $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ wird in folgendem mit D_{Li} bezeichnet. — *System* H_2O - Li_2SO_4 - $FeSO_4$ (von **J. F. L. Rendler** bestimmt). Löslichkeit (die Bodenkörper werden in folgendem in [ ] gesetzt) in W. bei 30° [$FeSO_4 \cdot 7H_2O$] 24,87% $FeSO_4$; [$Li_2SO_4 \cdot H_2O$] 25,1% Li_2SO_4; ternärer Sättigungspunkt [$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + $Li_2SO_4 \cdot H_2O$] 16,04% $FeSO_4$ und 16,49% Li_2SO_4. — *System* H_2O - $(NH_4)_2SO_4$ - $FeSO_4$ (von **G. J. Van Meurs** bestimmt). Es tritt ein in W. ohne Zers. l. Doppelsalz $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, in folgendem mit D_{Fe} bezeichnet, auf. Löslichkeit in W. bei 30° [$(NH_4)_2SO_4$] 44,27%; [D_{Fe}] 13,13% $FeSO_4$ u. 11,45 $(NH_4)_2SO_4$; ternäre Sättigungspunkte [$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + D_{Fe}] 25,26% $FeSO_4$ und 5,89% $(NH_4)_2SO_4$; [$(NH_4)_2SO_4$ + D_{Fe}] 0,79% $FeSO_4$ u. 43,90% $(NH_4)_2SO_4$.

Das quaternäre System zeigt große Ähnlichkeit mit dem System H_2O - $(NH_4)_2SO_4$ - Li_2SO_4 - $CuSO_4$ (vergl. SCHREINEMAKERS, Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 687; C. **1909**. II. 3280). Bei 30° treten fünf Sättigungsflächen auf, welche sich in 7 Sättigungskurven (je eine für Sättigung an [$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + $Li_2SO_4 \cdot H_2O$], [$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + D_{Fe}], [$Li_2SO_4 \cdot H_2O$ + D_{Fe}], [$(NH_4)_2SO_4$ + D_{Fe}], [D_{Fe} + D_{Li}], [Li_2SO_4 ·

H_2O + D_{Li}], [$(NH_4)_2SO_4$ + D_{Li}]) schneiden. Quaternäre Sättigungspunkte [$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ + D_{Fe}] 16,85% $FeSO_4$, 15,62% Li_2SO_4 u. 4,82% $(NH_4)_2SO_4$; [$Li_2SO_4 \cdot H_2O$ + D_{Fe} + D_{Li}] 4,15% $FeSO_4$, 20,03% Li_2SO_4 u. 12,32% $(NH_4)_2SO_4$; [$(NH_4)_2SO_4$ + D_{Fe} + D_{Li}] 0,61% $FeSO_4$, 6,23% Li_2SO_4 und 40,48% $(NH_4)_2SO_4$. — Li_2SO_4 - D_{Fe} - H_2O, sowie D_{Li} - D_{Fe} - H_2O können als besondere ternäre Systeme betrachtet werden; dagegen nicht $FeSO_4$ - D_{Li} - H_2O, da in dem entsprechenden Schnitt durch das Diagramm auch D_{Fe} als Bodenkörper auftritt. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 109—16. 18/1. 1910. [30/10. 1909.] Leiden. Anorg. Chem. Lab.) GROSCHUFF.

G.-A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Über das Linienspektrum des Calciums im Sauerstoff-Acetylenbrenner.* Die Vff. haben das Spektrum des *Calciums* in einer Flamme beobachtet, die sie durch Verbrennung eines Gemisches von O u. Acetylen erhielten. Sie ließen zwischen zwei Calciumstücken den elektrischen Funken in einem Sauerstoffstrom übergehen, der, mit Acetylen unter Druck gemischt, aus der engen Öffnung eines Brenners austrat und eine Flamme von sehr hoher Temp. gab. Das so erhaltene Spektrum, dessen Linien tabellarisch mitgeteilt werden, zeigt mehr Linien als irgend ein bisher beschriebenes Flammenspektrum des Calciums. Es wird in einer weiteren Tabelle gezeigt, welch auffallende Vermehrung der Linien in der Gegend zwischen 3900 und 5000 das Spektrum des Calciums erfährt, wenn man durch Anwendung verschiedener Flammen die Temp. steigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1112—15. [13/12.*] 1909.) BUGGE.

M. Kleinstück, *Über Calcium carbonicum praecipitatum.* Um ein außerordentlich reines Präparat zu erlangen, wird folgendes Verf. empfohlen: Man fällt $CaCl_2$-Lsg. h. mit NH_3 und Ammoniumcarbonat, läßt absetzen und dekantiert den Nd. so lange mit h., destilliertem W., bis eine Probe mit NESSLERS Reagens keine Rk. mehr gibt. Um die Reste der Ammoniumsalze zu entfernen, erhitzt man das Präparat wiederholt mit einer völlig neutralen $CaCl_2$-Lsg. Schließlich wäscht man mit destilliertem W. bis zum Verschwinden der Chlorrk. aus. (Pharm. Zentralhalle **51**. 63—64. 27/1. Tharandt.) HEIDUSCHKA.

O. Sackur, *Die thermische Bildung von Manganaten.* I. Mitteilung. Schmilzt man ein *Manganoxyd* mit freiem Alkali oder Alkalicarbonat an der Luft, so tritt B. von Alkalimanganat ein. Die B. der 6-wertigen Manganverb. verläuft jedoch nicht vollständig; es ist daher die Frage aufzuwerfen, ob sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans und dem Luftsauerstoff ausbildet, oder ob sich quantitativ eine Verb. bildet, in der das Mangan eine geringere Wertigkeit besitzt als 6. Die Verss. beweisen das letztere. Denn schmilzt man ein Manganoxyd mit überschüssigem Alkalicarbonat oder -hydroxyd in Ggw. von sauerstoffhaltigen Gasgemischen, so macht die Sauerstoffaufnahme Halt, wenn das Verhältnis „aktiver Sauerstoff : Mangan" einen bestimmten Wert erreicht hat, ohne Rücksicht auf die Konzentrationsverhältnisse des Mangans in der Schmelze und den Partialdruck des Sauerstoffs. Dieser Wert beträgt für Kaliumcarbonat und -hydroxyd 1,6 und für Natriumcarbonat und -hydroxyd 1,5. Die Wertigkeit der entstehenden Manganverb. hängt also von der Natur des Alkalimetalles ab, was man auch aus der Farbe der Schmelzen erkennen kann. Da bei der Oxydation des Mangans in den geschmolzenen Alkalicarbonat Kohlendioxyd entwickelt wird, so tritt eine Salzbildung zwischen dem entstehenden Manganoxyd und dem Alkalioxyd ein. Der Vers. zeigte, daß bei Anwendung von überschüssigem Alkalicarbonat je eine Molekel Kohlendioxyd auf ein Atom Mangan entwickelt wird. Die im Schmelzfluß entstehenden Salze haben also im Kaliumcarbonat die Zus. $MnO_{2,6} \cdot K_2O$ und im Natriumcarbonat $MnO_{2,5} \cdot Na_2O$. Da die Molekel nur eine ganze

Anzahl von Atomen enthalten kann, so muß man diesen komplexen *Mangani-Manganaten* die Formeln $Mn_5O_{18} \cdot 5K_2O$ und $Mn_2O_5 \cdot 2Na_2O$ zuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 381—88. 12/2. [24/1.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

O. Sackur, *Molekulargewichtsbestimmungen in den geschmolzenen Alkalicarbonaten. (II. Mitteilung über die thermische Manganatbildung.)* (Vgl. vorstehendes Referat.) Die Mol.-Geww. der komplexen Manganate lassen sich bestimmen, falls die kryoskopische Methode auf die Lsgg. in den geschmolzenen Alkalicarbonaten als Lösungsmittel anwendbar ist. Zur Berechnung der molekularen Schmelzpunktserniedrigung braucht man einen Stoff, der bei seiner Auflösung sein normales Mol.-Gew. behält. Unter der Annahme, daß das als Lösungsmittel dienende Salz weitgehend ionisiert ist, läßt sich theoretisch ableiten, daß ein binäres Salz, welches mit dem Lösungsmittel ein gemeinsames Ion besitzt, dieser Bedingung genügt, und daß ein binäres Salz, dessen Ionen nicht im Lösungsmittel enthalten sind, nahezu die doppelte Erniedrigung hervorruft. Diese Forderung wurde für *Natriumcarbonat* und für *Kaliumcarbonat* als Lösungsmittel bestätigt, und zwar besitzt NaCl in Na_2CO_3 die molekulare Schmelzpunktserniedrigung 31°, KCl 55° und KCl in K_2CO_3 41°, NaCl 71°. Die ternären Salze mit gemeinsamem Anion besitzen eine Molekulardepression, die in der Mitte steht, nämlich K_2CO_3 in Na_2CO_3 44° und Na_2CO_3 in K_2CO_3 51°. In allen Fällen erwies sich bis zu einem Gehalt von einer g-Molekel in einem kg Schmelze die molekulare Schmelzpunktserniedrigung als unabhängig von der Konzentration. Die Schmelzwärme des K_2CO_3 berechnet sich aus diesen Zahlen zu 66 cal. und für Na_2CO_3 zu 82 cal.

Die Beststt. der Schmelzpunkte von Lsgg. der komplexen *Alkali-Mangani-Manganate* in K_2CO_3 und Na_2CO_3 ergaben das bemerkenswerte Resultat, daß die Molekel dieser Verbb. nur ein Atom Mangan und demnach eine gebrochene Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten kann. Eine theoretische Erklärung dieses Befundes kann erst nach Beschaffung weiteren experimentellen Materials gegeben werden.

Die Schmelzpunkte der Salzgemische wurden durch Aufnahme der Abkühlungskurve mit dem Thermoelement bestimmt. Zur Rührung der Schmelze diente ein regelmäßiger Strom von Kohlendioxyd, der die spontane Zersetzung des geschmolzenen Alkalicarbonats verhütet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 448—53. 12/2. [31/1.].) SACKUR.

P. Askenasy und **S. Klonowsky**, *Über die Manganatschmelze.* Zur elektrolytischen Darst. von *Kaliumpermanganat* kann nur solches Kaliummanganat verwendet werden, das frei von Chloriden und Nitraten ist, und daher durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Kaliumhydroxyd ohne Ggw. eines oxydierenden Salzes erzeugt ist. Die Vff. untersuchen daher die Faktoren, die die Ausbeute einer Mischung von Braunstein und Kaliumhydroxyd an Manganat bestimmen. Zunächst wurde nach einer statischen Methode der Sauerstoffdissoziationsdruck von Mangandioxyd bestimmt. Derselbe beträgt bei 478° 200 mm und bei 536° mehr als 1040 mm, die Dissoziation in Mn_2O_3 und Sauerstoff verläuft entgegen den Angaben von MEYER und RÖTGERS reversibel (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 104; C. **1908**. I. 927). Dann wurden Gemenge von KOH und überschüssigem MnO_2 und Mn_2O_3 längere Zeit einem Strome von Luft oder Sauerstoff bei verschiedenen Tempp. ausgesetzt und die Ausbeute an Manganat untersucht. Dieselbe wächst entsprechend dem Massenwirkungsgesetz mit wachsender Konzentration des Sauerstoffs und abnehmender Konzentration des Wasserdampfes im Gasstrom. Jeder Temp. entspricht ein minimaler Sauerstoffdruck, unterhalb dessen keine Manganatbildung eintritt. Derselbe beträgt z. B. bei 620° $^1/_5$ Atm. Die Ursache für diese Erscheinung ist die Dissoziation des Kaliummanganats in Sauerstoff und Kaliummanganit. Nach

der bereits oben erwähnten Methode wurde die Dissoziationsspannung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und zwar bei 586° zu 109, bei 668° zu 763 mm. Durch Abpumpen des abgespaltenen O_2 gelangt man jedoch nicht zu einem Stoff von der Formel K_2MnO_3, sondern zu einem sauerstoffreicheren Prod., das wahrscheinlich als feste Lsg. von Manganat in Manganit aufzufassen ist und auch bei 1000° einen sehr geringen Dissoziationsdruck besitzt. (Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 104—15. 1/2. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochschule Karlsruhe.)

SACKUR.

J. E. Purvis, *Der Einfluß der Verdünnung auf die Farbe und die Absorptionsspektra verschiedener Permanganate.* Der Vf. untersuchte die Farbenänderungen, die Lsgg. von *Kalium-*, *Barium-* und *Zinkpermanganat* nach einiger Zeit erleiden. Er beobachtete speziell die Absorptionsbanden λ = 570, 546, 524, 504, 486 [Gehalt der untersuchten Lsgg. auf 1000 ccm W.: 0,375 g $Ba(MnO_4)_2$, 0,262 g $Zn(MnO_4)_2$, 0,316 g $KMnO_4$; mit „5-, 154-, 310-Lsg." werden Lsgg. bezeichnet, die bei gleichem Permanganatgehalt in Glaströgen von 5, 154, bezw. 316 mm Länge aufgefüllt sind]. Die 5-Lsgg. zeigten weder in der Farbe, noch in den Absorptionsbanden irgendwelche Veränderungen. Bei den 154-Lsgg. war eine langsame Farbenänderung nach Rot, bezw. Rotbraun zu konstatieren; gleichzeitig nahm die Absorption zu, und die Breite der Banden änderte sich. Noch deutlicher war der Farbenwechsel bei den 310-Lsgg., die eine braungelbe Färbung annahmen; hier waren die Absorptionsbanden fast vollständig ausgelöscht, und die allgemeine Absorption hatte stark zugenommen. Ferner war eine Verschiebung der Banden in den 5-Lsgg. nach dem roten Ende des Spektrums im Vergleich zur Lage der Banden der 154- und 310-Lsgg. deutlich wahrnehmbar. Diese Verschiebung scheint abzunehmen, wenn die Brechbarkeit der absorbierten Strahlen zunimmt.

Auffallend ist, daß die Farbänderungen etc. nicht nur dann eintreten, wenn die Lsgg. der Wrkg. des Lichtes ausgesetzt waren, sondern auch dann, wenn sie im Dunkeln hergestellt und aufbewahrt wurden; im ersteren Falle erfolgen allerdings die Änderungen schneller. Man könnte zur Erklärung annehmen, daß gel. Gase, wie CO_2 z. B., die Ursache der beobachteten Erscheinungen sind. Dagegen läßt sich einwenden: CO_2 verwandelt sehr schnell Manganate in Permanganate, O dürfte wohl kaum reduzierenden Einfluß ausüben, N ist indifferent. Gelöste organische Substanzen können auch nicht die Veränderungen veranlaßt haben, da nur dest. W. und reine krystallisierte Salze Verwendung fanden, u. die Glasgefäße vorher mit warmer HCl und HNO_3 ausgewaschen waren. Die richtige Erklärung dürfte die sein, daß die dissoziierende Kraft des W. langsam auf die gelösten Permanganate einwirkt, und das MnO_4-Ion einen Zerfall in $MnO_3 + O$ oder in $MnO_2 + O_2$ erleidet. Die ausführlichere Begründung dieser Ansicht findet man im Original. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15.** 247—56. 19/11. [17/5.*] 1909.)

BUGGE.

K. Friedrich und **A. Leroux**, *Zur Kenntnis des Schmelzdiagramms der Nickel-Kohlenstoff-Legierungen.* Vff. arbeiten das Schmelzdiagramm bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 2,6% aus. F. von 99,9%ig. *Nickel* 1451°, E. des Nickels von MOND & Co. in London (mit 0,2—0,6, im Durchschnitt 0,45% Fe) 1449°, das Elektrolytnickel von PFANNENSTIEL (mit 0,2% Fe) 1450°. Das Granalien- und Würfelnickel des Handels war für diese Verss. zu unrein; F. 1352°. Zunächst stellten Vff. eine kohlenstoffreichere Legierung (3—4% C) her, indem sie Ni in Kohletiegeln unter einer Holzkohlendecke schmolzen. Diese Legierung wurde mit Ni in Porzellanröhren im TAMMANNschen Kohlerohrofen zusammengeschmolzen und in bekannter Weise Abkühlungskurven (Abkühlungsgeschwindigkeit wegen der Unbeständigkeit der C-reichen Schmelzen 5—10 Sek. pro 10° bei 1400°) mit je 20 g aufgenommen. Ni nimmt nach den thermischen Verss. etwas mehr als 1% C, nach der mikrosko-

pischen Unters. (Schliffbilder s. im Original) bis 0,9% C in fester Lsg. auf. Bei 1318° und 2,0—2,5% C liegt ein eutektischer Zunkt. Legierungen mit 1% C waren so grobkrystallin u. spröde, daß sie sich leicht mit einem Hammer zerschlagen ließen. Bei höherem C-Gehalt wurden sie bald so zähe, daß bei der Probenahme die Hobelmaschine benutzt werden mußte. In W. abgeschreckte Legierungen zeigten die gleiche Struktur wie die nicht abgeschreckten. (Metallurgie **7**. 10—13. 8/1. Breslau. Metallhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

J. A. Crowther, *Über die Zerstreuung der β-Strahlen aus Radium durch Luft. Vorläufige Mitteilung.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, **82**. 351; C. **1909**. II. 1110 und Proc. Royal Soc. London, Serie A, **80**. 186; C. **1908**. I. 1448.) Der Vf. hat die Intensität von *β-Strahlen des Radiums*, die in einem schwach divergenten Bündel durch *Luft* gehen, in verschiedenen Abständen vom Ausgangspunkt mittels der dort erzeugten Ionisation gemessen. Ist I_0 die Anfangsintensität, I die Intensität beim Durchgang durch den geometrischen Querschnitt des Büschels im Abstand d vom Ursprung, σ der Zerstreuungskoeffizient, so ist $I = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot d}$. Die hieraus sich ergebenden Werte von σ werden für Strahlen verschiedener Geschwindigkeit tabellarisch mitgeteilt. Der Zerstreuungskoeffizient der Strahlen ändert sich schneller als die vierte Potenz ihrer Geschwindigkeit. Wahrscheinlich ist dies auf die Zunahme der elektrischen Masse der β-Teilchen mit wachsender Geschwindigkeit zurückzuführen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 273—74. 19/11. [18/8.] 1909. ST. JOHNS Coll.) BUGGE.

H. B. North, *Über die Einwirkung von Thionyl- und Sulfurylchlorid auf Quecksilber und Mercurioxyd.* Der Vf. erhielt bei dieser Unters. Resultate, die nicht ganz mit denen von SPELTA (Gaz. chim. ital. **34**. I. 262; C. **1904**. II. 88) übereinstimmen, insofern als es keine Schwierigkeiten verursachte, Sulfurylchlorid und rotes HgO in Rk. zu bringen. — Sulfurylchlorid u. Mercurioxyd. Mit gelbem HgO beginnt die Rk. sogleich, schreitet langsam fort und liefert nach mehreren Tagen ein Gemisch von $HgCl_2$ und HgCl. Bei 150° im geschlossenen Rohr reagieren kleine Mengen HgO mit überschüssigem SO_2Cl_2 nach: $HgO + SO_2Cl_2 = HgCl_2 + SO_3$; es entstehen nur Spuren von $HgSO_4$. Rotes HgO reagiert nicht sogleich mit SO_2Cl_2; bei 160—180° im Rohr verläuft die gleiche Rk. wie mit gelbem HgO, ist aber statt nach wenigen Stdn. erst nach 15—20 Stdn. vollständig. — Sulfurylchlorid und Quecksilber wirken erst im geschlossenen Rohr bei 160—180° aufeinander; nach wenigen Stdn. ist die Rk., die nach $Hg + SO_2Cl_2 = HgCl_2 + SO_2$ verläuft, vollständig; bei überschüssigem Hg entsteht nicht krystallisiertes HgCl. — Thionylchlorid und Mercurioxyd (gelbes oder rotes) liefern ein Gemisch der beiden Quecksilberchloride. Bei 160° im geschlossenen Rohr verläuft die Rk. ohne B. gasförmiger Prodd. wahrscheinlich unter *B. von Sulfurylchlorid* nach:

$$HgO + 5SOCl_2 = HgCl_2 + 3SO_2Cl_2 + S_2Cl_2.$$

Mit weniger Thionylchlorid verläuft die Rk. wahrscheinlich (Druck im Rohr) nach: $HgO + SOCl_2 = HgCl_2 + SO_2$. — Thionylchlorid und Quecksilber wirken in der Kälte nicht aufeinander; bei 150° im Rohr verläuft die Rk. nach wenigen Stunden bei überschüssigem Thionylchlorid nach:

$$Hg + 4SOCl_2 = HgCl_2 + 2SO_2Cl_2 + S_2Cl_2,$$

bei nur geringem Überschuß nach: $3Hg + 4SOCl_2 = 3HgCl_2 + 2SO_2 + S_2Cl_2$; mit überschüssigem Hg entstehen HgCl, SO_2 u. S_2Cl_2. — Die erwähnten Rkk. mit viel überschüssigem Thionylchlorid sind die ersten, bei welchen die geprüften Metalle und Oxyde keinen Druck geben, und bei welchen kein SO_2 entstand. —

Die beiden Rkk. mit Sulfurylchlorid sind die ersten, bei welchen aus Sulfurylchlorid SO_3 oder Sulfat gebildet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 184—87. Febr. 1910. [7/12. 1909.] Fac. des Sciences. Lab. chimie générale Paris.) BLOCH.

Ludwig Ramberg, *Über die Cuprosulfite von Étard und Rogojski.* Der Vf. hat die Einw. von SO_2 auf in wss. Essigsäure gel. Cupriacetat studiert, um die Angaben von ROGOJSKI (Journ. f. prakt. Ch. **53**. 409) und von ETARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **95**. 36) zu revidieren. Er fand, daß bei dieser Rk. ein fast farbloses, in hexagonalen Blättchen krystallisierendes Cuprosulfit $Cu_2SO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ (nicht $\cdot 2H_2O$, wie ETARD angegeben) entsteht. Wird die Einw. des SO_2 rechtzeitig unterbrochen, so läßt sich Cuproacetat aus der Lsg. isolieren. Mit wss. schwefliger S. wandelt sich das weiße Sulfit bei Luftabschluß in das rote Cuprosulfit $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$ von ROGOJSKI um. Das wasserfreie Ammoniumcuprosulfit von ROGOJSKI kann durch Sättigung einer ammoniakalischen $CuSO_4$-Lsg. bestimmter Konzentration mit SO_2 leicht und rein erhalten werden; es wandelt sich bei Luftabschluß mit wss. schwefliger S. in das rote Cuprisulfit um, das noch Spuren von NH_4-Salzen beigemengt enthält.

Cuprosulfitsemihydrat, $Cu_2SO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$. Zum *Einleiten von Gasen in Lsgg. und bequemes Filtrieren* des entstandenen Nd. hat der Vf. einen im Original skizzierten einfachen *Apparat* konstruiert. Derselbe besteht aus einem großen Chlorcalciumrohr *A* mit doppelt durchbohrtem Kork mit Ableitungsrohr *C* für überschüssiges Gas und geradem, durch die zentrale Bohrung gehendem Rohr *B*, dessen unteres Ende zugeschmolzen u. mit zwei Wülsten versehen ist, durch welche ein aus einem Kautschukschlauch geschnittener Ring festgehalten wird. Der Ring verschließt die untere Öffnung des Chlorcalciumrohres *A*. Im oberen Wulst befindet sich ein Loch *D*, durch welches der Gasstrom in die Fl. tritt, welche dadurch wirksam umgerührt wird. An das Chlorcalciumrohr schließt sich nach unten ein mit eingeschmolzener poröser Tonplatte versehenes Filtrierrohr *F*, das durch ein Rohr mit Hahn mit einer Saugflasche in Verb. steht. Rohr *A* ist während der Rk. in sd. W. eingesenkt. — Man kocht 50 ccm 65%ig. Essigsäure mit gepulvertem Cupriacetat, läßt, wenn die Lsg. gesättigt ist, 10—15 Sek. absetzen, dekantiert dann die Fl. mittels Trichters durch Rohr *B* in den App. *A*, leitet 5—7 Min. einen lebhaften Strom von möglichst luftfreiem SO_2 ein, nimmt spätestens nach 10 Min. *A* aus dem sd. W., setzt *A* aufs Filtrierrohr, bringt durch Heben von *B* den Nd. auf das Filter und wäscht ihn mit k. W., A. und Ä.; schwach bernsteingelbes Pulver aus mkr. sechsseitigen, hexagonalen (nach A. WESTERGÅRD) Tafeln; entsteht auch mit verdünnterer Essigsäure. — Beim Einleiten von SO_2 in die Lsg. von Cupriacetat in verd. Essigsäure tritt intensiv *tiefblaue Färbung* ein, welche wahrscheinlich mit dem *gleichzeitigen Vorhandensein von Cupri- und Cuprosalz* in der Lsg. verknüpft ist; erhitzt man z. B. zwei Proben derselben Lsg. von Cupriacetat in wss. Essigsäure in zwei Probierröhren zum Kochen u. läßt eine blanke Kupferdrahtnetzrolle in das eine Rohr gleiten, so wird die Lsg. in diesem Rohr bald tiefblau, die andere Probe bleibt grün. — *Cuproacetat*, $Cu \cdot OCO \cdot CH_3$; zur Darst. läßt man 50 ccm bei Siedehitze gesättigter Lsg. von Cupriacetat in wss. Essigsäure von 65% im großen offenen Reagensglas sd., leitet dabei einen schnellen Strom von SO_2 ein, stellt 30—40 Sek. nach Erscheinen eines krystallinen Nd. den Gasstrom ab, bringt den Nd. schnell in das Filtrierröhrchen, leitet sofort trockenes CO_2 durch, wäscht mit im CO_2-Strom ausgekochtem und erkaltetem Eg. und mit über Na frisch getrocknetem Ä.; mkr. Tafeln mit rechteckigem Umriß, färbt sich an der Luft sogleich orangegelb unter Abscheidung von $Cu(OH)_2$; wird durch weiteres SO_2 schnell in das Sulfit umgewandelt. — *Ammoniumcuprosulfit*, $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$; man l. 20 g Kupfervitriol in 60 ccm lauwarmem W., fügt 60 ccm NH_3 (D. 0,91)

zu, leitet ohne Abkühlung einen lebhaften Strom von SO_2 ein, bis die Fl. farblos und gesättigt ist, saugt ab und wäscht mit k. W., A. und Ä.; mkr. sechsseitige, hexagonale (WESTERGÅRD) Täfelchen. — *Cuprosulfitmonohydrat*, $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$; man bringt in eine Röhre von etwa 10 ccm Volumen je 0,9 g des ETARDschen Salzes, verdrängt die Luft durch CO_2, preßt eine luftfreie Lsg. von SO_2 ein (dargestellt aus im CO_2-Strom ausgekochtem W. und möglichst luftfreier SO_2), schm. die Röhre zu, läßt sie 36—63 Stdn. stehen, saugt ab, wäscht und erhält so ein ziegelrotes Pulver von mkr. kleinen, nicht sehr gut ausgebildeten Prismen mit rechteckigem Querschnitt. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband 512—22. Oktober 1909. Chem. Inst. d. Univ. Lund.) BLOCH.

Organische Chemie.

Paul Pascal, *Benutzung des magnetischen Feldes zur Konstitutionserforschung in der organischen Chemie.* (Forts. von S. 246.) Der bedeutende Unterschied in der atomistischen Empfindlichkeit des einfach oder doppelt an Kohlenstoff gebundenen O ermöglichte die Unters. gewisser, der Tautomerie fähigen Verbb., insbesondere der *β-Ketosäuren* und *β-Diketone*. Gefunden (I.), bezw. berechnet (II.) wurden als mol. Empfindlichkeit folgende Werte (mit dem Faktor -10^{-7}):

	I.	II.	
		Keton	Enol
Acetessigester, alt	754	745	799
Acetessigester, frisch	781	745	799
Methylacetessigester	886	895,5	930,5
Äthylacetessigester	1014	1019	1054
Isobutylacetessigester	1263	1266	1301
Benzoylessigester	1200	1165,5	1220
Acetylaceton	585	520,5	575 (Mono-) 601,5 (Di-)
Methylacetylaceton	676	671	703,5

Frischer oder eine Spur von Na-Äthylat enthaltender Acetessigester befindet sich also nahezu vollständig in der Enolform, während mit dem Alter oder in Ggw. einer Spur Pyridin Ketonisierung erfolgt. Die Ggw. einer negativen Gruppe im Mol. begünstigt die Enolform, während die Ggw. einer positiven Gruppe die entgegengesetzte Wrkg. äußert. Das Acetylaceton muß nach einer gewissen Zeit aus einem Gemisch des Diäthylenglykols, $CH_3 \cdot COH : C : COH \cdot CH_3$, mit dem Ketonalkohol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : COH \cdot CH_3$, bestehen. In gewissen Fällen erlauben die obigen Werte eine annähernde Schätzung des Verhältnisses zwischen Enol- und Ketoform. — Der Einfluß eines Hexamethylenringes äußert sich in einer Abnahme der mol. Empfindlichkeit um $31 \cdot 10^{-7}$. Die Eigenschaften des einfach gebundenen O in diesen Verbb. sind die gleichen wie in den acyclischen Verbb. Es ergibt sich hieraus die Richtigkeit der BRÜHL-WALLACHschen *Cineolformel*: ber. $1218 \cdot 10^{-7}$, gef. $1211 \cdot 10^{-7}$.

Die Schwefelverbb. schließen sich den Sauerstoffverbb. wegen des Diamagnetismus des S nicht an. In den Verbb. behält der S wie die übrigen diamagnetischen Elemente seine atomistische Empfindlichkeit $-156 \cdot 10^{-7}$ bei. *Methylsulfit*: gefunden $468 \cdot 10^{-7}$, ber. $464 \cdot 10^{-7}$, *Äthylsulfid*: gefunden $707 \cdot 10^{-7}$, ber. $711 \cdot 10^{-7}$, *Propylsulfid*: gefunden $956 \cdot 10^{-7}$, ber. $958 \cdot 10^{-7}$. Immerhin findet sich die Analogie der chemischen Eigenschaften des O und S in gewissen Verbb., z. B. in der *Thioessigsäure*, auch in magnetischer Beziehung wieder. Wie der einfach gebundene O in der Essig-

säure den doppelt gebundenen O diamagnetisch macht, so tut dies auch, wenn auch in geringerem Maße, der einfach gebundene S in der Thioessigsäure. Als atomistische Empfindlichkeit des doppelt gebundenen O ergibt sich bei der Thioessigsäure der Wert $-15 \cdot 10^{-7}$, während er in der Essigsäure $-35 \cdot 10^{-7}$ beträgt.

Der Stickstoff ist ein diamagnetisches Element, dessen Eigenschaften durch die Struktur des ihm benachbarten Moleküls schwach beeinflußt werden. Man kann die *Amine* u. *Nitrile* in 2 Klassen einteilen, nämlich in die aliphatischen Amine mit dem Wert $N = -58 \cdot 10^{-7}$ einerseits und die aromatischen Amine u. Nitrile mit dem Wert $N = -48 \cdot 10^{-7}$ andererseits. Gefunden (I.), bezw. berechnet (II.) wurden folgende Werte:

	I.	II.		I.	II.
Methylamin	281	273	*Cyan*	225	221
Diäthylamin	635	643,5	*Propylcyanid*	514	511,5
Isobutylamin	642	643,5	*Anilin*	651	651,5
Diisobutylamin . . .	1141	1137,5	*Methylanilin*	775	775
Triisobutylamin . . .	1633	1631,5	*o-Toluidin*	782	775
Isoamylamin	770	767	*Dimethylanilin* . . .	897	898,5
Diisoamylamin . . .	1386	1384,5	*Äthylanilin*	895	898,5
Triisoamylamin . . .	2001	2002	*Methylbenzylanilin* . .	1379	1380
Propylendiamin . . .	605	608.5	*Phenylhydrazin* . . .	737	740
Diäthylcyclohexylamin .	1297	1292,5	*Anisidin*	839	837,5

Ist der N ein Bestandteil eines geschlossenen Kohlenstoff-Stickstoffringes, so besitzt er die Empfindlichkeit der aromatischen Amine; die Struktur der Kette äußert einen solchen Einfluß, als ob der N hier einer CH_2-Gruppe äquivalent wäre. Für *Piperidin* berechnet sich z. B. der Wert $-665 \cdot 10^{-7}$, während ein solcher von $-669 \cdot 10^{-7}$ gefunden wird. Bei *Chinolin* beträgt der gefundene Wert $-890 \cdot 10^{-7}$, der berechnete $-887{,}5 \cdot 10^{-7}$. Beim *Pyridin* erhält man dagegen den Wert $-513 \cdot 10^{-7}$ durch Addition der atomistischen Empfindlichkeiten mit $N = -48{,}10^{-7}$, aber ohne Berücksichtigung des Einflusses des Benzolkernes mit $-15 \cdot 10^{-7}$.

Einige Halogen- u. Cyanderivate folgen dem Gesetz der Additivität nicht, und zwar besitzen von den Halogenderivaten diejenigen eine geringere magnetische Empfindlichkeit, als sich nach der Berechnung ergeben würde, bei welchen ein Halogenatom mit einem H-Atom leicht unter B. einer Äthylenbindung als Halogenwasserstoff austreten kann. Bei den Monochlorderivaten beträgt das Minus $32 \cdot 10^{-7}$, bei den Monobrom- und Monojodderivaten $42{,}5 \cdot 10^{-7}$. Gefunden (I.), bezw. berechnet (II.) wurden folgende Werte:

	I.	II.		I.	II.
Propylchlorid	581	610,5	*Propylbromid*	675	720
Isoamylchlorid . . .	822	857,5	*Isopropylbromid* . . .	678	720
Octylchlorid	1197	1228	*Isoamylbromid* . . .	925	967
Äthylbromid	555	596,5	*Äthyljodid*	700	742,5

Sind 2 Halogenatome an zwei v. C-Atome gebunden, so beträgt das Minus bei den Dichlorderivaten $45 \cdot 10^{-7}$, bei den Dibromderivaten $60 \cdot 10^{-7}$.

	I.	II.		I.	II.
Äthylenchlorid	621	666	*Amylenbromid*	1194	1256
Amylenchlorid	991	1036,5	*Octylenbromid*	1567	1626
Äthylenbromid	825	885,5			

Die regelmäßige Verminderung des Diamagnetismus entspricht ziemlich genau dem Eintritt einer Doppelbindung. Diese Erscheinung deutet auf eine starke An-

ziehung zwischen Halogen und H hin, die von einer Deformierung der Kohlenstoffkette nach Art der Doppelbindung begleitet ist. In Übereinstimmung mit dieser Anschauung wird bei dem *Monochlorhydrin*, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, der Einfluß der *beginnenden Doppelbindung* (s. nebenstehend) durch das Anwachsen des Diamagnetismus des O teilweise aufgehoben. Die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Empfindlichkeit beträgt hier in der Tat nur ($708{,}5 \cdot 10^{-7}$ bis $695 \cdot 10^{-7}$) $13{,}5 \cdot 10^{-7}$. Das *α-Dichlorhydrin*, $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, liefert in Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden normale Werte (gefunden: $834 \cdot 10^{-7}$, berechnet: $837{,}5 \cdot 10^{-7}$), weil das H-Atom der CHOH-Gruppe die symm. wirkenden Kräfte der beiden Chloratome wechselseitig aufhebt.

$CH_2OH \cdot C(OH) \cdots CH_2$
H Cl

In den Fällen, wo zwei Halogenatome an dasselbe C-Atom gebunden sind, tritt eine noch beträchtlichere Abnahme des Diamagnetismus ein, weil außer der Anziehung des H-Atoms durch das Halogen auch eine gegenseitige Einw. der Halogenatome stattfindet, welche den Diamagnetismus ebenfalls erniedrigt. Die letztere Erscheinung, d. i. die Ggw. von zwei Chloratomen an ein und demselben C-Atom, bewirkt z. B. beim *Perchloräthylen*, $CCl_2 : CCl_2$, wenn man von der Einw. der Halogene der beiden CCl_2-Gruppen von Gruppe zu Gruppe absieht, eine Abnahme von $14{,}5 \cdot 10^{-7}$ (gefunden: $877 \cdot 10^{-7}$, berechnet: $906 \cdot 10^{-7}$). Bei den Dichlorderivaten der Aldehyde wirken beide oben erwähnten Erscheinungen nebeneinander. — *Äthylidenchlorid*: gefunden 598, berechnet 666, *Amylidenchlorid*: gefunden 973, berechnet 1036,5, *Önanthylidenchlorid*: gefunden 1214, berechnet 1283,5. Hier ist also im Mittel eine Abnahme von $67 \cdot 10^{-7}$ ($15 + 52$) vorhanden. — Ist die $CHCl_2$-Gruppe an einen Benzolkern gebunden, so fällt die Abnahme des Diamagnetismus geringer aus; sie beträgt beim *Benzalchlorid* z. B. nur $42{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Bei gewissen Nitrilen, die in der Nachbarschaft der CN-Gruppe ein negatives Radikal besitzen, fällt der Diamagnetismus bedeutend größer aus, als nach der Berechnung zu erwarten ist. — *Phenylcyanid*: gefunden 699, berechnet 653, *Benzylcyanid*: gefunden 824, berechnet 776,5, *Cyanessigester*: gefunden 701, berechnet 657. Der Überschuß beträgt also im Mittel $45 \cdot 10^{-7}$, ein Wert, der sich auch bei den *Mineralsäuren* wiederfindet. Für *Dimethylsulfat* fand Vf. den Wert $648 \cdot 10^{-7}$, für *Amylnitrat* den Wert $796 \cdot 10^{-7}$, woraus sich die Teilwerte $340 \cdot 10^{-7}$ für SO_4 und $148 \cdot 10^{-7}$ für NO_3 ergeben. Nimmt man an, daß der H in den SS. seine atomistische Empfindlichkeit $-30{,}5 \cdot 10^{-7}$ behalten hat, so berechnen sich für *Schwefelsäure* und *Salpetersäure* die Werte $401 \cdot 10^{-7}$, bezw. $178{,}5 \cdot 10^{-7}$, die von den gefundenen $446 \cdot 10^{-7}$, bezw. $220 \cdot 10^{-7}$ um $45 \cdot 10^{-7}$ und $41{,}5 \cdot 10^{-7}$ abweichen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 17—23. 5/1. 45—51. 20/1. Lille. Fak. d. Wissensch.)

DÜSTERBEHN.

C. Pascal, *Magnetochemische Untersuchungen.* 1. Mitteilung. (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] **16**. 531; C. **1909**. I. 1738. 1962.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1909**. I. 333. 1076; II. 1297. 1786; **1910**. I. 246 und vorsteh. Ref.) Nachzutragen ist folgendes. Die spezifische magnetische Empfindlichkeit des *Phosphors* ermittelte Vf. zu $-8{,}84 \cdot 10^{-7}$, die atomistische zu $-274 \cdot 10^{-7}$. — *Arsen* erwies sich als diamagnetisch; seine spezifische Empfindlichkeit betrug $-0{,}83 \cdot 10^{-7}$, doch ist es möglich, daß das As sich in einem besonderen allotropen Zustande befand oder noch Spuren eines ferromagnetischen Elementes enthalten hat. — Eine einfache Beziehung zwischen der magnetischen Empfindlichkeit eines diamagnetischen Elementes und seinem At.-Gew. scheint nicht zu bestehen, möglicherweise aber ein periodisches Gesetz. Ordnet man aber die diamagnetischen Elemente, insbesondere die Metalloide, in die natürlichen Familien von gleicher Valenz, so beobachtet man, daß die atomistische Empfindlichkeit regelmäßig mit dem At.-Gew. wächst:

1. Familie		2. Familie		3. Familie	
Cl	209,5	S	156	P	274
Br	319,2	Se	240	Sb	775
J	465	Te	389	Bi	1896

Die Beziehung, welche in jeder Familie zwischen der atomistischen Empfindlichkeit χ_a und dem At.-Gew. a besteht, läßt sich durch die Formel:

$$\chi_a = -10^{-7} e^{\alpha + \beta a}$$

ausdrücken, in der α u. β von der Valenz abhängen, und β außerdem mit dieser regelmäßig steigt. Nimmt man für α und β die Werte:

	1. Familie	2. Familie	3. Familie
α	2,195	2,058	2,280 6
β	0,003 80	0,004 18	0,005 05

an, so kann man die atomistische Empfindlichkeit relativ genau berechnen. Dieses Gesetz, welches entfernt an dasjenige von DULONG-PETIT erinnert, ist nicht wie dieses auf einen bestimmten physikalischen Zustand beschränkt und scheint auch bei den diamagnetischen Metallen, nicht aber bei Lsgg. von Metalloiden, insbesondere von Jod, zu gelten. Die ersten Glieder einer jeden Familie sind in der Regel weniger stark diamagnetisch, als die obige Formel verlangt; O ist bekanntlich stark paramagnetisch, annähernd $+15000 \cdot 10^{-7}$.

Untersuchung der verflüssigten Gase. Eine auffallende Analogie besteht ferner zwischen der l. c. aufgestellten Formel I. und der von NEUMANN für die spezifische Wärme eines zusammengesetzten Gases bei konstantem Druck als Funktion der Anzahl Atome n des Mol. aufgestellten Formel II.:

$$\text{I.} \quad \chi_m = -23{,}3\,(5 + n) \cdot 10^{-7}$$
$$\text{II.} \quad c = 34\,(5 + n) \cdot 10^{-3}.$$

Der Naphthalinring bewirkt eine Zunahme der molekularen Empfindlichkeit um $-63{,}5 \cdot 10^{-7}$, der Indenkern eine solche um $-77 \cdot 10^{-7}$. Ermittelt (I.), bezw. berechnet (II.) wurden noch folgende Werte als molekulare Empfindlichkeit (mit dem Faktor -10^{-7}):

	I.	II.		I.	II.
Önanthaldehyd	849	846,5	*Methylenchlorid*	486	542,5
Buttersäure	580	577	*Methylenbromid*	686	762
Isobuttersäure	592	590,5	*Methylenjodid*	975	1053,5
Octylalkohol	1092	1097	*Chloroform*	607	721,5
Cyclohexanol	758	758	*Bromoform*	833	1050,5
Methylchlorid	333	363,5	*Tetrachlorkohlenstoff*	684	900,5
Methyljodid	596	619			

Der aus dem Ricinusöl gewonnene Octylalkohol liefert einen Wert, der besser auf die normale Formel $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$, als auf die Formel $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$ paßt. — Der *Isoamyläther*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, zeigt, obgleich er 2 tertiäre C-Atome in γ-Stellung zum O enthält, einen diese beiden C-Atome unberücksichtigt lassenden Wert von $-1340 \cdot 10^{-7}$. Vielleicht neutralisieren sich die Einflüsse der beiden symm. tertiären C-Atome gegenseitig.

Der Unterschied in den magnetischen Eigenschaften des O und S kommt noch beim *Thiophen* und *Furfurol* zum Ausdruck. Die molekulare Empfindlichkeit des Thiophens beträgt $-599 \cdot 10^{-7}$, wobei der Thiophenring mit $-71 \cdot 10^{-7}$ beteiligt ist,

während das Furfurol eine Empfindlichkeit von $-509 \cdot 10^{-7}$ besitzt. — Aus den spezifischen Empfindlichkeiten des *Wasserstoffs*, $-30{,}5 \cdot 10^{-7}$, und des *Stickstoffs*, $-4{,}14 \cdot 10^{-7}$, berechnen sich die wahren Empfindlichkeiten der beiden Gase unter normalen Druck- u. Temperaturverhältnissen zu $-2{,}73 \cdot 10^{-10}$, bezw. $-5{,}20 \cdot 10^{-10}$. — Besteht bereits eine Doppelbindung zwischen 2 C-Atomen, welche beide ein Halogen tragen, so wird die Neigung zur B. einer Doppelbindung unter Austritt von Halogenwasserstoff eine weit schwächere strukturelle Störung hervorrufen, wie bei den gesättigten dihalogensubstituierten Derivaten. So differiert die molekulare Empfindlichkeit des *Dichloracetylens*, CHCl : CHCl, von $-526 \cdot 10^{-7}$ nur um $-22 \cdot 10^{-7}$ von dem berechneten Wert $-548 \cdot 10^{-7}$. — Der Einfluß der Struktur auf die Sauerstoffgruppe in den gesättigten u. ungesättigten Verbb. läßt sich durch die folgenden Werte zum Ausdruck bringen:

Stellung	Tertiäres C-Atom	Quaternäres C-Atom
$\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$	$-13{,}5 \cdot 10^{-7}$	$-16 \cdot 10^{-7}$
β	$-5 \cdot 10^{-7}$	$-5 \cdot 10^{-7}$
ζ, η	$-8 \cdot 10^{-7}$	$-10 \cdot 10^{-7}$
ϑ, ι etc.	0	0

(Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 5—70. Jan. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

H. Fournier, *Katalytische Hydrierung der ungesättigten organischen Verbinbindungen.* Die Hydrierung wird mit Hilfe von Platinschwarz bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt, indem man das nach den Angaben von LOEW dargestellte Platinschwarz in einer mit einem H-Gasometer in Verb. stehenden Flasche mit der äth. Lsg. der betreffenden Verb. so lange schüttelt, bis kein H mehr absorbiert wird. Ist das Pt nach einiger Zeit inaktiv geworden, so wird es einige Minuten auf 200 bis 220° erhitzt. 60 g *Crotonaldehyd* lieferten bei dieser Behandlung 32 g *n. Butylaldehyd* und 13 g *n. Butylalkohol. Semicarbazon* des Butylaldehyds, $C_5H_{11}ON_3$, Krystalle aus Bzl., F. 106°. *Buttersäureanilid*, Krystalle aus Bzl., F. 97°. *Phenylurethan* des Butylalkohols, Krystalle aus PAe., F. 61°. — *Safrol*, $Kp._{16}$ 110—111°, und *Isosafrol*, $Kp._{16}$ 125—126°, lieferten *Dihydrosafrol*, $Kp._{14}$ 105°. — Aus *Eugenol*, $Kp._{15}$ 127°, und *Isoeugenol*, $Kp._{16}$ 141°, erhielt Vf. *Dihydroeugenol* (*Propylguajacol*), $Kp._{15}$ 124°, Kp. 246—248°; *Benzoat*, Krystalle aus A., F. 73°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 23—27. 5/1.) DÜSTERBEHN.

E. Lippmann, *Bemerkung zu der Abhandlung von Nicolaus Prileschajew: „Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde“* (S. 418). Vf. erhebt Prioritätsansprüche (vgl. Monatshefte f. Chemie **5**. 559—66; C. **85**. 39). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 464. 12/2. [14/1.].) ALEFELD.

Arthur Michael, *Über die Beziehung zwischen Struktur der Fettalkohole und Geschwindigkeit der Esterifikation.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3157; C. **1909**. II. 1415; B. MENSCHUTKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4020; C. **1909**. II. 2134.) In keiner in nichtrussischer Sprache veröffentlichten Abhandlung von N. MENSCHUTKIN findet sich eine Stütze für die Behauptung, daß er die von ihm bei der Esterifizierung von Alkoholen gefundenen Gesetzmäßigkeiten später für unrichtig hielt. Übrigens ist auch der Satz: „Je verzweigter die Kette ist, und je näher die Seitenkette an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifikationsgeschwindigkeit“ nicht mehr haltbar, da die tertiären Butyl- und Amylalkohole größere Geschwindigkeitskonstanten besitzen als die sekundären, trotzdem in ersteren die Ketten verzweigter sind u. dem Hydroxyl näher stehen. — Die von MENSCHUTKIN angewandte Rk. mit Essigsäureanhydrid bei 100° u. in Ggw. eines Lösungsmittels

ist zu kompliziert, als daß sie die richtigen Beziehungen zwischen Struktur der Alkohole und Geschwindigkeit der Esterifikation liefern könnte. Bei 100° erfolgt bereits eine beträchtliche Veresterung der entstehenden Essigsäure. Auch hat MENSCHUTKIN nicht bewiesen, daß der Einfluß des als Verdünnungsmittel angewandten Benzols auf die Geschwindigkeit bei allen untersuchten Alkoholen der gleiche ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 464—66. 12/2. [2/2.].) HÖHN.

A. Doroszewski und **M. Roshdestwenski**, *Über die Dichten alkoholischer Lösungen. II. Gemische des Propylalkohols mit Wasser.* (Vgl. S. 154.) Die bis jetzt vorliegenden Messungen der *DD. der Gemische des Propylalkohols mit Wasser*, die von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 881) und PAGLIANI (N. Cimento [3] **12**. 229; Atti Torino **20**. 54) ausgeführt wurden, genügen keinesfalls zur Aufstellung einer Tabelle dieser Werte. Vff. hatten deshalb jene Größen vom neuen für eine größere Zahl der betreffenden Gemische bestimmt, wobei sie zu diesen Beststt. einen möglichst reinen Propylalkohol verschiedener Herkunft angewandt haben. Sie fanden für ganz wasserfreien Propylalkohol $D.^{15}_{15}$ 0,808 04, welcher Wert nach der einzig richtigen DE HEENschen Ausdehnungsgleichung des Propylalkohols: $v_t = v_{15}[1 + 0{,}0_3967(15 - t^0) + 0{,}0_5219(15 - t^0)^2]$ auf 0° umgerechnet $D.^0_0$ 0,818 94 ergab. Diese Zahl stimmt ganz gut mit den von RAMSAY (0,8194),

Gew.-% Alkohol	$D.^{15}_{15}$		Gew.-% Alkohol	$D.^{15}_{15}$		Gew.-% Alkohol	$D.^{15}_{15}$	
0	1,000 00	168	34	0,945 96	202	68	0,876 39	203
1	0,998 32	165	35	0,943 94	203	69	0,874 36	202
2	0,996 67	150	36	0,941 91	203	70	0,872 34	202
3	0,995 17	147	37	0,939 88	204	71	0,870 32	202
4	0,993 70	142	38	0,937 84	205	72	0,868 30	202
5	0,992 28	137	39	0,935 79	207	73	0,866 28	202
6	0,990 91	131	40	0,933 72	208	74	0,864 26	203
7	0,989 60	126	41	0,931 64	207	75	0,862 23	204
8	0,988 34	122	42	0,929 57	207	76	0,860 19	205
9	0,987 12	119	43	0,927 50	206	77	0,858 14	205
10	0,985 93	117	44	0,925 44	206	78	0,856 09	204
11	0,984 76	117	45	0,923 38	205	79	0,854 05	205
12	0,983 59	117	46	0,921 33	205	80	0,852 00	205
13	0,982 42	119	47	0,919 28	205	81	0,849 95	205
14	0,981 23	123	48	0,917 23	205	82	0,847 90	205
15	0,980 00	127	49	0,915 18	204	83	0,845 85	205
16	0,978 73	135	50	0,913 14	206	84	0,843 80	205
17	0,977 38	144	51	0,911 08	205	85	0,841 75	206
18	0,975 94	151	52	0,909 03	205	86	0,839 69	208
19	0,974 43	157	53	0,906 98	205	87	0,837 61	210
20	0,972 86	166	54	0,904 93	205	88	0,835 51	212
21	0,971 20	172	55	0,902 88	206	89	0,833 39	215
22	0,969 48	179	56	0,900 82	205	90	0,831 24	216
23	0,967 69	185	57	0,898 77	205	91	0,829 08	218
24	0,965 84	190	58	0,896 72	205	92	0,826 90	219
25	0,963 94	197	59	0,894 67	205	63	0,824 71	220
26	0,961 97	197	60	0,892 62	204	94	0,822 51	220
27	0,960 00	199	61	0,890 58	203	95	0,820 31	230
28	0,958 01	200	62	0,888 55	202	96	0,818 01	240
29	0,956 01	200	63	0,886 53	203	97	0,815 61	250
30	0,954 01	200	64	0,884 50	203	98	0,813 11	258
31	0,952 01	201	65	0,882 47	203	99	0,810 53	249
32	0,950 00	202	66	0,880 44	203	100	0,808 04	
33	0,947 98	202	67	0,878 41	202			

PAGLIANI (0,8190) und YOUNG-FORTEY (0,81939) direkt ermittelten $D.^{0}_{0}$-Werten überein. Die aus Vff. Messungen durch Interpolation berechneten $D.^{15}_{15}$-Werte (in Luft) der Propylalkohol-W.-Gemische gibt die auf S. 812 stehende Tabelle wieder. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1428—37. 23/12. 1909. Moskau. Lab. d. Finanzministeriums.) v. ZAWIDZKI.

W. Kurbatow und **G. Elisseew**, *Zur Frage nach den assoziierten Flüssigkeiten.* (Vgl. C. **1909**. I. 636.) Vff. hatten nach der RAMSAY-SHIELDschen Methode (Ztschr. f. physik. Ch. **12**. 433; C. **93**. II. 708. 1043) die sog. RAMSAYsche Konstante: $k = \frac{d(\gamma M v^{2/3})}{d t}$ für *Essigsäureanhydrid* und *Äthylmalonester* bestimmt u. fanden für dieselbe folgende Werte: für Essigsäureanhydrid $k = 2{,}12$, also identisch mit dem Durchschnittswerte 2,121 für nichtassoziierte Fll. und für Äthylmalonester $k = 2{,}34$. (Journ Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1422—25. 23/12. 1909. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

G. Elisseew und **W. Kurbatow**, *Über Assoziation des Glycerins* (vgl. vorst. Ref.). Vff. hatten nach dem RAMSAY-SHIELDsches Verf. die Konstante k für *Glycerin* bestimmt u. finden, daß sich die Zahlenwerte derselben mit der Temp. analog den entsprechenden k-Werten für Äthylenglykol ändern, indem sie in dem Temperaturintervall von 35—123° von 0,63 auf 1,23 ansteigen. Hieraus schließen sie, daß Glycerin in demselben Grade wie Äthylenglykol assoziiert sein muß. Demnach müßten auch die Molekeln der *Kohlenhydrate* assoziiert sein, was mit den Ergebnissen kryoskopischer Messungen nicht übereinstimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1426—27. 23/12. 1909. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

S. Gabriel, *Über ζ-Aminoketone.* II. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4050; C. **1909**. II. 1924.) Das Verhalten des früher beschriebenen ζ-Aminohexylmethylketons, $NH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot CH_3$, bei der Reduktion wird untersucht. — *Benzolsulfonylverb. des ζ-Aminohexylmethylketons*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Base, Benzolsulfochlorid und Alkali. Nadeln und Blättchen aus A., F. 77—78°. — Reduziert man die Base in absol. alkoh. Lsg. mit Na und destilliert mit Wasserdampf, so erhält man neben einer mit Wasserdampf leicht flüchtigen Base (s. u.) das mit Wasserdampf sehr langsam flüchtige *η-Oxyoctylamin*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$. — $C_8H_{19}ON \cdot HCl$. Nadeln aus Aceton + A., schm. oberhalb 80°. — $(C_8H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Blättchen oder Nadeln, schm. gegen 201° unter Schäumen. — Beim Erhitzen des salzsauren Oxyoctylamins mit rauchender HCl im Rohr auf 100° entsteht das *η-Chloroctylamin*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$; dickes Öl, destilliert im Vakuum unzers.; flüchtig mit Wasserdampf. — $(C_8H_{18}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$. Blättchen, färbt sich bei ca. 206° dunkel, schäumt bei ca. 210° auf. — Pikrat, $C_8H_{18}NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen, sintert gegen 93°, schm. bei 95—97°. — Die mit Wasserdampf leicht flüchtige Base (s. o.), die nur in sehr geringer Menge entsteht, ist höchstwahrscheinlich als eine *Verb.* $C_8H_{17}N$ aufzufassen, die sich von dem Oxyoctylamin durch den Mindergehalt eines Mol. W. unterscheidet. Ihr salzsaures Salz wird durch Eindampfen des entsprechenden, mit HCl neutralisierten Destillats, und aus dem Salz durch KOH sie selbst erhalten. Leicht bewegliches Öl von coniceinartigem Geruch, wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 100° nicht verändert. — $C_8H_{17}N \cdot HCl$. Salpeterähnliche Nadeln aus Aceton, schm. gegen 148 bis 149° zu einer trüben Fl., die bei 156—157° klar wird. — $PtCl_4$-Salz. Orangerote, wetzsteinförmige oder sechsseitige Blättchen oder quadratische Tafeln, schm. bei 153—155° zu einer trüben Fl., sll. in W. — $AuCl_3$-Salz. Goldgelbe Nadeln und Prismen aus 50%ig. Essigsäure, F. 67—68°. — Pikrat. F. 152—153°. — *Benzol-*

sulfonylderivat, $C_6H_{16}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Würfelähnliche Krystalle aus A., F. 114—115°. — Die Base $C_8H_{17}N$ ist als das *2-Methylheptamethylenimin*, $\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \quad NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$, aufzufassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 356—62. 12/2. Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

George Senter, *Studien über hydrolytische Zersetzung und Neutralsalzwirkung.* Die früher (Journ. Chem. Soc. London **91**. 460; C. **1907**. I. 1784) gefundenen Resultate über den Verlauf der Hydrolyse der *Chloressigsäure* und ihres Na-Salzes durch W. und NaOH haben sich als zutreffend erwiesen. Da die monomolekulare Rk. zwischen Chloressigsäure und W. innerhalb weiter Grenzen der Konzentration der S. proportional ist und durch HCl nur wenig beeinflußt wird, muß die zur Messung kommende Geschwindigkeit der Rk. zwischen nichtionisiertem W. u. nichtionisierter Säure zugehören. Bei der Hydrolyse des Chloracetats durch W. wirkt wahrscheinlich ebenfalls das undissoziierte W.; auf der Seite des Salzes treten aber sowohl das Anion wie das nichtionisierte Salz in Rk., denn die in verd. Lsgg. streng monomolekulare Rk. zeigt mit zunehmender Konzentration eine starke Beschleunigung, während neutrale Na-Salze die Geschwindigkeit etwas hemmen. Die Konstante der in verd. Lsgg. dimolekularen Rk. zwischen Chloracetat und NaOH wächst mit der eine bestimmte Grenze überschreitenden Konzentration; Neutralsalze beschleunigen die Rk. Wenn nun, was eine begründete Annahme ist, diese Hydrolyse durch OH'-Ionen bewirkt wird, so muß doch hervorgehoben werden, daß die OH', ganz im Gegensatz zu ihrer Wrkg. bei der Esterhydrolyse, nicht viel aktiver sind als W. *Bromessigsäure* verhält sich sehr ähnlich. Vergleichende Verss. mit *Glycerinchlorhydrin* ergaben, daß die durch HCl nur wenig verzögerte Hydrolyse durch W. sehr viel träger verläuft als die der Halogenessigsäuren, während die Rk. mit NaOH außerordentlich schnell verläuft, ohne daß Neutralsalze einen praktischen Einfluß ausüben. Die Tatsache, daß Neutralsalze die Esterhydrolyse und die Hydrolyse der Halogenessigsäuren und des Glycerinchlorhydrins ganz verschieden beeinflussen, läßt erkennen, daß der Begriff *Neutralsalzwirkung* keinesfalls gleichartige Erscheinungen umfaßt; man kann vielleicht als Erklärungsgrund hierfür annehmen, daß die Salze die Konzentrationen derjenigen Zwischenprodd., die die Geschwindigkeit der besonderen Rk. bestimmen, modifizieren. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß bei den beschriebenen Rkk. Na-Salze nur dann wirksam sind, u. zwar meistens unabhängig von der Natur ihrer S., wenn im Reaktionsgemisch selbst schon Na-Ionen vorhanden sind. Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 511—18. [Sept. 1908.] London. St. Marys Hospital.) FRANZ.

George Senter, *Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen.* Teil III. *Reaktion der Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure und ihrer Salze mit Wasser und mit Alkali.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. **24**. 89; C. **1908**. II. 1414 und vorsteh. Referat.) In Fortsetzung der früheren Verss. wurden die Unterss. auf *α-Brompropionsäure* und *α-Brombuttersäure* ausgedehnt, um den Einfluß der Substitution auf die Reaktionsfähigkeit des Halogens zu bestimmen, wobei gefunden wurde, daß die *Geschwindigkeit der hydrolytischen Zers.* durch W. von der *Bromessigsäure* zur Brombuttersäure etwas zunimmt. Mit fortschreitender Rk. nimmt aber die Geschwindigkeitskonstante der Bromessigsäure nur langsam, die der höheren Homologen ziemlich schnell ab, was durch den mit steigendem Mol.-Gew. der SS. innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen größer werdenden Einfluß des entstehenden HBr bedingt ist. Neutrale Salze beeinflussen diese Hydrolysen nur sehr wenig. Bromessigsaures u. brompropionsaures Na geben bei der Hydrolyse durch W. ziemlich gut stimmende Konstanten für Rkk. erster Ord-

nung; die Konstante des brombuttersauren Na vermindert sich beträchtlich mit der Zeit. In verdünnteren Lsgg. verlaufen die Rkk. etwas schneller; sie werden durch $NaNO_3$ nur wenig, durch NaBr wesentlich verzögert. In Ggw. von NaOH verliert bromessigsaures Na sein Br sehr viel schneller als die beiden anderen Salze, deren Hydrolyse kaum viel schneller als mit W. allein verläuft; hier handelt es sich offenbar um den gleichzeitigen Einfluß von W. und Alkali, weshalb auch die Resultate über die Wirkung von Neutralsalzen nicht ohne weiteres gedeutet werden können. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte für k sind die unter der Voraussetzung, daß typisch gleiche Rkk. denselben Temperaturkoeffizienten (l. c.) haben, auf 52,4° korr. Anfangsgeschwindigkeiten in $^1/_{10}$-n. Lsgg.:

$CH_2Br \cdot CO_2H + H_2O$	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H + H_2O$	$C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H + H_2O$
$k = 0{,}000\,085$	0,000 17	0,000 22
$CH_2Br \cdot CO_2Na + H_2O$	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2Na + H_2O$	$C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2Na + H_2O$
$k = 0{,}000\,10$	0,001 4	0,002 6
$CH_2Br \cdot CO_2Na + NaOH$	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2Na + NaOH$	$C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2Na + NaOH$
$k = 0{,}006\,5$	0,000 9	0,000 7
$CH_2Br \cdot CO_2H + AgNO_3$	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H + AgNO_3$	$C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H + AgNO_3$
$k = 0{,}006\,4$	0,48	1,44

Die Rkk. der ersten Art dürften hauptsächlich zwischen nichtionisiertem W. und nichtionisierter S. stattfinden; da aber bis zu einer gewissen Konzentration HBr verzögernd wirkt, werden auch Anionen der S. mit nichtionisiertem Wasser reagieren. Bezeichnet man die Geschwindigkeit der B. des HBr mit $d[HBr]/dt$, so wird in der Gleichung:

$$d[HBr]/dt = k_1[CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2'][H_2O] + k_2[CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H][H_2O]$$

der erste Summand der rechten Seite mit zunehmender HBr-Konzentration schließlich verschwindend klein gegen den zweiten; bei der Bromessigsäure ist er von vornherein zu vernachlässigen. Bei der Rk. zwischen den Salzen und W. reagiert, wenigstens in den verd. Lsgg., das Anion mit nichtionisiertem W., und zwar mit Rücksicht auf die mit dem Mol.-Gew. der S. zunehmende Geschwindigkeit wohl in der Weise, daß das Br zusammen mit dem negativen Elektron:

$$R \cdot CHBr \cdot CO_2' \longrightarrow R \cdot CH \cdot CO_2 + Br'$$

abgespalten wird, worauf der Rest sofort W. addiert. Natriumbromacetat und NaOH reagieren nach der Gleichung:

$$CH_2Br \cdot CO_2' + OH' = CH_2(OH) \cdot CO_2' + Br';$$

die im Verhältnis zur Esterhydrolyse sehr geringe Geschwindigkeit dieser Rk. ist damit erklärt, daß diese zwischen zwei negativ geladenen, also sich abstoßenden Ionen stattfindet. Bei den Salzen der beiden höheren SS. kann die Hydrolyse des Anions durch W. neben der durch OH' nicht vernachlässigt werden. Die zum Vergleich angeführten Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den Bromfettsäuren und $AgNO_3$ sind von ganz anderer Größenordnung. WALDENS Theorie, daß SS. wie Bromopionsäure in wss. Lsgg. Halogenionen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1848; C. **99**. II. 163) bilden, wird durch diese Verss. nicht bestätigt. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1827—42. November 1909. St. Marys Hospital. Medical School. W. Chemical Department.) FRANZ.

H. Gouthière, *Die technische Fabrikation der Gärungsmilchsäure.* Beschreibung des Verf. zur Herst. von Gärungsmilchsäure aus Zucker mittels eines Fermentes

der Sauerkrautbrühe. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 576—81. Dezember 1909.) FRANZ.

W. Vieweg, *Über den Stand der Cellulosechemie.* Zusammenfassender Bericht. (Chem. Ind. **32**. 770—73. 1/12. 811—14. 15/12. 1909.) HÖHN.

Edward de Barry Barnett, *Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Thioharnstoffe.* (Vgl. STORCH, Monatshefte f. Chemie **11**. 452; C. **91**. I. 355.) Der Vf. prüfte, ob sich Thioharnstoff bei der Oxydation in neutraler oder alkal. Lsg. wie ein symm. Diamid verhält. Mit 15 g feingepulvertem *Thioharnstoff* in 230 ccm 6%ig. H_2O_2 entstand unter Eiskühlung nach 1 Stde. *Aminoiminomethansulfinsäure*, $CH_4O_2N_2S = NH:C(NH_2)\cdot SO_2H$; farblose Nadeln (aus A.); F. 144° unter Zers.; ll. in k. W. mit schwach saurer Rk., unl. in organischen Lösungsmitteln; zers. sich langsam bei 100°, rasch bei 110° unter Entw. von SO_2; wird durch h. W. rasch zers. unter wahrscheinlicher B. von Formamidin; reduziert augenblicklich Permangansäure unter Aufnahme von 1 Atom O; gibt mit überschüssigem $KMnO_4$ *Cyanwasserstoff.* — 10 g feingepulverter *Allylthioharnstoff* gibt in 110 ccm 6%ig. H_2O_2 bei 0° nach 1 Stde. die *Verb.* $C_4H_8O_2N_2S\cdot H_2O = C_3H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot SO_2H$ oder $C_3H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot SO_2H$; Krystalle (aus h. A.); schm. unter Zers. bei 165—170°, neigt stark zur B. eines viscosen Öles. — Phenylthioharnstoff lieferte mit H_2O_2 nur ein viscoses Öl, Thiobenzamid und Thioacetamid ein Gemisch des Amids mit unverändertem Thioamid. Harnstoff bildet keine ähnliche Verb. — Die Leichtigkeit der Oxydation der Thioharnstoffe scheint von der Anzahl der Substituenten abzuhängen. Mit Thioharnstoff selbst ist die Rk. heftig, mit Allyl- und Phenylthioharnstoff viel weniger; auf Thiocarbanilid wirkt H_2O_2 nicht ein, wahrscheinlich wegen der Unmöglichkeit der B. einer Pseudoform. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 63—65. Januar. Org. Chem. Lab. Univ. College London.) BLOCH.

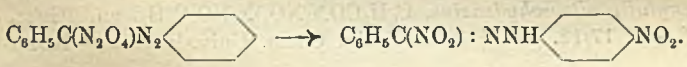
J. C. Earl, *Eine neue räumliche Darstellung des Benzolmoleküls.* Die sechs C-Atome des Benzols bilden die Ecken eines Oktaeders, an welchem drei Kanten fehlen; die Diagonalen stellen keine Bindungen dar. Durch leichte Dehnung wird das Modell in die LADENBURGsche Prismenform übergeführt. (Chem. News **100**. 305. 24/12. 1909.) HENLE.

Marie Przyluska, *Molekulargröße des Diphenylamins, Triphenylmethans und des Anilinchlorhydrates im flüssigen Zustande.* Die Resultate der umfangreichen Unters. sind die folgenden: 1. Es wurden die Messungen der Oberflächenspannungen der drei genannten Substanzen bei Tempp. zwischen 77 u. 335° wiederholt, u. es wurde so festgestellt, daß im Vakuum destilliertes und untersuchtes Diphenylamin sich bezüglich der Oberflächenspannung wie ein n. Körper verhält, während die bei gewöhnlichem Druck destillierte Substanz Anomalien zeigt, auch wenn man die Messung der Oberflächenspannung nachher im luftleeren Raum vornimmt. Diese Anomalien rühren wahrscheinlich von chemischen Veränderungen des Diphenylamins her. Die kritische Temp. des letzteren liegt bei etwa 566°.

2. Am Triphenylmethan wurde eine mit steigender Temperatur (von 108—335°) wachsende Polymerisation beobachtet. 3. Zwei mit dem Anilinsalz ausgeführte Messungen zeigten, daß das Salz eine Besonderheit darin besitzt, daß in der Nähe seines Kp. (243°), der mehr ein Zersetzungspunkt ist, die fl. Phase stabil u. selbst polymerisiert ist, während die Dampfphase in HCl-Gas und Anilin dissoziiert ist.

Bezüglich der Versuchsausführung, die im wesentlichen in der Anwendung der Methode der capillaren Steighöhe besteht, muß auf das Original verwiesen werden. Vgl. Journ. de Chim. physique **5**. 81; C. **1907**. I. 1478. (Journ. de Chim. physique **7**. 511—33. 15/11. 1909. [Dez. 1908.] Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

G. Ponzio, *Neue Untersuchungen über einen Isomeriefall.* (Vgl. Vf., Gaz. chim. ital. **38.** I. 509; **39.** I. 559. 661; C. **1908.** II. 405; **1909.** II. 594. 906 sowie Vf. u. Charrier, Gaz. chim. ital. **38.** I. 526. 648; **39.** I. 625; C. **1908.** II. 406. 778; **1909.** II. 905.) Die *gelbe Verb.* $C_{13}H_{10}O_4N_4$ (C. **1908.** II. 405) ist nach Dimroth und Hartmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 4012; C. **1909.** I. 77) als ein *O-Azoderivat* anzusehen. Dagegen spricht aber das verschiedene Verhalten der beiden Verbb. gegen äth. HCl. Diese spaltet das Phenyl-O-azotribenzoylmethan in Phenyldiazoniumchlorür und Tribenzoylmethan, die in äth. HCl l. gelbe Verb. geht dagegen, wie mit wasserfreiem Ä. allein, unter Rotfärbung in ihre beiden Isomeren, das *Benzoylphenylnitronitrosohydrazin*, $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$, und das *p-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_4NO_2$, F. 138° unter Zers., über. Die *rote Verb.* $C_{13}H_{10}O_4N_4$ gibt in rauchender HCl mit etwas A. beim Erhitzen mit Sn NH_3, *Benzoesäure* und *p-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2^{1,4}$, F. 145—147°. Mit Natriummethylat oder auch mit alkoh. KOH bildet die rote Verb. das bereits von Bamberger und Grob (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34.** 532; C. **1901.** I. 732) beschriebene *Di-p-dinitrotetraphenyltetrazolin*, $C_{26}H_{18}O_4N_6$, F. 312° (Bamberger u. Grob, F. 305°). Danach ist die rote Verb. entgegen der früheren Annahme (l. c.) nicht als *Phenylazophenyldinitromethan*, sondern als *p-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds* (s. o.) anzusehen, das ebenfalls von Bamberger und Grob (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34.** 2020; C. **1901.** II. 344) bereits beschrieben worden ist. Diese Umlagerung der gelben Verb. $C_{13}H_{10}O_4N_4$ in die rote besteht demnach in der Wanderung einer Nitrogruppe von einem aliphatischen Kohlenstoffatom in die p-Stellung des Benzolrings gemäß dem Schema:



Aus Analogiegründen sind auch das *Phenylazo-p-tolyldinitromethan*, F. 130 bis 135°, als *p-Nitrophenylhydrazon des p-Tolylnitroformaldehyds*, $CH_3C_6H_4C(NO_2):NNH\cdot C_6H_4NO_2$, u. das *Phenylazoanisyldinitromethan*, F. 141—148°, als das *p-Nitrophenylhydrazon des Anisylnitroformaldehyds*, $CH_3OC_6H_4C(NO_2):NNHC_6H_4NO_2$, zu formulieren. Auch das *o-Tolylazophenyldinitromethan*, F. 137°, ist als *o-Methyl-p-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(CH_3)NO_2$, anzusehen, da es auch mit Sn + HCl *Benzoesäure*, NH_3 und *2,5-Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)_2^{2,5}$, liefert und ferner aus Phenylmononitromethannatrium und dem m-Nitro-o-tolyldiazoniumsulfat nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH(:NOONa) + SO_4HN_2C_6H_3(CH_3)(NO_2) = NaHSO_4 + C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(CH_3)(NO_2)$$

synthetisiert wurde. Analog ist das *o-Chlorphenylazophenyldinitromethan*, F. 140°, als das *o-Chlor-p-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(Cl)NO_2$, das entsprechende *Bromprod.*, F. 140°, als das *o-Brom-p-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(Br)NO_2$, zu bezeichnen. Mit dieser neuen Auffassung steht auch im Einklang, daß, während die o-substituierten Diazoniumsalze mit feuchtem Ä. ihre roten Isomeren, d. h. die o-substituierten p-Nitrohydrazone liefern, unter denselben Bedingungen die p-substituierten Diazoniumsalze sich zers. unter B. von *Acylazoarylen*, wobei als Zwischenprodd. die isomeren *Acylarylnitronitrosohydrazine* nach dem Schema:

$$RC(N_2O_4)(N_2Ar) \longrightarrow RCON(NO_2)N(NO)Ar \longrightarrow RCON:NAr$$

entstehen. In diesem letzteren Falle, bei besetzter p-Stellung, bilden sich bei Einw. von k., absol. A. in ganz geringen Mengen auch rote Isomere, indem die Nitrogruppe z. B. in die o-Stellung trat. So z. B. ist das *p-Tolylazophenyldinitromethan*,

F. 153°, ebenfalls als *o-Nitro-p-methylphenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(NO_2)(CH_3)$, anzusehen, denn es gibt mit Sn + HCl *Benzoesäure*, NH_3 und *3,4-Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)_2^{3,4}$, und ist synthetisch aus Phenylmononitromethannatrium und m-Nitro-p-tolyldiazoniumsulfat nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH(:NOONa) + SO_4HN_2C_6H_3(NO_2)CH_3 = NaHSO_4 + C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(NO_2)CH_3$$

erhalten worden. Analog sind daher auch das *p-Chlor-*, bezw. *p-Bromphenylazophenyldinitromethan*, F. 161°, bezw. 161—162°, als *o-Nitro-p-chlor-*, bezw. *o-Nitro-p-bromphenylhydrazone des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(NO_2)Hal.$ (Hal. = Cl, bezw. Br) zu bezeichnen.

Alle diese Nitrohydrazone können auch, allerdings umständlicher, durch Einw. der Salze der Mononitrokohlenwasserstoffe auf die Salze der verschiedenen Diazoverbb. nach dem Schema:

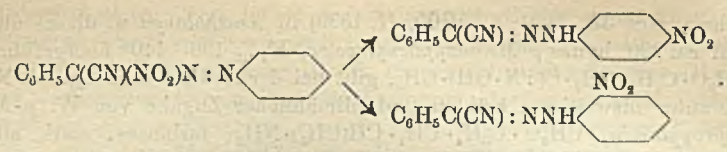
$$RCH:NOONa + ClN_2Ar = RC(NO_2):NNHAr + NaCl$$

erhalten werden. Weit einfacher ist aber die neue Methode, bei der das Phenyldiazonium-, bezw. das o-substituierte Diazoniumsalz eines primären Dinitrokohlenwasserstoffs in feuchtem Ä. gel. wird und sogleich das Nitrohydrazon des Arylnitroformaldehyds ergibt. Bei p-substituierten Diazoniumverbb. muß man mit A. behandeln, wobei man auch nur geringe Ausbeuten erhält.

Für die *weiße Verb.* $C_{13}H_{10}O_4N_4$ nimmt Vf., wie früher, die Formel eines *Benzoylphenylnitronitrosohydrazins*, $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$, an. (Gazz. chim. ital. **39**. II. 535—46. 17/12. [Juli.] 1909. Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio und **R. Giovetti**, *Über den Übergang der Nitrogruppe von einem aliphatischen Kohlenstoffatom in den Benzolkern.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Das Na-Salz des *Phenylcyanisonitromethans* (Na-Salz des *Phenylisonitroacetonitrils*), $C_6H_5C(CN):NOONa$, liefert mit Phenyldiazoniumacetat einen gelben Nd, der sich in das stabile *p-Nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds*, $C_6H_5C(CN):NNHC_6H_4NO_2$, umwandelt, indem die gelbe Verb., wohl das *Phenylazophenylcyannitromethan*, $C_6H_5C(CN)(NO_2)N:NC_6H_5$, spontan eine intramolekulare Umlagerung erleidet, d. h. die Nitrogruppe von dem aliphatischen Kohlenstoffatom in die p-Stellung im Benzolkern tritt. Da das Na-Salz des Phenylcyanisonitromethans nach WISLICENUS und ENDRES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1755; C. **1902**. II. 18) leicht zugänglich ist, bietet die neue Methode einen einfachen Weg zur Darst. der *Nitrohydrazone des Phenylcyanformaldehyds* dar.

Experimenteller Teil. Eine 5%ig., wss. Lsg. des Na-Salzes des Phenylcyanisonitromethans wurde langsam in eine gut gekühlte Lsg. von Phenyldiazoniumacetat tropfen gelassen und so durch Umlagerung das *p-Nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds*, $C_6H_5C(CN):NNHC_6H_4NO_2$, gelbe Blättchen, F. 208—209°, wl. in k. Chlf., w. Bzl., swl. in k. Bzl. und A., fast unl. in Ä., unl. in Lg., etwas l. in Alkalien, erhalten. Liefert mit Sn + HCl *Benzoesäure*, *Blausäure* u. *p-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2^{1,4}$, F. 139°. In den Mutterlaugen des p-Nitrophenylhydrazons fanden sich geringe Mengen des isomeren *o-Nitrophenylhydrazons*, $C_{10}H_{14}O_2N_4$, rote Nadeln (aus Aceton), F. 187°, unl. in Lg., swl. in Ä., wl. in w. A., ll. in w. Aceton und Bzl., l. in Alkalihydraten nach Zusatz von etwas A.; liefert mit Sn + HCl *HCN*, *Benzoesäure* und *o-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2^{1,2}$, F. 101—102°. Danach erleidet also das Phenylazophenylcyannitromethan spontan eine zweifache Umlagerung gemäß dem Schema:



o-Methyl-p-nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds, $C_6H_5C(CN):NNH\cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2)$. B. aus dem Na-Salz des Phenylcyanisonitromethans und o-Tolyldiazoniumacetat durch Umlagerung des zuerst entstehenden *o-Tolylazophenylcyannitromethans*. Gelbbraune Nadeln (aus Bzl.), F. 188°, wl. in w. A., ll. in w. Aceton und Chlf., swl. in Ä., unl. in Lg., l. in Alkalien. Liefert mit Sn + HCl *HCN*, *Benzoesäure* und *2,5-Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)_2^{2,5}$. — *o-Nitro-p-methylphenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds*, $C_6H_5C(CN):NNHC_6H_3(NO_2)(CH_3)$. B. aus dem p-Tolylazophenylcyannitromethan durch Isomerisierung. Rote Nadeln (aus Aceton), F. 160°, wl. in w. A., ll. in w. Bzl. und Chlf., swl. in Ä., l. in Alkalien nach Zusatz von etwas A. Gibt mit Sn + HCl *HCN*, *Benzoesäure* u. 3,4-*Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)_2^{3,4}$, weiße Blättchen (aus Bzl.), F. 86°. — *o-Chlor-p-nitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds*, $C_6H_5C(CN):NNHC_6H_3(Cl)NO_2$. B. aus dem o-Chlorphenyldiazoniumacetat durch das Na-Salz des Phenylcyanisonitromethans. Nadeln (aus Aceton), F. 182°, l. in w. Aceton, fast unl. in Ä., unl. in Lg., l. in Alkalien. — *o-Nitro-p-chlorphenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds*, $C_6H_5C(CN):NNHC_6H_3(NO_2)Cl$. B. in geringer Ausbeute aus dem p-Chlorphenylazophenylnitromethan, $C_6H_5C(CN)(NO_2)N:NC_6H_4Cl$, durch Isomerisation. Gelbbraune Blättchen, F. 240°, swl. in w. A., unl. in Lg., fast unl. in Ä., l. in Alkalien nach Zusatz von etwas A. — *o,p-Dinitrophenylhydrazon des Phenylcyanformaldehyds*, $C_6H_5C(CN):NNHC_6H_3(NO_2)_2$. B. bei Zusatz des Na-Salzes des Phenylcyanisonitromethans in verd., wss. Lsg. zu einer Lsg. des o-Nitrophenyldiazonium- oder des p-Nitrophenyldiazoniumsulfats. Rotbraune Prismen (aus Aceton), F. 246° unter Zers., wl. in w. Aceton, Chlf., Bzl., fast unl. in A., l. in Alkalien nach Zusatz von etwas A. (Gazz. chim. ital. **39**. II. 546—56. 17/12. [Juli.] 1909. Turin. Chem. Univ.-Institut.)

ROTH-Cöthen.

C. Mannich und **W. Jacobsohn**, *Über Oxyphenylalkylamine und Dioxyphenylalkylamine.* Durch Reduktion von Aldoximen, bezw. Ketoximen haben Vff. Basen vom Typus $(CH_3O)\cdot C_6H_4\cdot CH(R)\cdot NH_2$, bezw. $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(R)\cdot NH_2$ dargestellt und diese durch kurzes Kochen mit HJ in die entsprechenden Amine mit freien Phenolhydroxylen übergeführt. p-Oxyphenyläthylamin hat kürzlich ROSENMUND (S. 524) auf diesem Wege im Einverständnis mit den Vffn. dargestellt. Die Ketone, z. B. p-Methoxyphenylaceton etc., gewinnt man nach folgendem Schema:

$$\underset{\text{Anethol}}{CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_3} \longrightarrow CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3 \longrightarrow$$
$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3O\cdot C_6H_4\cdot \overset{\diagup O \diagdown}{CH—HC}\cdot CH_3 \longrightarrow$$
$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Aus den so gewonnenen Ketonen scheinen sich bisweilen zwei isomere Oxime zu bilden, deren Gemisch aber direkt reduziert wurde. — Da die angewandten Aldehyde, Homoanisaldehyd u. Homoveratrylaldehyd (über ihre Darst. vgl. den experimentellen Teil) empfindlich sind und sich aus ihren Bisulfitverbb. durch Soda nicht ohne erhebliche Verluste abscheiden lassen, wurden sie nicht isoliert, sondern ihre Natriumbisulfitverbb. direkt auf Oxime verarbeitet.

Experimenteller Teil. *Anetholdibromid*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$, B. aus Anethol (70 g) in Lg. (50 g) und Br unter Kühlung mit einer Kältemischung; F. 65°; wird mit wss. Aceton in *Anetholbromhydrin*, dieses nach HOERING (Ber.

Dtsch. Chem. Ges **38**. 3479; C. **1905**. II. 1539) in *Anetholoxyd* u. dieses durch Erhitzen auf ca. 220° in das *p-Methoxyphenylaceton*, $Kp._{12}$ 136—140° übergeführt. Sein *Oxim*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, gibt bei der Reduktion in Eg. mit Natriumamalgam unter bisweiligem Kühlen und allmählicher Zugabe von W. *p-Methoxyphenylisopropylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$; farbloses, stark alkal. Öl, $Kp._{25}$ 158°; $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$, weiße Krystalle, aus Aceton, Kp. 210°. — *p-Oxyphenylisopropylamin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, B. des jodwasserstoffsauren Salzes, $C_9H_{13}ON \cdot HJ$, durch Kochen der Methoxyverb. mit farbloser HJ (D. 1,69) im CO_2-Strom; fast weiße, derbe Krystalle, F. 155°; ll. in W., A., Aceton; aus der konz. wss. Lsg. scheidet Ammoniak die freie Base ab; weiße Rosetten, aus Bzl., F. 125 bis 126°; l. in A., W., Chlf., Essigester; gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

3,4-Dimethoxyphenylaceton, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, B. in analoger Weise aus Isoeugenolmethyläther, wie das p-Methoxyphenylaceton aus Anethol; farbloses Öl, $Kp._{20}$ 198°. Das als Zwischenprod. erhaltene Bromhydrin, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$, ist fest, F. 78°. — Bei der Reduktion des Oxims mit 3%ig. Natriumamalgam in Eg. entsteht das *3,4-Dimethoxyphenylisopropylamin*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, fast farbloses Öl, $Kp._{20}$ 166—168°; $C_{11}H_{17}O_2N \cdot HCl$, F. 144°. — *3,4-Dioxyphenylisopropylamin*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, B. mittels HJ (s. o.); das schwer krystallisiert zu erhaltene HJ-Salz wurde mit AgCl in das HCl-Salz, $C_9H_{13}O_2N \cdot HCl$, übergeführt; derbe Krystalle, F. 190—192°; l. in W. u. A., unl. in Aceton, Ä.; gibt mit $FeCl_3$, auch in großer Verd. grüne Färbung. — *3,4-Methylendioxyphenylaceton*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gelbliches Öl, $Kp._{17}$ 168°. Sein Oxim gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam u. Eg. das *3,4-Methylendioxyphenylisopropylamin*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, fast farbloses Öl, $Kp._{22}$ 157°. — $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$, F. 180—181°; ll. in W. und A.

p-Methoxystyrol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$, B. aus einer GRIGNARDschen Lsg. von 15 g Mg, 100 g CH_3J und 200 ccm Ä. und einer Lsg. von 70 g Anisaldehyd und 100 ccm Ä. bei — 3° u. Zers. mit 10 g H_2SO_4 in 300 ccm Eiswasser; $Kp._{13}$ 90—95°. — *Homoanisaldehyd*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$, B. aus 13 g Methoxystyrol in 100 ccm Ä. und 10 ccm W., 22 g gelbem Quecksilberoxyd u. 25 g Jod. Aus seiner Bisulfitverb. erhält man in W. mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda das *Oxim*, Prismen, aus A., F. 120°. Der Aldehyd entsteht auch bei der Oxydation von Methylchavicol mit Ozon in Ggw. von Bzl. u. W. — *Homoveratrumaldehyd*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COH$, B. durch Leiten eines lebhaften Ozonstromes durch eine Mischung von 10 g Eugenolmethyläther, 10 g Bzl. u. 4 g W. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_3N$, Prismen, aus A., F. 90—91°. — Das *Oxim des Veratrumaldehyds* schm. bei 82°. — *3,4-Dimethoxyphenyläthylamin*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, B. aus dem Oxim des Homoveratrumaldehyds bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eg.; schwach gelbliches Öl, $Kp._{15}$ 188°. — $C_{10}H_{15}O_2N, HCl$, Krystalle, aus A. + Aceton, F. 154—155°; ll. in W. und A., fast unl. in Aceton. — *3,4-Dioxyphenyläthylamin*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, Chlorhydrat, $C_8H_{11}O_2N \cdot HCl$, Krystalle, zers. sich gegen 220°; ll. in W., l. in A., fast unl. in Aceton; färbt sich in sehr verd., wss. Lsg. mit $FeCl_3$ grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 189—97. 22/1. [28/12. 1909. 10/1.* 1910.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

C. Willgerodt und Wilhelm Hambrecht, *Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium.* Übereinstimmend mit den früheren Resultaten (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 192; C. **1909**. II. 981) fanden die Vff. auch bei den Tolylalkylketonen die beste Ausbeute an SS. und Säureamiden bei 5—6-stünd. Erhitzen auf 200—220°. Wird zu viel Schwefel angewandt, so werden die Ketone unter B. von Toluylsäure gespalten. Bei Verwendung von Schwefelammonium ohne Schwefelzusatz entstehen als Nebenprodd. KW-stoffe, beim p-Tolylmethylketon auch Thiophene.

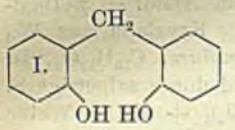
p-Tolylmethylketon (3 g) liefert bei 4—5-stünd. Erhitzen mit 10 g Schwefelammonium und 1 g Schwefel auf 220° 8—10% *p-Tolylessigsäure* (F. 91°) und 45% *p-Tolylessigsäureamid* (Krystalle aus W., F. 184°). Mit farblosem Schwefelammonium entstehen als Nebenprodd. *2,5-Di-p-tolylthiophenon*, $C_{18}H_{16}S = C_4S^1H_2(C_6H_4 \cdot CH_3)_2^{2,5}$, und etwas *2,4-Di-p-tolylthiophen* vom F. 145°, das in A. leichter l. ist. *Äthyl-p-tolylketon* wird aus 35 g $AlCl_3$, 30 g Propionylchlorid und 30 g Toluol in CS_2 dargestellt. Kp. 237—239°. Liefert bei 4—5-stünd. Erhitzen mit Schwefelammonium und Schwefel auf 210° p-Tolylpropionsäure nnd deren Amid. — *p-Tolylpropionsäureamid*, $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Krystalle aus W., F. 133°, ll. in A. und Ä., zwl. in k. W. Die *p-Tolylpropionsäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, ist schwer rein zu erhalten und wird am besten aus dem Amid durch salpetrige S. gewonnen. Weiße Blättchen aus W., F. 116°. $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Weiße Blättchen, sll. in W. $AgC_{10}H_{11}O_2$. Weißer Nd. *Äthylester*, $C_{12}H_{16}O_2$. Farbloses Öl. Kp. 263—265°.

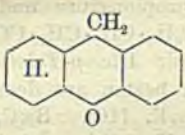
n-Propyl-p-tolylketon, $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus 100 g n-Butyrylchlorid, 125 g Toluol u. 125 g $AlCl_3$ in CS_2. Farbloses Öl, Kp. 247—248°, ll. in A. und Ä. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_2$. Gelbe Nadeln aus A., die sich schnell dunkel färben u. zers., F. 73°. Das Keton liefert bei 5—6-stünd. Erhitzen mit Schwefelammonium und Schwefel auf 210° ca. 5% Tolyl-n-buttersäure und 18 bis 20% Amid. — *p-Tolyl-n-buttersäureamid*, $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Weiße Nadeln aus W., F. 135°. — *p-Tolyl-n-buttersäure*, $C_{11}H_{14}O_2$. Weiße Blättchen aus W., F. 60°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Weiße Blättchen, ll. in W. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Weißer Nd. — *Isopropyl-p-tolylketon*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, liefert bei 4—5-stünd. Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf 200° p-Tolylisobuttersäureamid neben wenig S. — *p-Tolylisobutteramid*, $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(CONH_2)$. Weiße Nadeln aus Wasser, F. 130°. — *p-Tolylisobuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(COOH)$. Aus dem Amid mit salpetriger S. Weiße Blätter aus W., F. 85°. $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2$, ll. in W. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Weißer Nd.

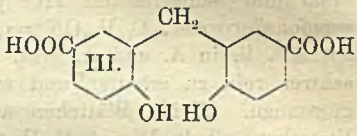
Isobutyl-p-tolylketon, $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus Toluol und Isovalerylchlorid mit $AlCl_3$. Farbloses Öl. Kp. 254—255°. Liefert mit Schwefelammonium und Schwefel bei 190° nur 3—4% Tolylisovaleriansäureamid und sehr wenig Säure. — *p-Tolylisovaleriansäureamid*, $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(CONH_2)$. Weiße Nadeln aus Wasser, F. 150°. — *p-Tolylisovaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(COOH)$. Aus dem Amid mit salpetriger S. Weiße Blätter aus W., F. 128°. $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2$. Weiße Blättchen, ll. in W. — *Oxim des Isobutyl-p-tolylketons*, $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NOH) \cdot CH_2CH(CH_3)_2$. Derbe Krystalle aus A., F. 65°. — *n-Butyl-p-tolylketon*, $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus 40 g n-Valerylchlorid, 40 g Toluol und 50 g $AlCl_3$ in CS_2. Prismatische Krystalle. F. 17°, Kp. 261°. Liefert mit Schwefelammonium und Schwefel bei 180° nur 2% *p-Tolyl-n-valeramid*, $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Weiße Nadeln aus W., F. 113°. Die vorstehenden Verss. zeigen, daß die Ausbeuten an Amid und S. um so geringer werden, je größer die Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkylen wird, so daß die Darst. fettaromatischer SS. mit Hilfe der WILLGERODTschen Rk. ihre Grenze zwischen den Valeryl- und Heptylketonen findet. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 74—85. 21/12. [5/4.] 1909. Freiburg.) POSNER.

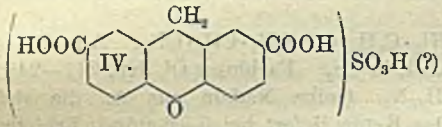
Felix Epstein, *Über die Kondensation der p-Oxybenzoesäure mit Formaldehyd.* Während das 2,2′-Dioxydiphenylmethan (I,) so leicht W. abspaltet, daß bei allen Rkk. die zu seiner B. führen sollten, an seiner Stelle Xanthen (II.) entsteht, sind *mehrfach substituierte* 2,2′-Dioxydiphenylmethanderivate, soweit sie bisher bekannt

geworden sind, existenzfähig. Vf. untersucht in dieser Hinsicht die durch Kondensation von Formaldehyd mit p-Oxybenzoesäure entstehende *2,2'-Dioxydiphenylmethan-5,5'-dicarbonsäure* (III.). Diese S. ist beständig und liefert mit konz. H_2SO_4 unter gleichzeitiger Sulfonierung eine *Xanthendicarbonsulfosäure* (IV.). Die Dioxydiphenylmethandicarbonsäure u. ihre Derivate sind nicht krystallinisch zu erhalten und haben keine bestimmten FF. Die Reinheit der Präparate muß daher durch Elementaranalyse kontrolliert werden.









Experimenteller Teil. *2,2'-Dioxydiphenylmethan-5,5'-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_6$ (III.). Aus 100 g p-Oxybenzoesäure, 500 g verd. Salzsäure u. 75 g 40 %ig. Formaldehyd durch 8—10-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbad. Weiße Flocken. Läßt sich nicht umkrystallisieren; l. in A., Eg., wl. in h. W., unl. in k. W., Bzl., PAe. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich unter Bräunung. Läßt sich verestern und benzoylieren, aber die Prodd. konnten nicht rein erhalten werden. — $CuC_{15}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Hellgrünes Pulver. *Acetylverb.* $C_{19}H_{16}O_8$. Fester, weißer Körper, der sich nicht umkrystallisieren läßt, l. in A. und Eg. Zers. sich beim Erhitzen allmählich. — *Xanthendicarbonsulfosäure*, $C_{15}H_{10}O_8S$ (IV.). Aus 2,2'-Dioxydiphenylmethan-5,5'-dicarbonsäure beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4. Grünes Pulver, ll. in W., A. und Eg. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — $Cu_3(C_{15}H_7O_8S)_2$. Grüner, schleimiger Nd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 85—93. 21/12. 1909. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe. Techn. Hochschule.) POSNER.

A. Sanin, *Die Zusammensetzung des antimongerbsauren Salzes auf dem mit Tannin und Brechweinstein bearbeiteten Gewebe.* (Forts. von S. 637.) Baumwollgewebe wurde im Verlauf von 1 Stde. bei 60° mit 2,5 %ig. Tanninlsg. imprägniert u. das getrocknete Gewebe in 1 %ig. Brechweinsteinlsg. eingebracht; alsdann wurde gespült, und die Zus. des auf dem Gewebe fixierten Salzes in der Weise ermittelt, daß man dasselbe mit Hilfe von Weinsäure auszog und die weinsaure Lsg. analysierte. Es zeigte sich, daß die Zus. des auf dem Gewebe gebildeten Salzes der Formel $(C_{14}H_9O_9)_2SbOH$ entsprach; man wird also beim Beizen von Baumwolle mit Tannin und Brechweinstein, da die Mol.-Geww. dieser beiden Reagenzien einander nahezu gleich sind, halb soviel Brechweinstein wie Tannin anwenden müssen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **9**. 17—20. 15/1. Kiew. Polytechn. Inst.) HENLE.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Tetrahydrosantalen, $C_{15}H_{28}$).* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1488; C. **1908**. I. 1934.) *Santalendihydrochlorid, $C_{15}H_{24}$, 2 HCl.* Man löst 20 g Santalen in 50 g Methylalkohol, leitet unter Kühlung HCl ein bis zur Sättigung. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsprod. aufgearbeitet. Die Hauptmenge zeigte $Kp._{10}$ 170—172° (unter Abspaltung von HCl); $D.^{20}$ 1,04; opt. Drehung +6° (100 mm-Rohr); n_D 1,499. Nach der Dest. unter 0,55 mm Druck $Kp._{0,55}$ 140—142°; $D.^{20}$ 1,076; n_D 1,4976. Das Dihydrochlorid spaltet sehr leicht HCl ab (schon bei der Dest. unter 10 mm Druck) und liefert nach dem Kochen mit alkoh. KOH ein *Santalen $C_{15}H_{24}$*, das mit dem β-Santalen identisch zu sein scheint, da es stärker als das Ausgangsmaterial dreht

(opt. Drehung —35°) und mit Ozon kein tricyclisches Eksantalal liefert (vgl. auch GUERBET, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1324; C. **1900**. II. 97).

Tetrahydrosantalen, $C_{15}H_{28}$. 10 g Santalendihydrochlorid werden in 100 g absol. A. gel. und zum Sieden erhitzt, dann schnell 20 g Na in kleinen Stücken hinzugefügt. Das Rohprod. wird zur Entfernung von ungesättigten KW-stoffen mit Ozon behandelt. 6 g KW-stoffgemenge wurden in 6 g Bzl. gel., etwas W. zugesetzt und 3 Stdn. Ozon durchgeleitet. Dann wird mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert, der Ä. mit Na_2CO_3 neutralisiert und abgedunstet. Das zurückbleidende Öl wurde über metallischem Na destilliert. Kp.$_9$ 116—118°; D.^{20} 0,864; n_D 1,4676; opt. Drehung +7° 30′. Es ergibt sich, daß aus dem Santalen, $C_{15}H_{24}$, das Dihydrochlorid entsteht, das zwar leicht HCl abspaltet, trotzdem aber sich durch Reduktion in das gesättigte Tetrahydrosantalen, $C_{15}H_{28}$, umwandeln läßt. Ozon u. verd. Lsg. von $KMnO_4$ sind ohne Einw. auf das Tetrahydrosantalen, woraus folgt, daß nur noch zwei Ringe vorhanden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 445—48. 12/2. [18/1.] Breslau. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

Marcel Guerbet, *Über einige Kondensationsprodukte des Camphers.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 180.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Oxydation des *Bornylencamphers* mittels 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. oder CrO_3 entsteht als Zwischenprod. eine gelbe Verb., in der wahrscheinlich ein Isomeres des Dicamphochinons, $C_{20}H_{28}O_2$, vorliegt. — Der F. des *Bromderivates* $C_{20}H_{31}OBr$ wird hier zu 220—222° angegeben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 5—10. 1/1.) DÜSTERB.

Ernest J. Parry, *Verfälschtes Pfefferminzöl.* Vf. berichtet über verfälschtes *Pfefferminzöl*, dessen physikalische Eigenschaften nicht verschieden waren von denjenigen reinen Öles, dessen Löslichkeit jedoch nicht so gut war, wie sie sein sollte. Durch wiederholte fraktionierte Dest. ließen sich daraus 20% eines Öles mit α_D = —12° und n_D = 1,430 isolieren, über dessen Natur sich vorläufig noch nichts aussagen läßt. (The Chemist and Druggist **76**. 293. 19/2.) HELLE.

Stafford Allen and Sons, *Sandelholzöl.* Während einer längeren Periode der Dest. von Sandelholzöl aus Mysore-Sandelholz wurden folgende Daten als äußerste Werte beobachtet: D.^{15} 0,9733—0,9860, α_D = —13,32° bis —20,85°, l. in 4—7 Tln. 70%ig. A. bei 15°. Nur in einem Falle wurde eine Löslichkeit 1 : 9 (bei einem Öle mit α_D = —13,5°) und in 2 Fällen eine solche von 1 : 14 (bei α_D = —13,32° und —13,75°) festgestellt. (The Chemist and Druggist **76**. 293. 19/2.) HELLE.

Nelson Foley, *Eigentümliche physiologische Reaktion des russischen Kienöles.* (Vgl. PIKOS, Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2235; C. **1909**. II. 2160.) Diese Rk. erinnert an eine in der Solfatara bei Pozzuoli durch Einw. einer brennenden Fackel oder eines Streichholzes veranlaßte, nach einigen Min. wieder verschwindende Nebelbildung, die auf eine chemische Verb., wahrscheinlicher aber auf eine Kondensation zurückzuführen sein dürfte. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 108. 21/1.) RÜHLE.

Hector A. Colwell, *Die katalytische Oxydation von Guajacharz durch metallisches Kupfer.* Metallisches Kupfer bläut eine Lsg. von Guajacharz bei Ggw. von O und W. in gleicher Weise wie Kartoffeloxydase. Bei Verwendung eines absolut trockenen Lösungsmittels erfolgt keine Bläuung. Erwärmen beschleunigt die Rk. Wird die blaugefärbte Lsg. nach Entfernung des Cu erhitzt, so verschwindet die Farbe, ohne beim Abkühlen wieder zu erscheinen. Läßt man das Cu in der Lsg., so regeneriert sich die Färbung in der Kälte wieder. Der blaue Farbstoff läßt sich mit Chlf. ausschütteln. Nach dem Abdunsten des Chlf. hinterbleibt ein Harz mit

den Eigenschaften u. Rkk. des Guajacharzes. Reduzierende Agenzien (H_2S, Zn-Cu-Paar) entfärben die Lsg.

In gleicher Weise erfolgt *Bläuung des Guajacharzes durch Spuren von Cu-Salzen* ($CuCl_2$, $CuSO_4$, Cu-Acetat). Die Rk. beruht nicht auf der B. eines Cu-Salzes. Die Färbung entsteht auch durch $FeCl_3$, $KMnO_4$, $AgNO_3$, sie ist schwach bei Anwendung von $CoCl_2$, negativ bei $Pb(CH_3COO)_2$, $HgCl_2$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiCl_2$, $CdSO_4$ und $ZnSO_4$. (Journ. of Physiol. **39**. 358—60. 23/12. 1909. Laboratorien für Krebsforschung am Middlesex Hospital.) GUGGENHEIM.

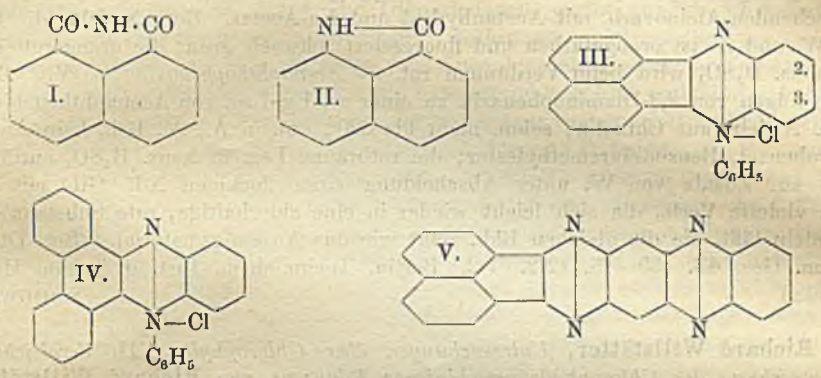
R. Fosse, *Aromatische Alkohole. Über das Tetramethyldiaminobenzhydrol. Ersatz des Hydroxyls durch Methylenreste.* (Forts. von S. 181.) Experimenteller Teil. (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. I. 1696; **1908**. II. 64. 325.) Nachzutragen ist folgendes. Wird das *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylpropanon* (*p,p-Tetramethyldiaminodiphenyl-4-butanon*), $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, eine gewisse Zeit im Schmelzen erhalten, so erstarrt es beim Erkalten zu einer M. von gleicher Zus., die aber unterhalb 90° schm. Die farblose Eg.-Lsg. dieses Ketons färbt sich beim Erhitzen im Gegensatz zu derjenigen des Tetramethyldiaminodiphenylacetessigesters nur schwach grün. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetophenonoxim*, $C_{25}H_{29}ON_3$, Nadeln aus sd. A., F. 183—185° (Capillare). (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 503—30. Dez. 1909.) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Einwirkung von Acetylaceton auf das Michlersche Hydrol.* (Forts. von vorst. Ref.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. I. 1696; **1908**. II. 64. 325.) Nachzutragen ist folgendes. Das *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylaceton* wird durch Malonsäure in alkoh. Lsg. in *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäure*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(COOH)_2$, und Acetylaceton zerlegt. — Ag-Salz der *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydryl-α-propionsäure*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, weißer, sich ziemlich rasch schiefergrau färbender Nd. — *p,p-Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäuremethylester*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(COOCH_3)_2$, erhalten wie der korrespondierende Äthylester, F. 176—177°. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 531—69. Dez. 1909.) DÜSTERBEHN.

A. Wahl und **A. Meyer**, *Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Tetramethyldiaminobenzophenon.* (Vgl. SCHMIDLIN und VON ESCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 447; C. **1908**. I. 846.) Es ist den Vff. gelungen, durch allmähliches Eintragen von fein pulverisiertem, getrocknetem MICHLERschem Keton (75% der Theorie) in eine sd. äth. Lsg. von Cyclohexylmagnesiumbromid, Erhitzen der Fl. während 3 Tage am Rückflußkühler und Zers. derselben durch W. auf mühsame Weise neben Dicyclohexyl, Cyclohexan und unverändertem Keton eine geringe Menge von *Cyclohexylidentetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{23}H_{30}N_2 = C_6H_{10} : C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, zu erhalten, welches aus dem zu erwartenden Tetramethyldiaminodiphenylcyclohexylcarbinol durch Abspaltung von W. entstanden ist. Hellgelbe, durchscheinende Prismen aus Aceton + Holzgeist, F. 144—145°, gibt in verdünnter essigsaurer Lsg. mit PbO_2 oder in alkoh. Lsg. mit Chloranil eine intensive, rein blaue Färbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 28—31. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und **Erwin Cassirer**, *Studien in der Acenaphthenreihe.* Bei der Oxydation des Acenaphthens zu Naphthalsäure mittels $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 erhielten BEHR u. VAN DORP (LIEBIGS Ann. **172**. 266) eine Ausbeute von 16—20%; unter Verwendung von $Na_2Cr_2O_7$ konnten die Vff. dieselbe auf 40% steigern (vgl. GRÄBE, GFELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 652). — Aus dem aus der Naphthalsäure gewonnenen Naphthalimid (I.) wurde das Naphthostyril (II.) dargestellt. — Aus

Acenaphthenchinon und phenylierten o-Diaminen wurden Azoniumfarbstoffe (III.) gewonnen u. diese mit den aus Phenanthrenchinon gewonnenen Flavindulinen (IV.) verglichen. Letztere erwiesen sich bei Benutzung von tannierter Baumwolle und Seide durchweg als farbkräftiger als die entsprechenden Acenaphthophenazoniumderivate.



Gibt man zu einer Lsg. von Naphthalimid in wss. NaOH eine nach GRÄBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 44; C. **1902**. I. 393) dargestellte Natriumhypochloritlsg. und erwärmt nach 1-stünd. Stehen auf ca. 70°, so erhält man das *Naphthostyril* (II.) in 75% Ausbeute. Krystalle aus Bzl., F. 181°. — Aus einer Lsg. von Naphthostyril in 10%ig. NaOH wird mittels p-Toluolsulfosäurechlorid die *p-Toluolsulfonyl-8-aminonaphthoesäure*, $C_{10}H_6(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_7H_7$, erhalten. Nadeln aus A., F. 158—159° unter Aufschäumen, ll. in sd. A. und Bzl., swl. in Ä., unl. in Lg. — Beim Kochen mit Acetanhydrid gibt die Säure das *p-Toluolsulfonaphthostyril*, $C_{18}H_{13}O_3NS$. Strohgelbe Nadeln aus A. + Eg., F. 174°; ll. in sd. Bzl., wl. in A., unl. in Lg. Wird beim Erwärmen mit alkoh. NaOH aufgespalten. — Löst man Acenaphthenchinon und *α*-Aminodiphenylamin unter schwachem Erwärmen in Eg. und gibt zu der w., mit W. verd. und filtrierten Lsg. HNO_3, so scheidet sich das *Phenylacenaphthophenazoniumnitrat*, $C_{24}H_{15}N_2\cdot NO_3$ (Formel entsprechend III.), aus. Gelbe Nadeln, ll. in sd. W. u. A. mit gelber Farbe, unl. in Bzl. und Ä.; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen mit W. gelb. — $(C_{24}H_{15}N_2Cl)_2ZnCl_2$. Messinggläzende Blättchen, sll. in A., Eg. und sd. W. — $(C_{24}H_{15}N_2)_2Cr_2O_7$. Gelbbraunes Krystallpulver, unl. in sd. W. — Auf Zusatz von NH_3 zu einer wss. Lsg. des Farbstoffs scheidet sich die *Base* als gelbgrüner, in A. und Chlf. l. Nd. ab. Kocht man die Base mit Methylalkohol, so erhält man den *Methyläther*, $C_{25}H_{18}ON_2$. Gelbe Krystalle, schm. unscharf bei 180—185°, ll. in sd. Bzl. mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz, swl. in Lg.

3-Chlorphenylacenaphthophenazoniumnitrat, $C_{24}H_{14}N_2Cl\cdot NO_3$ (Formel III: Cl in 3). Aus Acenaphthylenchinon u. 5-Chlor-2-aminodiphenylamin nach dem obigen Verf. gewonnen. Gelbe Nadeln, ll. in sd. W., A. u. Eg. mit gelber Farbe; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen mit W. gelb. — Der aus der *Farbbase* durch Methylalkohol gewonnene *Methyläther*, $C_{25}H_{17}ON_2Cl$, krystallisiert aus sd. Methylalkohol in grünen Blättchen, schm. zwischen 200 u. 220°; ist ll. in Chlf. mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz, wl. in Bzl. und sd. Methylalkohol, unl. in A. — *3-Chlorflavindulinnitrat*, $C_{26}H_{16}N_2Cl\cdot NO_3$ (Formel entsprechend IV.). Durch Erwärmen von Phenanthrenchinon und 5-Chlor-2-aminodiphenylamin mit Eg. und durch Hinzufügen von HNO_3 zu der mit W. stark verd. Lsg. Rotbraune Nadeln; l. in h. W. mit gelbbrauner Farbe; die rote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit W. orange. — *2-Aminophenylacenaphthophenazoniumchlorid*, $C_{24}H_{16}N_2Cl$ (Formel III:

NH_2 in 2). Man erwärmt Acenaphthenchinon u. 2,4-Diaminodiphenylamin mit Eg. und gibt zu der mit W. verd. Lsg. HCl und NaCl. Dunkelviolette Nadeln, l. in h. A. und W. mit bordeauxroter Farbe, die rotbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit W. rot. — *Nitrat*, $C_{24}H_{16}N_4O_3$. Violette Blättchen aus W. — *2-Acetaminophenylacenaphthophenazoniumchlorid*, $C_{26}H_{18}N_3OCl$. Beim Erwärmen der entsprechenden Aminoverb. mit Acetanhydrid und Na-Acetat. Rote Nadeln; die Lsg. in W. und A. ist orangefarben und fluoresciert schwach grün; die orangerote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen rot. — *Acenaphthophenazinazin* (V.). Beim Hinzufügen von 2,3-Diaminophenazin zu einer w. Eg.-Lsg. von Acenaphthenchinon. Rote Nadeln aus Chinolin, schm. nicht bis 320°, unl. in A., Ä., Bzl., l. in Anilin, Nitrobenzol, Benzoesäuremethylester; die rotbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 entfärbte sich auf Zusatz von W. unter Abscheidung eines flockigen Nd. Gibt mit HCl eine violette Verb., die sich leicht wieder in eine chlorhaltige, rote Substanz verwandeln läßt, die die gleichen Rkk. zeigt wie das Ausgangsmaterial. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 439—45. 12/2. [1/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll.* VII. *Vergleichende Untersuchung des Chlorophylls verschiedener Pflanzen*; von **Richard Willstätter, Ferdinand Hocheder** und **Ernst Hug**. (VI. vgl. WILLSTÄTTER, BENZ, LIEBIGS Ann. **358**. 267; C. **1908**. I. 1277.) Theoretischer Teil. Verbreitung des Phytols. Im *krystallisierten Chlorophyll* fanden die Vff. an Stelle von Phytol *Holzgeist*. Die Methoxylbest. zeigte, daß phytolfreies Chlorophyll auf 1 Atom Mg 2 Mol. Methylalkohole enthält, wovon das eine bei der Verseifung mit Alkalilauge schnell, das zweite langsam abgespalten wird. Auch das Mg-freie Derivat des krystallisierten Chlorophylls, das *Phäophorbin*, ist ein Dimethylester. Das *amorphe Chlorophyll* enthält hingegen zufolge den Beststt. mit Phäophytin nur ein Methoxyl neben einem Phytolrest. — Die Unterschiede zwischen krystallisiertem und nichtkrystallisierendem Chlorophyll scheinen also nicht die Folge von Veränderungen bei der Isolierung zu sein. Zur Unters. der B. von phytolhaltigem u. phytolfreiem Chlorophyll in den Pflanzen ziehen die Vff. von den zwei Möglichkeiten — Best. des Methylalkohols oder aber des Phytols — die zweite vor, da sie infolge der großen Differenzen in den beiden Chlorophyllen genauer ist. Die Isolierung des gesamten Chlorophylls frei von farblosen Beimengungen ist nicht ausführbar. Die Vff. gründen ihre Methode der *Chlorophyllanalyse* daher auf die möglichst vollständige Abscheidung des reinen Chlorophylls in der Form des Mg-freien Spaltungsprod. und auf dessen quantitative Verseifung, sie finden so die *Phytolzahl*, d. i. den *Prozentgehalt des Phäophytins an Phytol.*

Vergleichende Unterss. an einer Reihe von Pflanzen, namentlich an Gras, Platanen und Brennesseln, zeigen für eine Pflanzenart und sogar für manche Pflanzengattungen nur geringfügige Schwankungen in der Phytolzahl. Pflanzen, welche das nichtkrystallisierende Chlorophyll enthalten, liefern ungefähr 30% vom Phäophytin an Phytol; krystallisierendes Chlorophyll aus Galeopsis tetrahit enthält kein Phytol. Wird die Phytolzahl normal gefunden (ca. 30), so ist das ausschließliche oder bei weitem überwiegende V. von Phytolesterchlorophyll in der untersuchten Pflanze festgestellt. Zu niedrige Phytolzahlen, etwa solche zwischen 15 u. 25%, erklären sich vielleicht dadurch, daß beim Aufbewahren und Trocknen der grünen Blätter Veränderungen im Chlorophyll mit Abspaltung von Phytol eintreten können, vielleicht infolge von Enzymwrkgg., möglicherweise auch von Gärungs- u. Fäulnisprozessen in den Blättern. Niedrige, durch wiederholte Beststt. bestätigte Phytolzahlen scheinen für das Zurücktreten oder fast gänzliche Fehlen des phytolhaltigen Chlorophylls in der Pflanze zu sprechen. In einer Reihe von solchen

Fällen konnte dasselbe krystallisierte Chlorophyll wie aus Galeopsis tetrahit isoliert werden. Die Vff. haben dabei eine Methode gefunden, welche ermöglicht, das Chlorophyll in schön krystallisiertem Zustand aus nur 2—3 g frischen Blättern im Reagensglas abzuscheiden.

Die Analyse des Chlorophylls von 70 Arten von Pflanzen aus 36 Familien der verschiedenen Klassen (60 Arten sind Dikotyledonen) ergibt aus den Phytolzahlen die *außerordentliche Verbreitung des Phytols, mithin des nichtkrystallisierten Chlorophylls* in der Natur. In allen Familien (mit Ausnahme einer einzigen, Verbenaceae) finden sich Arten, die überwiegend das Phytolesterchlorophyll enthalten, 64 Arten aus 35 Familien weisen ausschließlich oder wenigstens vorherrschend phytolhaltiges Chlorophyll auf. — Das krystallisierte Chlorophyll fanden die Vff. nur in 5 Repräsentanten (2 Galeopsisarten, Stachys silvatica, Lamium maculatum und Datura stramonium), die sämtlich der Ordnung Tubiflorae angehören. In 6 Fällen war die Phytolzahl sehr niedrig. Eine Zwischenstellung nehmen 3 Pflanzen (Atropa Belladonna, Lamium maculatum u. Salix) aus 3 Familien ein, aus einer Art davon haben die Vff. krystallisiertes Chlorophyll isoliert. Das krystallisierte Chlorophyll scheint eine seltene Abart des Chlorophylls zu sein, wogegen allerdings einige Angaben von BORODIN u. MONTEVERDE zu sprechen scheinen. — Wegen des Phytolgehaltes des amorphen Chlorophylls kann dieses nicht durch eine Zers. des krystallisierten Chlorophylls bei der Extraktion gebildet werden. Eher könnte das krystallisierte bei seiner Isolierung, die aber auch ganz ohne Alkohol, z. B. nur mit Ä. ausführbar ist, aus dem phytolhaltigen amorphen Chlorophyll hervorgehen. Es ist also noch ungewiß, ob das krystallisierte Chlorophyll in der Zus., wie es isoliert wird, auch in der Pflanze enthalten ist. Z. B. kann die notwendige mehrtägige Behandlung seine Löslichkeit und sein Krystallisationsvermögen beeinflussen. Auch könnte das krystallisierte Chlorophyll erst durch Dissoziation einer Verb. mit einer noch unbekannten Komponente gebildet werden. Als Chlorophyll ist die krystallisierte Substanz jedenfalls aufzufassen, denn sie zeigt die wesentlichen Merkmale desselben: Absorptionsspektrum, Mg-Gehalt, chemische Indifferenz. — Nach TSWETT (Biochem. Ztschr. **10.** 415. 419; C. **1908.** II. 715) ist das krystallisierte Chlorophyll nach seinem Verhalten bei der KRAUSSschen Trennung (Umkehrung derselben bei längerer Behandlung der zerriebenen Blätter mit dem Lösungsmittel) ein während der Extraktion entstehendes Artefakt (Metachlorophyllin). Die Vff. konnten die Angaben von TSWETT bei Galeopsis, Stachys und Lamium bestätigen. Abweichend von TSWETT konnten sie aber bei längerer Behandlung der Blätter mit A. einen sehr charakteristischen Unterschied nachweisen zwischen Pflanzen, die das krystallisierende Chlorophyll liefern, und solchen mit phytolhaltigem Chlorophyll. Bei letzteren (z. B. Urtica) verläuft die KRAUSSsche Entmischung normal unter denselben Bedingungen, unter denen sie bei Galeopsis umgekehrt wird.

Die basischen Spaltprodukte. Bei der Verseifung der zahlreichen Präparate von *Phäophytin* zur Best. der Phytolzahl wurde auch der N-haltige Kern des Mol. (Phytochromin) aus etwa 70 Pflanzen verglichen. Aus den allermeisten Phäophytinpräparaten gehen hervor *Phytochlorin e* und *Phytorhodin g*, dieselben Verbb., die bei der Verseifung von Grasphäophytin erhalten worden sind. In dieser Hinsicht gibt es keinen Unterschied zwischen phytolhaltigem und phytolfreiem Chlorophyll, da diese Verbb. auch bei der Verseifung von Phäophorbin entstehen. Bei Brennesseln fehlt das Rhodin g, und das Chlorin e wird von einer großen Menge schwächer basischer Chlorine begleitet. Bei der Hydrolyse von Phäophytin aus Pinus silvestris tritt Phytorhodin g überwiegend auf, Phytochlorin e fehlt fast gänzlich.

Quantitative Chlorophyllbestimmung. Die colorimetrische Methode der Vff. beruht darauf, daß reines, krystallisiertes Chlorophyll abgewogen u. mit seiner Lsg. von bekanntem Gehalt der Extrakt aus Blättern oder die Lsg. von Chloro-

phyllderivaten, z. B. von Chlorophyllinsalzen, verglichen wird. Um die gelben Pigmente unschädlich zu machen, verseifen sie die carotinhaltige Lsg. mit alkoh. Kali, äthern die gelben Farbstoffe aus, vergleichen die erhaltene Chlorophyllinlsg. mit unverseiftem oder verseiftem krystallisiertem Chlorophyll und erhalten so das äquivalente krystallisierte Chlorophyll. Liegt amorphes Chlorophyll vor, so ist sein Gewicht um etwa 38% größer als der farbäquivalente Betrag von krystallisiertem Chlorophyll, da die Mol.-Geww. des phytolhaltigen u. phytolfreien Chlorophylls ungefähr 955 und 691 sind. Nach dieser Methode fanden die Vff. in verschiedenen Blättern $^1/_2$ bis über 1% der Trockensubstanz an Chlorophyll. Bisher hat man den Chlorophyllgehalt der Blätter zu hoch, den der Chloroplasten aber unbegreiflich niedrig angegeben.

Experimenteller Teil. Vgl. darüber hauptsächlich das Original. — *Quantitative Best. von Chlorophyll.* Verreibt man 0,05 g Chlorophyllkrystalle mit 4 ccm konz. methylalkoh. KOH einige Min. in der Achatschale, nimmt mit wenig W. auf und verd. mit A. auf 200 ccm, so zeigt die Lsg. 98% des Farbwertes vom unverseiften Chlorophyll und stimmt mit letzterem in der Nuance gut überein. Zur Vergleichslsg. eignet sich eine solche von 0,025 g krystallisiertem Chlorophyll in 1 l A. Man verd. die Extrakte für die colorimetrische Best. so, daß 1 kg trockener Blätter 200 l Extrakt liefert. — Zur quantitativen Gewinnung des Phäophytins wurden die Pflanzen so vollständig als möglich extrahiert und perkoliert u. die Chloroformlsg. des Phäophytins vor dem Fällen mit A. sehr stark eingeengt. Die Behandlung des Rohchlorophylls mit Oxalsäure, sowie die Umfällung wurden nach WILLSTÄTTER und HOCHEDER (LIEBIGS Ann. **354**. 220; C. **1907**. II. 910) vorgenommen. Die Ausbeuten an Phäophytin betragen durchschnittlich 3—4 g aus 1 kg trockener Blätter, bewegen sich aber entsprechend dem ungleichen Chlorophyllgehalt der Blätter von verschiedenen Pflanzen in weiten Grenzen. Für die Einheitlichkeit des Phäophytins u. dafür, daß Phytol aus dem noch nicht in reinem Zustand bekannten amorphen Chlorophyll stammt, führen die Vff. Beweise an.

Zur Best. der Phytolzahl kocht man etwa 1 g fein zerriebenes Phäophytin mit 24%ig. methylalkoh. KOH (5—6 ccm) 2 Stdn. lang im Wasserbad in einem reagensglasähnlichen Gefäß von 30—40 ccm Inhalt mit verjüngtem Hals u. aufgeschliffenem Kühlrohr (bei größeren Mengen im Rundkölbchen mit aufgeschliffenem Kühler), extrahiert dann 5—6-mal mit Ä. im nämlichen Gefäß ohne Zusatz von W. unter gutem Verrühren und Ausschütteln, wäscht die vereinigten äth. Lsgg. mehrmals mit W., trocknet mit Na_2SO_4, schüttelt dann 15 Min. lang mit reiner, aber nicht besonders getrockneter Tierkohle (mit 0,1 g bei 200 ccm Lsg. für 1 g Phäophytin), filtriert, dampft ein, spült den Rückstand mit wenig Ä. quantitativ in ein tariertes, leichtes 15 ccm-Kölbchen mit langem Halse und aufgeschliffenem Hahn (Abb. im Original angegeben), verjagt den Ä. durch $^3/_4$ Stdn. langes Erwärmen im Vakuum auf 90° mit eingetauchter Capillare und wägt das Phytolkölbchen auf der analytischen Wage.

Die *Methoxylbest.* nach ZEISEL ergibt für *Phäophorbin* 9,62%; daraus berechnet sich für 2 OCH_3-Gruppen das *Molekulargewicht* zu 645, die *Formel* ist ungefähr $C_{37}H_{39}O_5N_4$. Für *Phäophytin* ergibt die Best. 1 OCH_3, entsprechend dem *Molekulargewicht* 823—903. Die Identität des Methylalkohols wurde nach FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2094; C. **1900**. II. 537) festgestellt und der F. des *Trimethylphenylammoniumjodids* bei 212 und 210° gefunden. — *Phytochlorin e*; rechtwinklige Täfelchen von metallischem Oberflächenglanz, in dünner Schicht hellolive, in dicker kaffeebraun; charakteristische Basizitätszahl ist $2^3/_4$, d. h. aus mäßig konz. äth. Lsg. geht es sehr reichlich in HCl von $2^3/_4$%; die Basizität ist bei exsiccatortrockenen Präparaten unverändert, nach dem Trocknen im Toluolbad oder nach längerem Aufbewahren hat es sich in ein Gemisch schwächer basischer Prodd. verwandelt.

Nach der Analyse enthält es eine größere Kohlenstoffzahl auf 4 N-Atome, als in der früher unter Vorbehalt aufgestellten Formel $C_{30}H_{32}O_4N_4$ enthalten sind. — *Phytorhodin g*; gefunden 65,34—65,49 % C, 5,90 % H und 9,65 % N; dunkle, metallisch glänzende Prismen, sind in der Durchsicht olivbraun, dickere dunkelrotbraun; die äth. Lsg. ist weinrot, rot fluorescierend, die saure smaragdgrün; einmal isoliert, löst es sich nicht mehr in Ä. und auch nicht in 9 %ig. HCl; sll. in NH_3, unl. in Chlf. und Bzl.; beträchtlich l. in sd. h. A. und Eg.; läßt sich unverändert aufbewahren. (LIEBIGS Ann. **371**. 1—32. 20/12. [6/10.] 1909. Chem. Lab. Schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

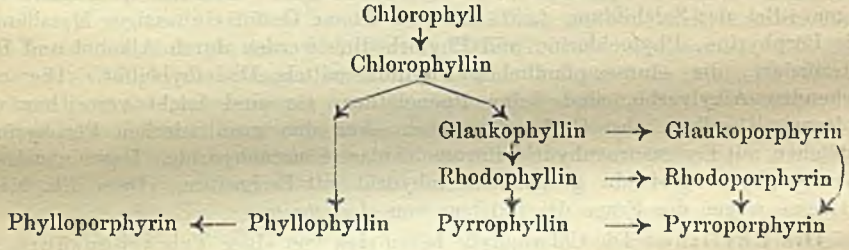
Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll.* VIII. *Über den Abbau von Chlorophyll durch Alkalien;* von **Richard Willstätter** und **Hermann Fritzsche**. Die Vff. beschreiben vollständiger als WILLSTÄTTER u. PFANNENSTIEL (LIEBIGS Ann. **358**. 205; C. **1908**. I. 957) die Stufen des Abbaues von dem ersten Prod. der Verseifung an, dem Chlorophyllin, bis zur letzten alkalibeständigen Mg-Verb. Das Chlorophyllin verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoh. Kali zunächst in blaues Glaukophyllin, darauf in Rhodophyllin und schließlich in zwei weitere rote Verbb., von den Vff. *Pyrrophyllin* und *Phyllophyllin* genannt. Die *Phylline* und die *Porphyrine* sind Carbonsäuren (natürlich auch die anderen Derivate des Chlorophylls); sie werden ihrer äth. Lsg. von sehr verd. Alkalien quantitativ entzogen. Bei der Salzbildung trifft auf je 2 Atome O ein einwertiges Metallatom. Die Porphyrine, Phytochlorine und Phytorhodine werden durch Alkohol und HCl esterifiziert, die säureempfindlichen Phylline mittels Dimethylsulfat. Die entstehenden Alkylverbb. sind keine Phenoläther, sie sind leicht verseifbar wie Chlorophyll selbst, also Carbonsäureester. Aus den zweibasischen Porphyrinen entstehen mit Essigsäureanhydrid intramolekulare Säureanhydride. Das einbasische Pyrroporphyrin gibt ein gemischtes Anhydrid mit Essigsäure. (Diese Rk. bietet Interesse wegen der Frage der Existenz von *Acethämin.*)

Die Phylline. Die Chlorophylle leiten sich von einer Tricarbonsäure ab. Im krystallisierten Chlorophyll wurden zwei Carboxymethyle gefunden (vgl. vorst. Ref.), über die Funktion des dritten Carboxyls wird später berichtet werden. Bei der Verseifung desselben entsteht eine dreibasische Säure (Chlorophyllin); denn die Methylierung von Chlorophyllinkalium liefert Chlorophyllintrimethylester. Dieser ist viel leichter l. als das krystallisierte Chlorophyll u. ähnlich einem Prod., das aus Chlorophyll bei längerer Einw. von Methylalkohol gebildet wird; Chlorophyll verliert dabei sein Krystallisationsvermögen u. wird sll. Aus dem aus amorphem Phytolesterchlorophyll dargestellten unreinen Chlorophyllinsalz erhält man mittels Dimethylsulfat reinen Dimethylester, der identisch ist mit dem Trimethylester aus krystallisiertem Chlorophyll. Die Verseifung des Esters führt nun zu reinem Chlorophyllinsalz, das vollkommen mit dem K-Salz aus krystallisiertem Chlorophyll übereinstimmt (beide zeigen das Verhältnis 1 Mg : 2,89 K, bezw. 1 Mg : 2,83 K). Die verschiedenen Präparate des Chlorophyllintrimethylesters und auch das ll. Derivat des krystallisierten Chlorophylls sind nicht einheitlich, fraktionierte Umfällung scheidet sie in einen schwerer l. grünen und einen viel mehr blauen Ester, die einander in der Zus. sehr nahe stehen. Diese Salze u. Ester sind die ersten noch grün gefärbten Prodd. der Verseifung von Chlorophyll. Entgegen MARCHLEWSKIS Ansicht (vgl. MARCHLEWSKI, KOZNIEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 616; C. **1908**. I. 957; vgl. auch C. **1907**. II. 1418) sind Chlorophyllin und das Alkachlorophyll der Literatur nicht identisch; im Alkachlorophyll fehlt das Mg; sein hoher N-Gehalt zeigt an, daß es viel weiter abgebaut ist, als die sämtlichen Phylline. Die Verschiedenheit desselben vom Chlorophyllin ist darauf zurückzuführen, daß zu seiner

Darst. frisches Gras heiß extrahiert wurde, und solche Extrakte enthalten hauptsächlich zers. Chlorophyll.

Bei weiterer Einw. von Alkalien auf Chlorophyllin (bei 100—200°) entstehen unter Abspaltung von CO_2 als erste Umwandlungsprodd. *Glauko-* u. *Rhodophyllin*, zwei Dicarbonsäuren von intensiv roter Fluorescenz, die in den physikalischen Eigenschaften und im Verhalten einander sehr ähnlich sind. Bei diesen säureempfindlichen Phyllinen läßt sich eine Fraktionierung auf die charakteristische Abstufung der sauren Eigenschaften gründen. Glaukophyllin z. B. geht aus Ä. in $^1/_{500}$-n. NH_3 vollständig über, in $^1/_{5000}$-n. NH_3 nur spurenweise u. gar nicht in verd. Dinatriumphosphat; die schwächer sauren Beimengungen werden also zurückgelassen, die stärker sauren dem Glaukophyllin mittels Na_2HPO_4 entzogen. Neben dem Rhodophyllin tritt bei 200° schon ein einbasisches Phyllin auf, ein zweites bei 225—240°; Alkalien bei höherer Temp. vertragen die Mg-haltigen Farbstoffe nicht. — Die beiden ein Carboxyl enthaltenden Phylline, *Pyrro-* u. *Phyllophyllin*, sind einander optisch u. chemisch ähnlich, aber ihre Salze zeigen Unterschiede in der Löslichkeit. Phyllophyllin bildet ätherl. Alkali- und Erdalkalisalze; es tritt zuerst auf, gewöhnlich allein neben den zweibasischen, ist leichter zersetzlich und verschwindet aus dem Reaktionsprod. bei etwas höherer Temp., so daß dann ausschließlich Pyrrophyllin erhalten wird.

Die genetischen Beziehungen zwischen den Phyllinen zeigt folgende Tabelle:



Von den Dicarbonsäuren sind Pyrro- und Phyllophyllin durch den schwach sauren Charakter unterschieden. . Die Monocarbonsäuren sind viel leichter zersetzlich als Rhodophyllin, besonders leicht verliert Phyllophyllin das Mg, es wirkt auf den Komplex des eigenen Moleküls ansäuernd, sobald seine Lsgg. eine gewisse Konzentration überschreiten. Der Aschengehalt erreicht bei diesen einfachsten Phyllinen 7,5% MgO.

Die Hauptmerkmale der Mg-haltigen Carbonsäuren zeigt Tabelle I.

Die Porphyrine. Wegen des Zusammenhangs mit den Phyllinen ersetzen die Vff. den früher gebrauchten Namen *Alloporphyrin* durch *Rhodoporphyrin*. Rhodoporphyrin ist entgegen MARCHLEWSKIs Annahme (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 849; C. **1908**. I. 1462) nicht identisch mit der *Phyllopurpurinsäure* von TSCHIRCH (vielleicht hat bei ihrer Darst. die Chlorophyllsubstanz etwas von einem fremden Metall komplex aufgenommen). *Glauko-* u. *Rhodoporphyrin* sind äußerst schwierig l., gut krystallisierende Verbb., im Vergleich mit anderen Chlorophyllderivaten mittelstarke Basen. Die Monocarbonsäuren sind stärker basisch und reichlich l. in vielen Lösungsmitteln. Eigenschaften siehe Tabelle II.

Das stärker basische von den eincarboxyligen Porphyrinen dürfte identisch sein mit dem Phylloporphyrin der Literatur, doch ist letzteres wahrscheinlich (hauptsächlich dem Absorptionsspektrum nach) mehr oder weniger von anderen Porphyrinen begleitet gewesen. Mit der Reinigung durch das Zinksalz nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI lassen sich die anderen Porphyrine nicht abtrennen, weil sie alle wl. Zinkverbb. liefern. Auch bei der Isolierung mittels HCl ist eine wieder-

Tabelle I.

	Chlorophyllin	Glaukophyllin	Rhodophyllin	Pyrrophyllin	Phyllophyllin
Farbe in Äther	grün	blau	blaurot	blaustichig rot	blaustichig rot
In Chloroform	—	unl.	unl.	ll.	zll.
Acidität	dreibasisch	zweibasisch	zweibasisch	einbasisch	einbasisch
In $^1/_{10}$-n.Ammoniak	vollständig löslich			unlöslich	
Verhalten gegen Dinatriumphosphat	selbst in sehr verd. Phosphat ll.	von 0,5% Phosphat aufgenommen, in 0,1% unl.		unlöslich	
Ammoniumsalz in Äther	unlöslich				sll.
Salzsäurezahl des Porphyrins	—	$3^1/_2$	3	$1^1/_2$	$^1/_2$—$^3/_4$
Löslichkeit des Porphyrinchlorhydrats in HCl	—	ll.	unl.	unl.	ll.

Tabelle II.

	Pyrroporphyrin	Phylloporphyrin
Salzsäurezahl	$1^1/_2$	$^1/_2$—$^3/_4$
Löslichkeit des Chlorhydrats in Salzsäure mittlerer Verdünnung	unlöslich	sehr leicht löslich
Farbe einer konz. Lsg. in verdünnter Salzsäure	blaurot, blau tingierend	braunstichig rot, grünlich tingierend
Ausfärbung auf Seide	kupferig rot	dichroitisch, grünlich bronzebraun und kupferig
In Eisessig	kalt schwer löslich	sehr leicht löslich

holte scharfe Fraktionierung mit verdünnterer als 1%ig. HCl nötig, wenn das Phylloporphyrin von ähnlichen Verbb. abgetrennt werden soll. — Die Porphyrine liefern gleich anderen Chlorophyllderivaten komplexe Verbb. mit Metallen. Das Zinksalz des Phylloporphyrins z. B. ist kein Salz, sondern eine freie Carbonsäure mit einem zinkhaltigen Komplex. Auch die *Salze der Mesoporphyrinester* von J. Zaleski (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 70; C. **1903**. I. 44) werden durch Substitution des H am N erklärt.

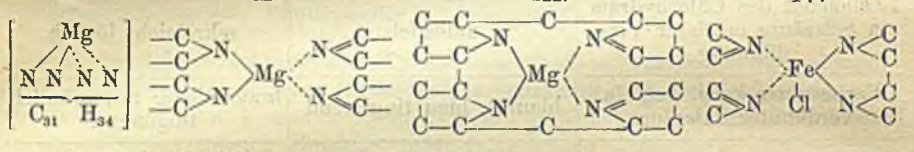
Über die Zus. der Abbauprodukte. Die Analyse der neuen komplexen Substanzen ist schwierig, namentlich wegen der festen Bindung des Ä. Die rohen Ätherate der Phylline können bei 100° im Vakuum gut vom Ä. befreit werden, sind aber nicht so rein wie die umkrystallisierten Derivate. Aus letzteren, wenigstens den aus trockenem Ä. umkrystallisierten oder damit in der Kälte geschüttelten, geht der Ä. erst nach 2—4 Monate langem Erhitzen im Vakuum auf 100—140° weg, wobei die empfindlichen Substanzen Zers. erleiden können. Nach

16-stdg. Erhitzen im vollkommenen Vakuum der Hg-Pumpe auf 100° hielten die Phylline noch 1 Mol. Ä. zurück. Durch diesen wird der Gehalt an N und Mg herabgedrückt. — Die Analysen führen zu folgenden wahrscheinlichen Formeln:

Rhodo- und Glaukophyllin, $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg = [MgN_4C_{31}H_{32}](CO_2H)_2$; Pyrro- und Phyllophyllin, $C_{32}H_{34}O_2N_4Mg = [MgN_4C_{31}H_{33}]CO_2H$; Rhodo- und Glaukoporphyrin, $C_{33}H_{36}O_4N_4 = [C_{31}H_{34}N_4](CO_2H)_2$; Pyrro- und Phylloporphyrin, $C_{32}H_{36}O_2N_4 = [C_{31}H_{34}N_4]CO_2H$. Ein Plus von einem C-Atom, das die Analogie mit dem Hämin erwarten ließe, ist nicht unmöglich. Die Glaukoverbb. könnten 2 H-Atome weniger haben als die Rhodoverbb. Die Verbb. mit einem Carboxyl sind wahrscheinlich isomer u. unterscheiden sich durch den Ort des Carboxyls. Legt man für Rhodophyllin die Formel $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg$ zugrunde, so ist den Phyllinen der Komplex $[MgN_4C_{31}H_{34}]$ gemeinsam. Hierin sind ersetzt 3 H durch Carboxyl im Chlorophyll und in den Chlorophyllinen, 2 H-Atome durch Carboxyl im Glauko- und Rhodophyllin, 1 H-Atom durch Carboxyl in Pyrro- und Phyllophyllin. Die Porphyrine leiten sich vom gemeinsamen Kern $[N_4C_{31}H_{36}]$ durch Eintritt von Carboxyl ab.

Nach den früheren Unterss. ist das Metall komplex an den N gebunden. Durch die weiteren Unterss. von Phyllinsalzen u. -estern, namentlich von nur ein Carboxyl enthaltenden Phyllinen und ihren Derivaten, wird nun sichergestellt, daß der O, d. i. das Carboxyl, an der Komplexbildung keinen Anteil hat, und daß nur die N-haltigen Gruppen des Moleküls zur Verfügung stehen, um das Magnesium mit Haupt- und Nebenvalenzen zu binden. Diese Vorstellung wird in Übereinstimmung mit den Anschauungen von A. WERNER über die Konstitution von komplexen Metallverbb. und in Analogie mit den Metallderivaten der Säureimide, des Biurets und Dicyandiamidins (nach LEY und TSCHUGAEFF) ausgedrückt durch Formel I. oder II. Da beim Austritt von Mg Monocarbonsäuren mit C_{32} erhalten werden, der Kern bei der Auflösung des Komplexes demnach weder in 4, noch in 2 Stücke zerfällt, so müssen zwischen den vier N-haltigen

I. II. III. IV.



Resten mindestens drei Verbb. angenommen werden. Fußend auf den Unterss. von KÜSTER über die B. der Hämatinsäuren nehmen die Vff. für das Zentrum des Komplexes etwa Formel III. an, welche die Beständigkeit der komplexen Verbb. als eine Folge der mit dem Metallatom gebildeten fünf- und sechsgliedrigen Ringe erscheinen läßt.

Diese Bildungsweise läßt sich auf das *Hämin* übertragen, das nach der Beständigkeit der Bindung des Fe und nach den Unterschieden in den Spektren von Fe-haltigen und Fe-freien Verbb. der Gruppe kein einfaches Metallsalz ist. Es enthält das Fe-Atom danach komplex gebunden wie in IV. angegeben (vgl. darüber auch die Bemerkungen WILLSTÄTTERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3985; C. **1909**. II. 1810, gegen die Annahme der Bindung des Fe an den Carboxylen durch PILOTY und MERZBACHER).

Experimenteller Teil. (Vgl. darüber auch den theoretischen Teil und das Original.) A. *Phylline*. 1. Tricarbonsäuren. *Chlorophyllinkalium* entsteht aus krystallisiertem Chlorophyll (5 g) in 1 l absol. A. mit 6 Mol. methylalkoh. KOH nach einigen Tagen; es erfolgt augenblicklich ein vollständiger Umschlag der Farbe in braungelb, nach einigen Minuten kehrt die ursprüngliche Chlorophyllfarbe zurück

und die Substanz ist wasserlöslich geworden; entsteht auch durch Verseifung von alkoh. Auszügen von Brennesselblättern (20 ccm 28%ig. methylalkoh. KOH auf 1 kg Pflanzenmaterial); luftbeständiges, blaugrünes, mikrokrystallinisches Pulver; sll. in W. mit brillanter Farbe, ll. in Holzgeist (1 g in 30—50 ccm), l. in A. (aus stark verd. Chlorophyllsgg. entsteht wl. Salz); gibt beim Ansäuern mit wenig NaH_2PO_4 den größten Teil des Chlorophyllins mit reiner Farbe an Ä. ab; aus dem Ä. läßt sich durch W. ein kleiner Teil mit gelbgrüner Farbe herauswaschen; das Chlorophyllin zeigt in Ä. rote Fluorescenz und blaugrüne Farbe, die Lsg. verliert auf Zusatz von A. ihren stark blauen Ton. — Das K-Salz gibt beim Verreiben mit Dimethylsulfat und verschlossenem Stehenlassen des Breis nach 1 Tag den *Chlorophyllintrimethylester* (Entfernung des Dimethylsulfats durch Schütteln mit einem Gemisch aus 1 Vol. Ä. und 5 Vol. PAe.); Flocken (aus Ä. + PAe.). Der grüne Ester ist colorimetrisch beinahe gleichwertig mit krystallisiertem Chlorophyll. Der Methylester zeigt weder basische, noch saure Eigenschaften, ist sll. außer in PAe., die grüne Fraktion ist ein helles grünes Pulver, die andere ein blauschwarzes, mikrokrystallinisches. Wie bei Chlorophyll u. Chlorophyllinen besteht ein Unterschied in der Farbe der äth. und alkoh. Lsg.; der blaue Ester zeigt in Ä. eine wenig grünstichig blaue, in A. eine blaustichig grüne Farbe. In alkoh. Lsg. mit Oxalsäure schlägt unter Austritt von Mg die Farbe des grünen Esters in Olivgrün, die des blauen in Violettblau um; die Mg-freien Verbb. sind sll. in Chlf., das Derivat des grünen Esters mit olivbrauner, das des blauen mit olivgrüner Farbe; mit alkoh. KOH bilden sie überwiegend Phytorhodine.

2. Dicarbonsäuren. *Glaukophyllin;* aus Chlorophyllincalcium und konz. methylalkoh. KOH im Autoklaven bei 140° nach 5 Stdn. oder aus Chlorophyllinkalium mit konz. methylalkoh. KOH bei 140° nach $6^1/_2$ Stdn.; dunkelblaugraues Pulver aus Prismen, die u. Mk. grün erscheinen; unl. in absol. Ä., l. bei Ggw. von W.; wandelt sich bei längerem Schütteln mit wasserfreiem Ä. um in rhombenförmige Täfelchen, die in Ä. unl. sind; ll. in Aceton, beträchtlich, aber nicht ll. in A., sll. in Pyridin, unl. in W., CS_2, Bzl. und PAe. Die Lsg. des gereinigten Rohprod. in Ä. zeigt rote Fluorescenz mit rein blauer Farbe, umkrystallisiertes l. sich violett; wird durch 1%ig. NaOH in dunkelolivbraunen Flocken gefällt; wird durch 0,01%ig. NaOH quantitativ aus Ä. extrahiert mit violetter Farbe und roter Fluorescenz; die alkal. Lsg. wird beim Stehen rotbraun; 0,001%ig. NaOH entzieht es nicht mehr der äth. Lsg.; die Lsg. in 0,5%ig. Na_2HPO_4 ist violett, wird dann schmutzigrot und braun; wird durch SS. sehr leicht zers. unter Austritt von Mg zum Porphyrin. In Eg. l. es sich mit violetter Farbe, worauf sich die Fl. schnell trübt unter Ausscheidung von flimmernden Krystallblättchen. Gibt (auch Rhodophyllin und die Porphyrine) mit wasserfreier Ameisensäure leicht eine beständige Lsg. von intensiv blaustichig roter Farbe (*Unterschied im Verhalten von Essigsäure und Ameisensäure*); unl. in Benzol-KW-stoffen; geht mit konz., methylalkoh. KOH bei 195—200° nach $3^1/_2$ Stunden in Rhodophyllin über. — K-Salz, $K_2 \cdot C_{33}H_{32}O_4N_4Mg = (C_{31}H_{32}N_4Mg)(CO_2K)_2$; mattviolettes Pulver aus mkr. Prismen; unl. in h. A. — *Rhodophyllin;* aus Chlorophyllincalcium und methylalkoh. KOH entsteht ein K-Salz des Rhodophyllins, $K_2 \cdot C_{33}H_{32}O_4N_4Mg + KOC_2H_5$, das beim Ansäuern Rhodophyllin gibt; aus krystallisiertem Chlorophyll und alkoh. KOH bei 2-stdg. Erhitzen auf 140°, 2-stdg. auf 140—200° und $3^1/_2$-stdg. auf 200°; unl. in Benzol-KW-stoffen; sll. in h. Pyridin (*Pyridinsalz*, kugelige Aggregate von Prismen). — *Rhodophyllindimethylester*, $C_{35}H_{38}O_4N_4Mg$; aus dem beim Verreiben des Rhodophyllinkaliums mit Dimethylsulfat entstehenden Brei bei 12-stdg. Stehen im verschlossenen Gefäß; man verdampft das überschüssige Dimethylsulfat im absoluten Vakuum; glänzende Prismen von violetter Oberflächenfarbe (aus Ä.); beginnt bei 310° zu sintern; sll in h. A., ll. in h. Chlf. u. Essigester, zwl. in Ä. u. h. Holzgeist,

unl. in PAe.; Alkalien verseifen zu Rhodophyllin, SS. führen ihn in Porphyrinester über.

3. Monocarbonsäuren. *Pyrrophyllin.* Zur Darst. erhitzt man 5 g Rhodophyllin (rohe Krystallisation) mit 200 ccm konz. methylalkoh. KOH $3^1/_2$ Stdn. im Autoklaven auf 225—230°, verd. mit 300 ccm W. und extrahiert aus dem K-Salz, das in 6—7 l W. suspendiert ist, durch dreimaliges Ausschütteln mit je 2 l Ä.; oder man schüttelt das K-Salz mit $^3/_4$ l A. 2 Stdn. lang, filtriert, vermischt die alkoh. Lsg. mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Ä., säuert mit wenig NaH_2PO_4 an und wäscht aus dem Ä. den A. gründlich heraus; zur Krystallisation engt man die getrocknete, äth. Lsg. von 2 Chargen bei gewöhnlicher Temp. auf etwa 30 ccm ein; das Rohprod. bildet Drusen von stahlblau glänzenden oder rötlich graublauen, großen, flächenreichen, spitzwinkligen Tafeln; wird beim Umkrystallisieren aus absol. Ä. weniger blaustichig, bildet rotviolette, glänzende Prismen von sechsseitigem Umriß (u. Mk.), die in der Durchsicht rubinrot erscheinen (das Pulver ist ziegelrot) und gibt dann eine fuchsinähnliche, rein rote, gelbrot fluorescierende Ätherlsg.; das Pulver des Rohprod. ist bräunlich oder violett dunkelrot; ist nach dem Umkrystallisieren in Ä. auffallend weniger l. als das Rohprod., swl. in absol. Ä., träge l. in feuchtem Ä., sll. in h., swl. in k. Bzl. und Toluol, unl. in PAe. und Lg., sll. in Pyridin (*Pyridinsalz* bildet beim Eingießen der Pyridinlsg. in PAe. oft violett glänzende Blättchen); ändert in alkoh. Lsg. mit Alkali die Farbe nicht, die äth. Lsg. verliert ihren blauen Ton mit $^2/_1$-n. NaOH oder KOH, es bilden sich ätherl. Alkalisalze; an wenig W. wird Alkalisalz aus dem Ä. abgegeben, mit mehr W. tritt hydrolytische Dissoziation ein; 0,1 %ig. NaOH l. mit intensiv roter Farbe und entfärbt die äth. Lsg.; ohne Ä. färbt sich die Lauge mit Pyrrophyllin nicht an; 0,01 %ig. NaOH färbt sich mit der äth. Lsg. nur sehr wenig an, beim Stehen scheiden sich geringe Mengen hellviolette Nadeln des Salzes ab. — Konz. Oxalsäurelsg. entfärbt die äth. Lsg. und nimmt das entstandene Porphyrin mit violetter Farbe auf; sll. in Eg. unter Eliminierung des Mg und B. lebhaft glänzender Blättchen; mit konz. H_2SO_4 entsteht eine stark blaustichig dunkelrote Lsg.; gibt beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH kein Phyllophyllin. — $K \cdot C_{32}H_{33}O_2N_4Mg$; aus der Rohkrystallisation in A. mit methylalkoh. KOH; schwere, kurze, dunkelrote Prismen; zeigt je nach dem Ausgangsprod. verschiedene Löslichkeit in A. — NH_4-Salz; aus der äth. Lsg. mit $^1/_1$-n. NH_3; leuchtend rote Nädelchen. — $Ca(C_{32}H_{33}O_2N_4Mg)_2$; aus dem l. K-Salz mit $CaCl_2$; rosafarbige Nädelchen; wird durch Kochen mit A. nicht unl. gemacht. — *Phyllophyllin;* Darst. aus der alkoh. Mutterlauge des rohen Rhodophyllinkaliums (Willstätter, Pfannenstiel, Liebigs Ann. **358**. 221); man versetzt mit Ä., säuert die alkoh.-äth. Lsg. mit NaH_2PO_4 an, wäscht mit W., entfernt durch oftmaliges Ausschütteln mit 0,03 %ig. NH_3 die zweibasischen Phylline, verarbeitet die äth. Lsg. auf die ätherlöslichen Salze des Phyllophyllins, macht mit konz. NH_4Cl-Lsg. frei und wäscht die äth. Lsg. mit kleinen Mengen von 0,03 %ig. NH_3, so lange sich dieses anfärbt. Die äth. Lsg. zeigt blaustichig rote Farbe und rote Fluorescenz; verliert das Mg leichter als die Pyrroverb.; die Lsg. der freien S. ist nur in Verdünnung existenzfähig; bei längerem Stehen der äth. Lsg. tritt auch Spaltung in das Porphyrin ein, das abgespaltene Mg neutralisiert einen Teil des Phyllophyllins zum ätherlöslichen Mg-Salz; mit $^1/_1$-n. NH_3 entsteht das NH_4-Salz, dessen Hauptmenge im wss. NH_3 klar gel. ist, durch Aussalzen aber mehr in die äth. Schicht übergeführt wird; beim Pyrrophyllin krystallisiert das NH_4-Salz aus dem Ä. aus; 0,1 %ig. NaOH extrahiert Phyllophyllin vollständig aus der äth. Lsg., $^2/_1$-n. NaOH färbt sich nicht an, bildet aber das ätherl. Salz; Phyllophyllinsalz gibt mit methylalkoh. KOH bei 225° ein braunes Produkt. — Caesiumsalz, $Cs \cdot C_{32}H_{33}O_2N_4Mg$; blauviolett glänzende, derbe, oft vierseitige Säulen; unl. in W.; einmal auskrystallisiert, wird es auch unl. in Äther; zll. in h. A. und Chlf. —

$K \cdot C_{32}H_{33}O_2N_4Mg$; glänzende, violette Prismen von mkr., sechseckigen Blättchen (aus absol. A. + Ä.); das Pulver ist dunkelrot; l. in Ä. und wenig W., mit viel W. gibt es das freie Phyllin an den Ä. ab; beträchtlich l. in k. A., sll. in Chlf.; verliert im Vakuum 1 Mol. Krystallwasser. — $Ca(C_{32}H_{33}O_2N_4Mg)_2$; ist besonders geeignet zur Isolierung von reinem Phyllophyllin; entsteht in äth. Lsg. mit Kalkwasser oder aus der äth. Lsg. des K-Salzes mit $CaCl_2$; ist fast wie freies Phyllin gefärbt und tingiert so; mattviolette Flocken (bei der Fällung mit A.), hellrote Nadeln (aus Chlf. + A.) von carminroter Pulverfarbe; das rohe Salz l. sich in kleinen Portionen in wenig absol. A., scheidet sich, besonders rasch beim Erwärmen, in Nadeln ab, die nun in A. unl. sind; ist, einmal ausgeschieden, auch nicht mehr l. in Ä., wird aber wieder l. durch Schütteln mit etwas W. und A. und Herauswaschen des A. aus der äth. Lsg.; ll. in Pyridin. — $Mg \cdot C_{64}H_{66}O_4N_8Mg_2$; aus dem ätherl. K-Salz u. $MgCl_2$; flimmernde, feine Prismen (aus A. + Pyridin); unl. in A., Chlf. und trockenem Ä., ll. in Ä. und wenig W. ohne blaues Tingieren, mit Ä. und viel W. entsteht die blau tingierende Lsg. der freien Säure.

B) *Porphyrine.* 1. Dicarbonsäuren. *Glaukoporphyrin*; aus völlig gereinigten Rohlsgg. von Glaukophyllin mit verd. HCl oder aus krystallisiertem durch Schütteln mit 15%ig. HCl und etwas Ä.; rotviolette, mkr. Nadeln (beim Eintropfen der Pyridinlsg. in viel h. Eg.), braune bis braunrote prismatische, gerade abgeschnittene, spindelähnliche Formen (aus Ä.); swl. in Ä., unl. in Ä. in krystallisierter Form; die Lsg., dargestellt durch Ausäthern aus sehr verd. HCl, ist blaustichig rot; weniger blaustichig ist Rhodoporphyrin, noch weniger Phyllo- und Pyrroporphyrin; swl. in h. A., unl. in Chlf. etc.; ll. in Pyridin; wl. in h. Eg., sll. in Ameisensäure, dunkelviolett, verd. blau; sintert beim Erhitzen unter Zers., die bei 270° beginnt und bei 290—295° vollständig wird; die beim Überhitzen auftretenden Dämpfe röten den mit HCl getränkten Fichtenspan. Die verdünnte salzsaure Lsg. ist blauviolett, die konz. salzsaure dunkelrotviolett; 15%ige HCl löst träge, 20%ige leicht; fällt im Gegensatz zu Rhodoporphyrin aus der Lösung in verdünnter HCl nicht aus; Basizitätszahl etwa $3^1/_2$; 0,1%ige NaOH löst die feste Substanz teilweise mit gelbstichig roter Farbe; beim Erkalten der erwärmten Lsg. fällt das Na-Salz in feinen Krystallen aus; wird der äth. Lsg. durch 0,1%ig. NaOH und durch sehr verd. NH_3 entzogen. — Zinkverb.; aus der Lsg. in Eg. mit Zinkacetat; violett glänzende, gerade abgeschnittene Prismen. — $K_2 \cdot C_{33}H_{34}O_4N_4 + 4H_2O$; dünne, hellbraune Blättchen; l. in A. u. W. — *Rhodoporphyrin*; zur Darst. l. man am bequemsten Rhodophyllin unter gelindem Erwärmen in Pyridin u. trägt langsam in viel Eg. ein; glänzende, rotbraune Stäbchen; die charakteristische Salzsäurezahl ist wohl 3. Die Pyridinlsg. gibt beim Eingießen in eine Lsg. von Zinkacetat in Eg. eine komplexe Zinkverbindung in roten Nadeln; mit einer Lsg. von $FeCl_3$ in Eg. entsteht eine komplexe Eisenverbindung, feine, braune, glitzernde Blättchen (grauschwarzes, krystallinisches Pulver); ll. in 0,1%ig. NaOH, wl. in Ä. — $K_2 \cdot C_{33}H_{34}O_4N_4K_2 + 6H_2O$; glänzende, kleine Prismen,; unl. in A. — *Dimethylester*, $C_{35}H_{40}O_4N_4$; aus Rhodophyllinester und h. Eg. nach dem Erkalten; kupfrig glänzende, schräg abgeschnittene Prismen; sll. in Chlf., ll. in h. Eg. und Bzl., unl. in A. u. Ä.; (HCl-Salz; fällt beim Verd. der Lsg. in konz. HCl aus; ll. in A.); Basizitätszahl 6,5; wird von w., alkoh. KOH verseift.

2. Monocarbonsäuren. *Pyrroporphyrin.* Darst. durch Schütteln der Rohlsg. von Pyrrophyllin mit verd. HCl; man neutralisiert annähernd den sauren Auszug und extrahiert mit Ä.; zur Reinigung extrahiert man die äth. Lsg. mit $1^1/_2$ bis 2%ig. HCl, wäscht die saure Lsg. mit Ä. und äthert sie nach dem Verdünnen auf das 3—4-fache Volumen wieder aus. Gemische von Phyllo- und Pyrroporphyrin lassen sich dadurch fraktionieren, daß man wiederholt mit $^1/_2$- und zum Schluß mit 1%ig. HCl extrahiert; der zurückbleibende Ä. enthält nur noch die Pyrroverb.;

die salzsaure Lsg. ist oft mit Ä. zu waschen, um reines Phylloporphyrin zu liefern; bläulich glänzende, große, gerade abgeschnittene Prismen (aus Ä.); entsteht aus isoliertem Pyrrophyllin durch Zers. mit Eg., in welchem es zum Unterschied von Phylloporphyrin in der Kälte wl. ist; Blättchen von blaugrauem Oberflächenglanz (aus Eg.); entsteht weiter beim Erhitzen von Glauko- u. Rhodoporphyrin mit methylalkoh. KOH auf 195—200°. Zwischen den verschiedenen Präparaten bestehen Differenzen in den Löslichkeitsverhältnissen. — *Phylloporphyrin*; zur Darst. trennt man bei der Aufarbeitung der Rhodophyllinmutterlauge das schwach saure Phyllophyllin von Glauko- u. Rhodophyllin mittels NH_3 und behandelt die Rohlsg. nach dem Beispiel der Darst. von Pyrroporphyrin mit S. oder man zers. die alkoh. Mutterlauge von der Isolierung des rohen Rhodophyllinkaliums mit HCl und fraktioniert das Gemisch der Porphyrine nach WILLSTÄTTER und MIEG; zur Reinigung schüttelt man das Rohprod. mit 4%ig. HCl, verd. die HCl auf 1% Chlorwasserstoff, wäscht gründlich mit Ä. aus und neutralisiert. Aus Chlorophyll gewinnt man Phylloporphyrin direkt durch Erhitzen mit methylalkoh. KOH auf die Temp. der Rhodo- u. Phyllophyllinbildung und Zers. des Reaktionsprod. mit S. Es entsteht ferner reichlich aus Phäophytin oder besser Phytochlorin bei 6-stdg. Erhitzen auf etwa 150° mit methylalkoh. KOH.

Phyllo- u. Pyrroporphyrin krystallisieren in dunkelroten Prismen mit violettem metallischem Glanz; die Krystalle der Phylloverb. sind zugespitzt, die des Pyrroporphyrins gerade abgeschnitten. Die Pulver sind bräunlich bordeauxfarben, das des Phyllo- mehr blaustichig, das des Pyrroporphyrins mehr braunstichig. Sie sind swl. in Ä., k. A. u. Holzgeist, unl. in Bzl. u. CS_2, zll. (besonders Pyrro) in h. Chlf. u. Aceton, sll. in Pyridin; Phyllo ist sll. in Eg. mit dunkelviolettroter Farbe u. stark violettem Tingieren, das beim Erwärmen verschwindet; das in Eg. wl. Pyrro gibt eine nur wenig blaustichig rote Lsg., die sich beim Erwärmen nicht ändert. Pyrro fluoresciert in äth. Lsg. schwach, aber deutlich, Phyllo sehr schwach; diese Lsgg. sind bräunlichrot, mit weniger blauer Nuance als bei Rhodo- und Glaukoporphyrin. Das Chlorhydrat von Pyrro fällt in freien Prismen fast vollständig aus 6%ig. HCl aus, rascher u. quantitativ aus 12—20%ig. HCl. Das HCl-Salz des Phyllo tingiert in A. grünlich, die Lsg. ist blaustichig, aber dunkler als die des Salzes von Pyrro. die hellkirschsaftfarbig ist; mit überschüssiger HCl wird die alkoh. Lsg. von Phyllo violett. — Mit sehr verd. Alkalien (0,01%ig. NaOH) entstehen in der Durchsicht klare, gelbstichig rote Lsgg., in der Aufsicht zeigt sich die Fl. von Partikeln erfüllt; auf Zusatz von stärkerer Lauge sieht man braungelbe Nadeln; bei sehr starker Verdünnung gehen die Porphyrine durch hydrolytische Spaltung wieder in Ä. — Mit Cu-Salzen geben die Eg.-Lsgg. rote Prismen (die Cu-Verb. des Pyrro ist heller). Mit Zinkacetat in Eg. entstehen bei Pyrro hellrote lange Prismen (Pulver scharlachrot), die leichter l. Zinkverb. des Phyllo bildet violettglänzende, dunklere und derbere Prismen, die in der Durchsicht rot sind (bläulichrotes Pulver.)

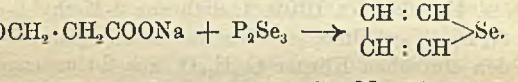
Verbindungen des Pyrroporphyrins. *Chlorhydrate;* Verb. $C_{32}H_{36}O_2N_4 \cdot 2HCl$; aus der Lsg. in konz. HCl und h. W.; feine, zugespitzte, braune Prismen; ll. in A. — $C_{32}H_{38}O_2N_4 \cdot 3HCl$; aus der Lsg. in 20%ig. HCl beim Schütteln mit Chlf.; violettglänzende, olivbraune bis rote, dünne, rhombenförmige Täfelchen (aus Chlf.). — Verb. mit 1 Mol. Goldchlorwasserstoff; rote Flocken. — $K \cdot C_{32}H_{35}O_2N_4$; weiche, violettbraune, in der Durchsicht rote Blättchen (aus A.); wird durch W. in Flocken und darauf in heller rotbraune Prismen verwandelt; unl. in W. — $Mg \cdot C_{64}H_{70}O_4N_8$; aus der h. alkoh. Lsg. des K-Salzes und wss. $MgCl_2$; rot, krystallinisch, unl. — *Methylester*, $C_{33}H_{38}O_2N_4$; entsteht beim Kochen mit methylalkoh. HCl; lange Prismen (aus Ä.); sll. in k. Chlf., Aceton, Eg. u. h. Essigester, zll. in Ä., swl. in h. A.; wird durch alkoh. KOH leicht verseift. — *Acetylverb.*, $C_{34}H_{38}O_3N_4$; entsteht mit h.

Essigsäureanhydrid; in der Durchsicht rote, rhombenförmige Blättchen oder lange oder breite Prismen (aus h. Essigsäureanhydrid); sll. in k. Chlf., Aceton und Bzl., recht ll. in Essigester, träge, aber beträchtlich l. in Ä., swl. in h. A., unl. in PAe.; die äth. Lsg. reagiert nicht mit verd. NaOH. — Salze des Phylloporphyrins. $C_{32}H_{36}O_2N_4 \cdot 3HCl$; wird aus 20%ig. HCl von Chlf. mit dunkelrotvioletter Farbe extrahiert; violett glänzende, vierseitige Prismen; sll. in A. — $Mg \cdot C_{64}H_{70}O_4N_8$; beim Fällen der Lsg. in A. und alkoh. KOH mit wss. $MgCl_2$; bräunlichrote Flocken; bildet keine ätherlöslichen Salze.

Über die Absorptionsspektra der Verbb. vgl. das Original.

Zum Umkrystallisieren von Hämin löst man unverd. in Pyridin, trägt in Eg. ein und gibt etwas wss. NaCl-Lsg. zu. (LIEBIGS Ann. **371**. 33—124. 20/12. [6/9.] Chem. Lab. schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

Ida Foà, *Über eine neue Selenverbindung. Selenophen*, C_4H_4Se, läßt sich, wie Thiophen, durch Erhitzen von Natriumsuccinat mit Phosphortriselenid gewinnen:



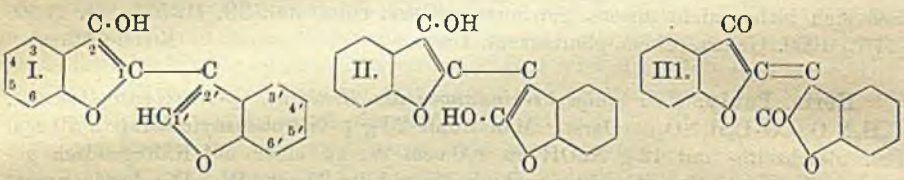
$$NaCOOCH_2 \cdot CH_2COONa + P_2Se_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH:CH \\ | \\ CH:CH \end{matrix} > Se.$$

P_2Se_3 stellt man nach HAHN (Journ. f. prakt. Ch. **93**. 430) durch Erhitzen eines Gemisches von Se und rotem P im Verhältnis von 3 : 2 Mol. im CO_2-Strome bis zum vollständigen Schmelzen dar. Die besten Ausbeuten an Selenophen erhält man, wenn man ein inniges Gemisch von 100 g P_2Se_3 u. 52,91 g Natriumsuccinat in einem Verbrennungsrohr, das mit zwei eisgekühlten U-Röhren in Verb. steht, erhitzt. Gelbliche Fl., C_4H_4Se, $Kp._{250}$ 147—149°, unl. in W., wl. in A., sll. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Färbung; gibt in einer Lsg. von Isatin in konz. H_2SO_4 eine dunkelrote Färbung, zeigt ferner die Rk. von LAUBENHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**. 224), eine blaugrüne Färbung; beim Eingießen dieser Fl. in W. tritt unter Violettfärbung eine Trübung ein; eine Bromverb. des Selenophens ließ sich bisher nicht unzers. gewinnen. (Gazz. chim. ital. **39**. II. 527—34. 17/12. [14/7.] 1909. Genua. Chem.-pharmazeut. Inst.) ROTH-Cöthen.

Herm. Pauly, *Über einige Verbindungen des Histidins. p-Nitrobenzoylhistidin*, $C_6H_8N_3O_2(CO \cdot C_6H_4NO_2)$. Darst. Man tropft 20 g p-Nitrobenzoylchlorid in 70 ccm Bzl. gleichzeitig mit 12 g NaOH in 100 ccm W. zu einer mit Kältegemisch gekühlten Lsg. von 10 g Histidinmonohydrochlorid in 25 ccm W. Die bordeauxrote Reaktionsfl. wird vom Bzl. getrennt, mit konz. HCl angesäuert und von der abgeschiedenen Nitrobenzoesäure abfiltriert. Die ammoniakalisch gemachte Fl. wird auf die Hälfte eingedampft und mit Essigsäure angesäuert. Nadeln, F., unkorr., 251—252°, ll. in h., wl. in k. W., swl. in h. A. Rk. mit Diazobenzolsulfosäure positiv. L. in SS. und Basen. — *Histidinanhydrid*, $C_{12}H_{14}O_2N_6$ (vgl. FISCHER, SUZUKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4184; C. **1906**. I. 452). Darst. durch 2-stdg. Erhitzen von Histidinmethylester in einem evakuierten Glasrohr im Wasserbad. Die erstarrte Reaktionsmasse wird aus h. W. umkrystallisiert, wobei 60% l-Anhydrid in Lsg. gehen und 5% dl-Anhydrid ungel. zurückbleiben. — *l-Histidinanhydrid*. Aus W. in prismatischen Stäbchen mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die erst bei 140° völlig entweichen. F. im K-Na-Acetatbade (3 Gewichtsteile K- u. 2 Gewichtsteile Na-Acetat) 328°. 1 g l. in 11 g h. W. Best. des Mol.-Gew. in Eg. $[\alpha]_D^{20} = -66,24°$ (1,0221 g krystallwasserhaltige Substanz in 6,0501 g n. HCl, $D._4^{20}$ 1,0940, α_D^{20} im 1 dcm-Rohr = —10,49°). Rk. mit Diazobenzolsulfosäure positiv. — *Ag-Verb.*, $C_{12}H_{12}O_2N_6 \cdot Ag_2$. B. 0,27 g l-Anhydrid, gel. in 50 ccm W. werden zu 0,4 g $AgNO_3$ in 10 ccm W. gegeben. Aus der schwach ammoniakalisch gemachten Lsg. fällt die

amorphe Ag-Verb. Die *Hg-Verb.* entsteht analog. Die Salzbildung erfolgt am Imidazolring, nicht am Diketopiperazinring, denn Alaninanhydrid mit demselben Diketopiperazinring gibt mit $AgNO_3$ u. $HgNO_3$ keine Salze. Mit 2 Mol. Jodmethyl bildet sich ein *Methylderivat des l-Histidinanhydrids.* Sirup, sll. in W. Erstarrt über H_2SO_4 zu zerfließlichen Nadeln. Gibt wl. Salze mit Pikrinsäure, Au- u. Pt-Chlorwasserstoffsäure. — *dl-Histidinanhydrid.* B. bei der Darst. von l-Anhydrid aus Histidinmethylester, in besserer Ausbeute bei der Anhydrisierung des Äthylesters bei 160°. In h. W. swl. Krystallisiert aus der schwach salzsauren Lsg. beim Neutralisieren mit NH_3 in kleinen, rautenähnlichen Krystallen, die tannenbaumförmige Aggregate bilden, F. 328°. Mit $AgNO_3$ u. $Hg(NO_3)_2$ entstehen Ndd., mit CuO Blaufärbung, mit Diazobenzolsulfosäure Rotfärbung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 75—81. 28/1. 1910. [12/12. 1909.] Würzburg. Univ.-Lab.) GUGGENHEIM.

K. Fries und **W. Pfaffendorf**, *Über ein Kondensationsprodukt des Cumaranons und seine Umwandlung in Oxindirubin.* Vff. haben aus 5-Methyl-2-cumaranon, bezw. dem 4-Methyl-2-oxy-ω-chloracetophenon eine der früher (vgl. FRIES u. FINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4284; C. **1909**. I. 380) aus 4-Methyl-2-cumaranon erhaltenen isomere *Verb.* $C_{18}H_{14}O_4$ erhalten, die der früheren in jeder Beziehung gleicht, desgleichen auch den einfachen Körper $C_{16}H_{10}O_4$ aus 2-Cumaranon, von dem die genannten Isomeren Dimethylabkömmlinge sind, und die Konstitution dieser Verbb. aufgeklärt. Dem Körper $C_{16}H_{10}O_4$ kommt die Konstitution II. zu; Vff. bezeichnen ihn als Leukoxindirubin; seine Entstehung (vgl. auch den experimentellen Teil) ist so zu erklären, daß unter dem Einfluß des kondensierend wirkenden Alkalis zwei Moleküle des Cumaranons, das hierbei als 2-Oxycumaron reagiert, zu 2-Oxy-1,2'-dicumaron (I., natürlich ist auch die entsprechende Ketonformel in Betracht zu ziehen) zusammentreten, das durch Oxydation in II. und III. übergeht. Die aus 5-Methyl-2-cumaranon erhaltene Verb. $C_{18}H_{14}O_4$ ist als 5,5'-Dimethylleukooxyindirubin, die früher (l. c.) aus 4-Methyl-2-cumaranon erhaltene isomere Verb. als *4,4'-Dimethylleukooxindirubin* zu bezeichnen.



Experimentelles. I. Verbb. aus 2-Cumaranon. (Vgl. FRIES u. FINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4271; C. **1909**. I. 377.) *Phenolchloracetat*, B. aus Phenol (200 g) und Chloracetylchlorid (250 g) durch 5-stdg. Erhitzen auf 135°; $Kp._{65}$ 155°; F. 43°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *2-Oxy-ω-chloracetophenon*, $C_8H_7O_2Cl$, B. aus 100 g Phenolchloracetat und 200 g gepulvertem $AlCl_3$ bei 120° (ca 7 Stdn.); die o-Oxyverb. wird mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, die p-Verb. bleibt zurück; die o-Verb. bildet aus Bzn. weiße Nadeln, F. 74°; Ausbeute ca. 50% der Theorie; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer Bzn. und PAc.; wl. in W. — Das *Phenolacetat* gibt, wie ZAHN fand, mit $AlCl_3$ ca. 30% *o-Oxyacetophenon*, das durch Abtreiben mit Wasserdampf von der gleichzeitig entstehenden *p-Verb.* getrennt wird. — *2-Cumaranon*, $C_8H_6O_2$, B. beim Kochen von 50 g 2-Oxy-ω-chloracetophenon u. 100 g kryst. Natriumacetat in 500 ccm A.; Ausbeute: 35 g; aus Methylalkohol, F. 102°.

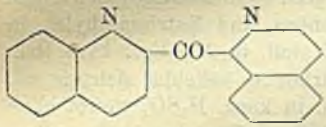
Acetylverb. des 2-Oxy-1,2'-dicumarons, $C_{18}H_{12}O_4$ (I.), B. aus 13,4 g 2-Cumaranon in 100 ccm trockenem Ä. und 2,5 g Natrium, zuletzt unter Erwärmen, wobei sich nach einiger Zeit ein hellgelber, krystalliner Nd., vielleicht das Na-Salz des 2-Oxy-

cumarons, ausscheidet, der aber bald wieder verschwindet, u. Zufügen von Acetylchlorid; weiße Nadeln, aus A., F. 106°; ll. in Bzl., Eg., Ä., schwerer in A., Bzn.; l. in konz. H_2SO_4 mit hellroter Farbe; die Lsg. zeigt sehr starke Grüngelbfluorescenz; l. in wenig A. + verd. NaOH unter schwacher Rotfärbung, auf Zusatz von SS. fällt ein gelber Körper aus, wahrscheinlich die freie Oxyverb., die aber nicht rein erhalten werden konnte. Beim Erhitzen der Acetylverb. mit HCl in Eg. erhält man eine rote Verb., die über 300° schm. — *2,1'-Dioxy-1,2'-dicumaron, Leukooxindirubin,* $C_{16}H_{10}O_4$ (II.), B. beim Erwärmen von 5 g der Acetylverb. in 70 ccm Eg. u. 30 ccm W. mit 10 ccm Perhydrol (MERCK) oder weniger gut durch mehrstündiges Erwärmen mit 2-Cumaranons, bezw. des 2-Oxy-ω-chloracetophenons und Natriumäthylat in alkoh. Lsg.; rechteckige Täfelchen, aus Bzl., F. 185°; zll. in A., Eg., l. in Bzl., wl. in Bzn.; l. in starkem Kali langsam mit roter Farbe; es scheidet sich ein wl. Salz ab; beim Kochen mit Alkalien tritt Zers. ein; l. in konz. H_2SO_4 tiefrot ohne Fluorescenz. Bei mehrstündigem Kochen in Eg. entsteht neben einer swl., gelben Substanz, F. über 280°, das Oxindirubin. Mit Hydroxylamin gibt es ein Monoxim. — *1,2-Biscumaranindigo, Oxindirubin,* $C_{16}H_8O_4$ (III.), B. aus der Leukoverb. oder direkt aus der beschriebenen Acetylverb. durch weitere Oxydation mit Perhydrol oder glatter durch kurzes Erwärmen mit der berechneten Menge Br in Eg.; am besten durch Kondensation von 5 g 2-Cumaranon u. 5 g 2-Oxybenzoylameisensäure (oder ihrem Lacton, dem Diketocumaran, vgl. FRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 234; C. **1909**. I. 539) in 10 ccm Eg. und 30 ccm konz. H_2SO_4, wobei die Temp. nicht über Handwärme steigen darf; orangegelbe Nadeln, aus Eg. u. Bzl., F. 215°, sintert bei 200° etwas zusammen; zwl. in A. und Bzl., l. in Eg., wl. in Bzn.; l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe, in verd., wss. Alkalien beim Erwärmen mit roter Farbe; die konz., h., alkoh. Lsg. färbt sich mit starker Kalilauge tief braunrot, im Vakuum sublimiert es unzers.

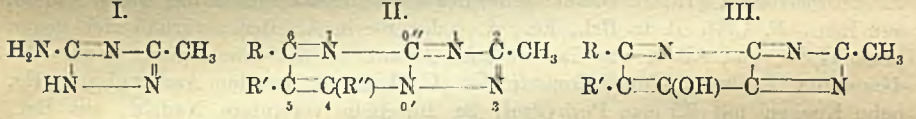
II. Verbb. aus 5-Methylcumaranon. *Acetylverb. des 5,5'-Dimethyl-2-oxy-1,2'-dicumarons,* $C_{20}H_{16}O_4$, B. analog der des einfachen Acetats (s. o.); weiße Nadeln, aus Bzn., F. 133°; ll. in Bzl., Eg., Ä., schwerer in A., Bzn.; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 und Alkali wie das einfache Acetat. — *5,5'-Dimethyl-2,1'-dioxy-1,2'-dicumaron, Leuko-5,5'-dimethyloxindirubin,* $C_{18}H_{14}O_4$, B. aus dem Acetat (5 g) in Eg. beim Kochen mit 15 ccm Perhydrol; zu Büscheln vereinigte Nadeln, aus Bzl., F. 204°; zll. in h. Eg. und A., schwerer in Bzl., noch schwerer in Bzn.; die Lsgg. sind grünlichgelb gefärbt; l. in konz. H_2SO_4 tiefrot ohne Fluorescenz, in starken, wss. Alkalien langsam mit gelbroter Farbe, mit SS. fällt die unveränderte Verb. wieder aus. — Gibt mit Hydroxylamin in alkoh. Lsg. gekocht ein *Monoxim,* gelbe Nädelchen, F. 194°. — Mit Br (1 Mol.-Gew.) gibt die Lsg. des Acetats (1 Mol.-Gew.) in w. Eg. den bereits früher (l. c.) beschriebenen *1,2-Bis-[5-methylcumaran-]indigo, 5,5'-Dimethyloxindirubin;* beim mehrstündigen Kochen der Eg.-Lsg. für sich entsteht ebenfalls die indigoide Verb., daneben aber ein gelber, über 300° schm., in organ. Lösungsmitteln swl. Körper. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 212—19. 22/1. [6/1.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

E. Vongerichten und **L. Krantz**, *Über Chinolinrot.* (I. Mitteilung.) Bei der Oxydation von aus gleichen Molekülen Benzotrichlorid, Chinaldin und Isochinolin mittels Chlorzink dargestelltem Chinolinrot in h. W. (1,5 l W. auf 6 g Substanz) unter Zusatz von H_2SO_4 mit Bichromatlsg. (3 At. O auf 1 Mol. Farbstoff) haben Vff. neben Benzaldehyd eine *Base* $C_{19}H_{12}ON_2$ erhalten, welche für die Aufklärung der Konstitution des Farbstoffes von hervorragender Bedeutung zu sein scheint. Sie ist anscheinend dem MICHLERschen Keton analog konstituiert und dürfte das zu der von A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 4 [1887]) bei der Reduktion des Chinolinrots mit alkoh. Schwefelammonium erhaltenen und von diesem für ein

Analogon des Tetramethyldiaminodiphenylmethans angesehenen Base gehörige Keton darstellen; die Base bildet aus Methylalkohol schwach grau gefärbte, warzenförmige Krystalle, F. 125°; ll. in konz. S. mit gelber Farbe; die Lsg. entfärbt sich beim Verd. mit W.; l. in A., Ä., Chlf.; gibt im Gegensatz zum MICHLERschen Keton mit PCl_5 in Chlf. nur einen intensiv gelb gefärbten, krystallinischen Nd., keinen blauen oder roten Farbstoff. Gibt bei mehrstdg. Erhitzen in alkoh. Lsg. mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Na_2CO_3 ein *Oxim*, $C_{19}H_{13}ON_3$; schwach grau gefärbte, glänzende Blättchen, aus A., F. 245°. — Beim Erhitzen des Ketons mit konz. KOH wird es in Isochinolin und eine N-haltige S., wohl Chinaldinsäure, gespalten, so daß der Base wahrscheinlich die Formel eines *Chinolyl-isochinolylketons* (s. nebenstehende Formel) zukommt; der bei der Oxydation gleichzeitig beobachtete Benzaldehyd dürfte von der Ketongruppe der Base abgespalten worden sein. (Ber. Dtsch. Chem. **43**. 128—30. 22/1. 1910. [27/12. 1909.] Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.



Carl Bülow und **Karl Haas**, *Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen. Über Derivate des 2-Methyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidins aus 2-Methyl-5-amino-1,3,4-triazol.* (Vgl. BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2594; C. **1909**. II. 537; BÜLOW, S. 35; BÜLOW, HAAS, S. 286.) Bei der Kondensation des 5-Amino-2-methyl-1,3,4-triazols (I.) mit 1,3-Diketonen oder ihren Methylenmonosubstitutionsprodd. entstehen Di- oder Trialphyl-, bezw. -arylderivate des 2-Methyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidins (II.) u. mit 1,3-Ketonsäureestern unter Wasserstoffverschiebung die entsprechenden alkylierten oder arylierten 2-Methyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidin-4-hydroxylsäuren (III.). Letztere sind gleich den früher beschriebenen verwandten Verbb. starke SS.



2,4,6-Trimethyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidin, $C_8H_{10}N_4$. Aus C-Aminomethyltriazol u. Acetylaceton in sd. A. in Ggw. von Piperidin. Nadeln aus Lg. + Bzl., F. 141—142°, ll. in W., A., Bzl., Chlf., Eg., weniger l. in Aceton, wl. in Ä. und Lg. — *2,4,5,6-Tetramethyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidin*, $C_9H_{12}N_4$. Aus C-Aminomethyltriazol u. Methylacetylaceton in sd. A. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 116—117°, ll. in W., A., Aceton, Eg., h. Bzl. und Chlf., wl. in Ä. und Lg. — *2,6-Dimethyl-4-phenyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidin*, $C_{13}H_{12}N_4$. Aus C-Aminomethyltriazol u. Benzoylaceton in Eg. Prismen aus Lg. + Bzl., F. 110—111° nach vorherigem Sintern, ll. in Aceton, A., Bzl., Eg., Chlf., wl. in w. W., swl. in sd. Ä. u. Lg. — *2.6-Dimethyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure*, $C_7H_8ON_4$. Aus C-Aminomethyltriazol u. Acetessigester in sd. Eg. Nadeln aus A., F. oberhalb 280°, ll. in h. Eg., zl. in w. W., wl. in sd. Aceton und Essigester, swl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. Läßt sich in wss.-alkoh. Lsg. mit Kalilauge in Ggw. von Phenolphthalein titrieren. — Ag-Salz. Amorph. — Hg-Salz. Amorph. — Pb-Salz. Schuppen. — Cu-Salz. Hellgrüne Nadeln. — Cd-Salz. Nadeln. — Mn-Salz. Spieße. — Zn-Salz. Krystalle. — Mg-Salz. Nadeln. — Ca-Salz. Nadeln. — *2,6-Dimethyl-5-äthyl-1,3-triazo-7,0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure*, $C_9H_{12}ON_4$. Aus C-Aminomethyltriazol u. Äthylacetessigester in sd. Eg. Krystalle aus A., F. 262°, sll. in sd. Eg., ll. in sd. W., h. A. u. sd. Aceton, wl. in Essigester, swl. in Chlf., Lg., Bzl. Läßt sich mit KOH titrieren. Das K-Salz gibt in wss. Lsg. mit Metallsalzlsgg. teils amorphe, teils krystallinische Ndd. — *2-Methyl-6-phenyl-1,3-triazo-*

7,0'-pyrimidin-4-hydroxylsäure, $C_{12}H_{10}ON_4$. Aus C-Aminomethyltriazol u. Benzoylessigester in sd. Eg. Nadeln aus absol. A., schm. nicht bis 293°, swl. oder unl. außer in Eg. und A.; l. in verd. $NaHCO_3$-Lsg. Läßt sich mit KOH titrieren. Die wss. Lsg. des K-Salzes gibt mit Metallsalzen Umsetzungsprodd., die denen der Dimethyläthylsäure ähneln. Abweichend von den beiden zuletzt beschriebenen Verbb. bewirkt $FeCl_3$ in einer Lsg. des K-Salzes sofort einen gelblichweißen Nd., erzeugt $CaCl_2$ zuerst eine milchige Trübung, dann weiße Fällung u. geben $MgSO_4$ und $BaCl_2$ Gallerten, von denen die erstere sich allmählich in weiße Nadelbüschel umwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 375—81. 12/2. [19/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

H. G. Chapman und **J. M. Petrie**, *Die Hexonbasen von Eiereiweiß.* 680 ccm Eiereiweiß mit 95,7 g Trockensubstanz, 89,6 g Proteinsubstanz u. 12,32 g N wurden 7 Stdn. mit 50 ccm 25%ig. H_2SO_4 + 150 ccm W. auf 100° erhitzt, dann weitere 200 ccm H_2SO_4 zugegeben und 69 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Zur Gewinnung, bezw. Trennung der Hexonbasen wurden die Methoden von KOSSEL und KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **31**. 165; C. **1901**. I. 123), KOSSEL, PATTEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 39; C. **1903**. I. 1365) und OSBORNE, LEAVENWORTH, BRAUTLECHT (Amer. Journ. Physiol. **23**. 194; **24**. 252; C. **1908**. I. 385; **1909**. II. 39) verwendet. Es wurden gefunden 2,39% Arginin, 0,66% Histidin, 3,19% Lysin. (Journ. of Physiol. **39**. 341—45. 23/12. 1909. Sydney. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gustave M. Meyer, *Über Darstellung und Eigenschaften der Jodmucoide.* Durch Extraktion der Achillessehnen von Ochsen mit Kalkwasser (CUTTER u. GIES, Amer. Journ. Physiol. **6**. 155; C. **1902**. II. 1058) und Behandlung der so gewonnenen Sehnenmucoide in verd. Sodalsg. mit pulverisiertem Jod bei 50° wurden durch verd. HCl aus der Lsg. ausfällbare *Jodmucoide* erhalten. Die Prodd. wurden mit W., A. und Ä. ausgewaschen und bildeten nach dem Trocknen bei 110° ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in verd. Sodalsg. und in verd. Alkalien l. ist und durch SS. aus diesen Lsgg. wieder ausgefällt wird; es enthielt ca. 14% J, 44% C, 7% H, 21% O, 12,5% N, 1,5% S. Die ADAMKIEWICZsche und MILLONsche Probe geben mit Jodmucoiden ein negatives Resultat; die Xanthoprotein- u. Biuretreaktion fallen positiv aus. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 11—16. Dez. 1909. New York. Columbia Univ.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Alexandre Hébert und **Georges Truffaut**, *Über den Stickstoff- und Mineralgehalt verschiedener Zierpflanzen.* Vff. haben das Trockengewicht, sowie den Gehalt an Gesamt-N, Gesamtasche, SiO_2, Cl, SO_3, P_2O_5, CaO, MgO und K_2O von 54 Zierpflanzen, bezogen einerseits auf 1000 g, andererseits auf ein normales Exemplar der betreffenden Pflanze, bestimmt, um eine Grundlage für die Zus. des für jede Gattung am geeignetsten erscheinenden Düngers zu schaffen. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 31—37. 5/1.) DÜSTERB.

Henry L. Wheeler und **Lafayette B. Mendel**, *Der Jodkomplex in Schwämmen (3,5-Dijodtyrosin).* 400 g gewöhnlichen Badeschwamms von der Küste Floridas wurden durch Kochen mit Barytwasser hydrolysiert, wodurch eine Lsg. erhalten wurde, die in der Kälte gegen HNO_3 u. $AgNO_3$ beständig war, wogegen sie beim Kochen mit diesen Reagenzien einen dicken Nd. von AgJ lieferte. Wurde die Lsg. mit k., überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. versetzt und die gebildeten Ag-Salze mit H_2S

behandelt, so erhielt man eine Fl., aus welcher zunächst *Aspartinsäure* auskrystallisierte, und aus welcher weiterhin durch Fällung mit Phosphorwolframsäure *3,5-Dijodtyrosin* (*Jodgorgosäure*), $C_9H_9O_3NJ_2$, isoliert werden konnte. — Die von HARNACK für Jodspongin aufgestellte Formel $C_{50}H_{87}O_{20}N_{10}S_2J$ muß nach diesem Befund mindestens verdoppelt werden. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 1—9. Dez. 1909. Yale Univ.) HENLE.

Paul Sorauer, *Untersuchungen über Gummifluß und Frostwirkungen bei Kirschbäumen.* Die schon früher ausgesprochene Ansicht, daß der Gummifluß sehr verschiedene Ursachen haben kann, wird durch weitere Unterss. begründet. Hiernach ist der Gummifluß nur ein besonderer, durch vollständige Schmelzung der Gewebe ausgezeichneter Fall einer bei den meisten (vielleicht bei allen) Bäumen normal vorkommenden Neigung zu ungleichmäßiger Gewebeausbildung. Die Anlage zur Gummosis existiert in jedem gesunden Kirschbaum und bedarf zur Entw. nur eines äußeren Anstoßes durch veränderte Vegetationsfaktoren. Die im jugendlichen Gewebe überall reichlich vorhandene Gerbsäure scheint ein Schutzmittel gegen Gummosis, die aus ihr hervorgehende übermäßige Phloroglucinanhäufung ein Förderungsmittel für die Neigung zu gummoser Quellung zu sein. (Landw. Jahrbb. **39**. 259 bis 298. 24/1.) MACH.

Joseph Khouri, *Über die Gegenwart eines glucosidartigen, durch Emulsin spaltbaren Prinzips in den Blättern und jungen Zweigen von Eremostachys laciniata L.* Vf. hat bei der Unters. des alkoh. Extraktes der Blätter und jungen Zweige von Eremostachys laciniata nach der biochemischen Methode von BOURQUELOT die Ggw. eines neuen Glucosides in der genannten Pflanze festgestellt. Unter der Einw. des Emulsins wurde die Ebene des polarisierten Lichtes um 42′ nach rechts abgelenkt; gleichzeitig bildeten sich pro Grad Ablenkung 0,554% reduzierende Zucker. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 17—19. 1/1. Alexandrien.) DÜSTERBEHN.

Friedrich Reinitzer, *Erwiderung betreffend die Enzyme des Akaziengummis.* Polemik gegen V. GRAFE (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 106; C. **1909**. II. 2087.) (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 164—68. 28/1. 1910. [31/12. 1909].) GUGGENHEIM.

A. Bach, *Eine Methode zur schnellen Verarbeitung von Pflanzenextrakten auf Oxydationsfermente.* Die Verarbeitung von Pflanzensäften u. -extrakten wird durch die Ggw. schleimartiger Stoffe stark erschwert; behandelt man jedoch vorher mit 5—10%ig. Magnesiumsulfat, so verändert sich der Zustand dieser Kolloide derart, daß sie schon durch verhältnismäßig wenig A. völlig ausgefällt werden können. Auf diese Weise wird die Verarbeitung der Extrakte durch direktes fraktioniertes Fällen mit A. sehr leicht ausführbar, was Vf. an einem Beispiel (Pilzsaft von Russula delica) demonstriert. Der verarbeitete Saft war sehr oxydasereich und enthielt *Phenolasen* u. *Tyrosinase.* Fraktion 1 u. 6 waren praktisch oxydasefrei, 2 enthielt wenig, 3 etwas mehr; die Hauptmenge von Oxydasen fand sich in 4 und 5; besonders erwies sich 5 als sehr tyrosinasereich. — Die Fraktionierung nimmt 3—4 Stdn. in Anspruch; man braucht 3—4 Vol. A., d. h. nicht mehr, als bei der üblichen Methode zum ersten Fällen des Extraktes. Das $MgSO_4$ läßt sich durch Dialyse leicht entfernen. — Mit sehr gutem Erfolg wurde auch die Fällung der *Peroxydase* aus dem Saft der weißen Rübe durchgeführt. Vgl. auch das folgende Referat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 362—63. 12/2. [17/1.] Genf. Privatlab.) JOST.

A. Bach, *Zur Theorie der Oxydasewirkung. I. Mangan- und eisenfreie Oxydasen.* (Vgl. BACH, TSCHERNIACK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2345; C. **1908**. II.

615.) Unter Anwendung der im vorstehenden Ref. beschriebenen Methode ist es dem Vf. gelungen, aus Pilzen sehr wirksame, aber völlig mangan- und eisenfreie Oxydasepräparate herzustellen, während nach der früheren Anschauung Mn, bezw. Fe das wirksame Agens der Oxydasen darstellt. — Wegen der großen Beständigkeit der darin enthaltenen Oxydasen verwendete man als Versuchsmaterial Pilzsaft (Lactarius vellereus u. Russula delica). Aus den im Original eingehend beschriebenen Verss. ergibt sich, daß die Ggw. von Mn- und Fe-Verbb. für das Zustandekommen der Oxydasewrkg. keineswegs ausschlaggebend ist. Dieser Befund stimmt mit der vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 951; C. **97**. I. 1197) aufgestellten Peroxydtheorie der Oxydasen vollkommen überein. Trotzdem sind aber die im Pflanzen- und Tierkörper vorkommenden Metallverbb. nicht ohne Einfluß auf die Oxydasewrkg.; sie beschleunigen (vgl. das folgende Ref.) die weitere Umwandlung der primär entstehenden Oxydationsprodd., wodurch indirekt die Oxydasewrkg. beschleunigt werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 364—66. 12/2. [17/1.] Genf. Privatlab.) JOST.

A. **Bach**, *Zur Theorie der Oxydasewirkung. II. Einfluß der Metallsalze auf die weitere Umwandlung der Produkte der Oxydasewirkung.* (Vgl. vorstehendes Referat.) In Ggw. von Metallsalzen (Ca, Mg, Mn, Zn, besonders aber Al) zeigen *Tyrosinaselsgg.* eine außerordentlich gesteigerte Wirksamkeit. Man löste Tyrosinase in W. und mischte mit h. gesättigter *Tyrosinlsg.*; nach 20 Minuten war das Gemisch tief rot. Behufs Zerstörung der Tyrosinase wurde nun auf 80° erhitzt. Ein Teil der Fl. blieb bei längerem Aufbewahren unverändert; der mit wenig Aluminiumsulfat versetzte Rest dagegen war schon nach 2 Minuten violett, nach 10 Minuten tintig schwarz, und nach ca. 1 Stde. fiel der für die Tyrosinasewrkg. charakteristische schwarze Körper aus. Aus dem Vers. geht hervor, daß die Metallsalze lediglich die weitere Umwandlung der bereits entstandenen Oxydationsprodd. bewirken, ohne sich an dem primären Oxydationsprozeß, d. h. an der O-Aufnahme und O-Aktivierung, zu beteiligen. — Auch die weitere Umwandlung der bei der Einw. von Oxydase auf Pyrogallol entstehenden gelben Prodd. wird durch Al-Salze auffallend beschleunigt. Bei der Umwandlung der primären Oxydationsprodd. des Hydrochinons sind Mangansalze weit wirksamer als Al-Salze. — Die beschleunigende Wrkg. der Salze findet da statt, wo die primären Oxydationsprodd. wegen der Tendenz zur Herst. von Gleichgewichtszuständen auf den Oxydationsprozeß hemmend wirken. Indem die Salze die weitere Umwandlung der primären Oxydationsprodd. bewirken, vermindern sie die Hemmungen der Rk. Hierauf beruht auch der beschleunigende Einfluß der Mn-Salze auf die Oxydation der trocknenden Öle etc. Wahrscheinlich bewirken die Metallsalze, ähnlich wie die Peroxydasen, die Übertragung des labilen Sauerstoffs der primär entstehenden peroxydartigen Komplexe auf das noch nicht oxydierte Substrat. — Zum Schluß gibt Vf. einen Überblick über unsere Kenntnisse von der Oxydasewrkg. Diese ist als ein zweiphasiger, durch zwei Arten katalytischer Agenzien herbeigeführter Prozeß aufzufassen. Der molekulare Sauerstoff wird von den Oxygenasen unter Peroxydbildung aktiviert; von den Peroxydasen wird der labile Peroxydsauerstoff auf das Substrat übertragen. Zurzeit gilt diese Intepretation allerdings nur für die Phenolasen, bei denen die Oxygenase durch leicht oxydierbare Stoffe, bezw. Peroxydase und die Peroxydase durch Metallsalze ersetzbar ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 366—70. 12/2. [17/1.] Genf. Privatlab.) JOST.

J. A. **Le Clerc** und J. F. **Breazeale**, *Pflanzennahrung, die von wachsenden Pflanzen durch Regen oder Tau entfernt wird.* Auf Grund ihrer Unterss. gelangen Vff. zu nachstehenden Folgerungen: Beim Reifungsprozeß haben die im Saft der

Pflanzen enthaltenen Salze Neigung, aus den absterbenden in die lebenden Gewebe zu wandern. Diese Wanderung ist aufwärts und nicht abwärts gerichtet; die Wahrscheinlichkeit ist gering, daß eine Ausscheidung durch die Wurzeln erfolgt. Die Pflanzen schwitzen Salze auf ihrer Oberfläche aus, die alsdann vom Regen in den Boden gewaschen werden; es kann sich hierbei um sehr beträchtliche *Nährstoff*mengen handeln. Die Analyse der Pflanzen auf ihre Aschenbestandteile dürfte zu irreführenden Schlüssen führen, falls der Gehalt an absorbierten oder für das Wachstum unerläßlichen Nährstoffen bestimmt werden soll, wenn nicht die auslaugende Wrkg. von Regen und Tau berücksichtigt wird. (Yearbook of Departm. of Agriculture **1908**. 389—402. Januar 1910. Bureau of Chemistry; Sep. v. Vf.)
MACH.

R. Otto und **W. D. Kooper**, *Beiträge zur Kenntnis des „Nachreifens" von Früchten.* Es herrscht die Meinung vor, daß das Süßerwerden der Früchte weniger in einer Zunahme des Gesamtzuckers, als in der Abnahme von S. und anderen Bestandteilen zu suchen ist; andere meinen, daß es auf Zuckerbildung auf Kosten der anderen Stoffe beruhe. Bei Früchten mit hohem Tannin- (Gerb- u. Farbstoff-)gehalt, besonders bei der Schlehe (Prunus spinosa), sollte man beim Nachreifen eine bedeutende Abnahme des Tanningehaltes vermuten, was aber nicht ganz zutrifft. Vff. haben zunächst das Verhalten von Schlehen untersucht. Diese schmeckten in frischem, reifem Zustande äußerst zusammenziehend, im überreifen Zustande (nach Gefrieren bei —4 bis —5° während 5 Stdn. und 4-tägigem Lagern) angenehm süßsauer, ohne adstringierenden Beigeschmack. Die ganzen Früchte enthielten in % der Trockensubstanz:

	frisch	überreif
Invertzucker	30,488	31,752
Saccharose	0	0
Glucose	16,043	10,750
Fructose	14,444	21,002
Gesamtsäure (berechnet als Äpfelsäure)	9,175	6,565
Gerb- und Farbstoff (berechnet als Tannin)	9,453	6,817
Asche	3,445	3,445
N-Substanz (N × 6,25)	3,406	3,313

Hieraus folgt, daß der Gehalt an Fructose anscheinend zumeist auf Kosten der Glucose um 6,558% gestiegen ist. S. u. Gerbstoff haben zusammen eine viel größere Abnahme erfahren, als die Zunahme an Gesamtzucker beträgt, so daß das Nachreifen seine Ursache nicht in einer Zuckerbildung auf Kosten der anderen Bestandteile haben kann. Wohl aber ist anzunehmen, daß das Eßbarwerden der Schlehen auf einer Abnahme des Säure- und Tanningehaltes und auf einer gleichzeitigen Umwandlung der Glucose in die süßere Fructose begründet ist. Das Zurückgehen des Gerbstoffgehaltes beruht wahrscheinlich auf einer Oxydation dieser Stoffe zu Phlobaphenen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 10—13. 1/1. 1910. [25/11. 1909.] Proskau. Chem. Abt. d. Vers.-Stat. d. Kgl. Promolog. Inst.)
RÜHLE.

Tadasu Saiki, *Milchsäure in autolysierter Hundeleber.* Zwei Hundelebern wurden nach 48-stdg. Inkubation bei 38° in vollkommen sterilem Zustande auf Milchsäure verarbeitet; letztere wurde in das Zn-Salz verwandelt und dies der fraktionierten Krystallisation unterworfen und analysiert. Es zeigte sich, daß das Hauptprod. der Autolyse einer normalen Hundeleber *Fleischmilchsäure* ist, doch ließen sich daneben auch geringe Mengen *Gärungsmilchsäure* nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 17—20. Dez. 1909. Albany, New York. BENDER Lab.) HENLE.

Edward K. Dunham und **C. A. Jacobson**, *Über Carnaubon. Ein glycerinfreies Phosphatid, lecithinähnlich konstruiert mit Galaktose als Kern.* Aus Rindernieren wurde durch A. ein glycerinfreies Triazomonophosphatid, das *Carnaubon*, $C_{74}H_{150}N_3PO_{13}$, isoliert. Dieses enthält Galaktose oder Aminogalaktose, Carnaubin-, Stearin-, Palmitin- und Phosphorsäure und Cholin. Die Konstitution der Verb. scheint lecithinartig, nur bildet Galaktose statt Glycerin den Kern der Verb. Die hypothetische Formel, $C_6H_9NO \cdot C_{24}H_{47}O_2 \cdot C_{18}H_{35}O_2 \cdot C_{16}H_{31}O_2 \cdot PO_4(C_5H_{14}NO)_2$, wurde durch Elementaranalyse und quantitative Spaltungsverss. gestützt. Durch letztere gelang eine Isolierung der berechneten Mengen Fettsäuren. Ferner wurden ca. 78% der zu erwartenden Cholinmenge nachgewiesen. Die Best. des Zuckers war nicht gelungen, die Ggw. einer freien Aminogruppe konnte nicht bewiesen werden.

Experimenteller Teil. *Carnaubon*, $C_{74}H_{150}N_3PO_{13}$. Darst. 35 kg Rindernieren wurden mit 10 l 95%ig. A. gekocht. Der Rückstand wurde einmal mit 95%ig. u. mehreremal mit 85%ig. A. ausgekocht u. die h. filtrierten Extrakte 12—14 Stdn. bei 0° stehen gelassen, wobei sich ein hellgelber, wachsähnlicher Nd. abschied. Dieser wurde in 500 ccm Bzl. gel., zum Sirup konz. u. mit 500 ccm Ä. geschüttelt. Nach 6—7 Stdn. schied sich ein feiner, weißer Nd. ab. Er wurde mehrmals mit Ä. gewaschen, viermal aus h. 95%ig. A. umkrystallisiert u. zuletzt im SOXHLET mit Ä. extrahiert. Weiße, geruch- u. geschmaklose Substanz, die sich aus den verschiedenen Lösungsmitteln in krystallähnlichen, conchoidalen Scheibchen abscheidet. F. 189°, ll. in h. A., Methyl- und Amylalkohol, Eg., Essigäther, Bzl., Toluol, Chlf. und Pyridin. In der Kälte ist das Prod. in diesen Lösungsmitteln wl. In Chlf. + Methylalkohol auch bei Zimmertemp. ll., in Ä. swl. Mit W. mischt es sich seifenartig, opalescierend. Die Lsg. in 2 Tln. Chlf. u. 1 Tl. CH_3OH besitzt eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{25} = +10,2°$. Auf dem Pt-Blech schm. das Carnaubon unter Verkohlung und Zurücklassung einer Phosphorsäure enthaltenden Asche. — *Spaltung der Carnaubons* Eine glatte Hydrolyse durch SS. oder Alkalien war nicht möglich. Bei gleichzeitiger Oxydation gelingt eine Spaltung verhältnismäßig leicht. Hydrolyse mit verdünnter HNO_3. 5 g Carnaubon werden mit 100 ccm HNO_3 (d = 1,15) 24—30 Stdn. erhitzt. Das Gemisch der so erhaltenen, in Ä. ll. Fettsäuren erstarrt in der Kälte und beträgt 68,64%, berechnet 68,54%. Davon waren 27,3% *Carnaubinsäure*, $C_{24}H_{48}O_2$ (vgl. E. K. DUNHAM, Journ. of Biol. Chem. **4**. 297. C. **1908**. I. 2106), welche als Li-Salz, das in h., 50%ig. A. unl. ist, isoliert wurden. F. 72—72,5°. F. des Methylesters aus Aceton 54,3° (unkorr.). Aus dem h. Filtrat vom carnubinsauren Li schied sich in der Kälte ein weißer Nd. ab, der nach Zers. mit verd. HCl ein Prod. vom F. 55—58° gab und offenbar ein Gemisch von *Palmitin-* und *Stearinsäure* war. Hydrolyse mit alkal. $KMnO_4$. Geht die Spaltung nicht zu weit, so können $^2/_3$ der Fettsäuren in dieser Weise isoliert werden. — 1,5272 g Carnaubon in 100 ccm W. + 50 ccm einer 4%ig. $NaHCO_3$-Lsg. geben mit 2 g $KMnO_4$ in 100 g W. während 70-stdg. Einw. bei 15—17° 0,10526 g Oxalsäure = 6,89%, berechnet für 1 Mol. Zucker 6,82%. — Bei Anwendung stärkeren Alkalis der höheren Temp. wird durch Oxydation der Fettsäuren die Oxalsäuremenge größer.

Die Hydrolyse von 5 g Carnaubon mit 10%iger H_2SO_4 war nach 12 Stdn. unvollständig u. lieferte ein Hydrolysat, das 4% eines *Zuckers* (*Galaktose*) enthielt, der ein bei 189—192° schmelzendes Osazon gab. — Durch Hydrolyse mit Baryt in 80%ig. A. wurden aus 0,8827 g Carnaubon 0,2225 g Cholin = 9,93% *Cholin* als Pt-Verb. isoliert, daneben flüchtige Basen, 2,69% Cholin entsprechend. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 302—15. 9/2. [5/1.] New-York. Pathol. Abt. d. Univ. u. Bellevue Hospital, Medical College, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research u. Reno [Nevada].)

GUGGENHEIM.

Joseph Barcroft und **W. O. R. King**, *Die Wirkung der Temperatur auf die Dissoziationskurve des Blutes.* (Vgl. BARCROFT, CAMIS, Journ. of Physiol. **39**. 118;

C. **1909**. II. 1259, und BARCROFT, ROBERTS, Journ. of Physiol. **39**. 143; C. **1909**. II. 1260.) *Dissoziationskurven einer wss. Lsg. von nichtdyalisiertem Hämoglobin bei verschiedenen Tempp.* (38, 32, 26 und 14°) zeigen mit sinkender Temp. ein bedeutendes Steigen der Verwandtschaft des Hämoglobins zum O. Die *Wrkg. des CO_2-Druckes auf die O-Absorption des Hämoglobins* wird in 0,9%ig. KCl untersucht. Die Ggw. von CO_2 erwies sich bei der Reduktion des Hämoglobins viel wirksamer als die Verminderung der O_2-Tension. Der Einfluß einer durch Fieber bewirkten Temperaturerhöhung auf die normale Dissoziationskurve des menschlichen Blutes zeigt sich in folgender Tabelle:

O-Spannung in mm Hg	100	70	60	50	40	30	20	19	18
Sättigung des Hämoglobins bei 41° in % der Sättigung bei 36° . .	99	95	90	84	77	69	54	26	14

Der große Einfluß der Temp. und der CO_2-Spannung auf die O-Spannung des Hämoglobins ist von biologischer Bedeutung bei der Regulation des O-Verbrauches bei niedrig organisierten, poikilothermen Tieren, bei Muskelarbeit, bei Fieber und Entzündung. (Journ. of Physiol. **39**. 374—84. 23/12. 1909. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Ludwig Pincussohn**, *Serologische Studien mit Hilfe der optischen Methode.* IV. Mitteilung. (III. Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 200. 243; C. **1909**. II. 1479. 1480; vgl. auch ABDERHALDEN, Mediz. Klinik **1909**. Nr. 41; C. **1909**. II. 1881.) Die mit der früher beschriebenen optischen Methode ausgeführten Verss. führen zu folgenden Schlußfolgerungen: Das Plasma, resp. Serum behält die durch parenterale Zufuhr von Eiweiß erworbene Fähigkeit, Eiweiß, resp. Peptone abzubauen, längere Zeit, wenn auch in verringertem Maßstabe. Die im Serum enthaltenen Fermente sind nicht spezifisch für die injizierten Eiweißkörper. Sie bauen Gelatine u. Eiereiweiß zu diffusiblen Peptonen ab. 3 Wochen nach der zuletzt erfolgten Injektion von Seidenpepton sind keine spaltenden Eigenschaften des Serums auf Seidenpepton mehr festzustellen. Auch durch enterale Zufuhr von großen Eiweißmengen (Eiereiweiß) erhält das Blutserum die Eigenschaft, Seidenpeptone zu spalten. Das Auftreten von Fermenten im Plasma ist somit abhängig von der Zufuhr von fremdartigen Eiweißstoffen, gleichgültig auf welchem Wege diese Zufuhr erfolgt. Bei normaler Verdauung waren nie solche *peptolytische Fermente im Plasma* nachweisbar; es scheint demnach, daß bei der normalen Verdauung kein unverändertes Eiweiß in die Blutbahn übergeht.

Eine Abhängigkeit der *Überempfindlichkeitserscheinungen* von dem Auftreten von Fermenten im Plasma konnte nicht nachgewiesen werden. — Injektion von nichteiweißartigen Substanzen (NaCl, Kohlenhydrate, Ricinusöl) bewirken keine Veränderung des normalen Fermentgehaltes des Plasmas. Auch jodiertes Seidenpepton war nicht imstande, im Plasma Fermentbildung zu erzeugen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 100—9. 28/1. 1910. [6/12. 1909.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Edward B. Meigs, *Wasserstarre des Froschmuskels.* Die Gewichtszunahme (Schwellung) des Muskels in hypotonischen Salzlsgg. u. in destilliertem W. und die Starre des Muskels (Muskelverkürzung) sind nicht unmittelbar zusammenhängende Erscheinungen. Die Muskelschwellung nimmt schon nach 20 Min. ab und ist beinahe unabhängig von der Temp., während die Muskelverkürzung einige Stdn. andauert und von der Temp. in hohem Grade abhängig ist. Werden die Muskeln (Gastrocnemius oder Sartorius des Frosches) in hypertonische Lsgg. von 50% Glycerin, 50% Rohrzucker, 10% NaCl gelegt, so zeigt sich die Verkürzung des Muskels bei der Starre von Säurebildung begleitet. Es wird vermutet, daß die *B.*

von Milchsäure die Ursache und nicht eine bloße Begleiterscheinung der Muskelverkürzung bei der Starre ist. (Journ. of Physiol. **39**. 385—90. 23/12. 1909. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

L. de Jager, *Ein roter Farbstoff im Harn.* Wird Harn mit HCl und Formaldehyd versetzt, so entsteht ein Nd. von *Formaldehydharnstoff*, $C_5H_{10}N_4O_3$. Eine maximale (jedoch nicht quantitative) Fällung des Harnstoffs wird erhalten, wenn 10 ccm Harn mit 0,25 ccm 40%ig. Formaldehyd und 0,5 ccm 25%ig. HCl versetzt werden. Die Verb. besteht aus gestreiften Kugeln. Sie ist unl. in A., Ä., Bzl., Chlf. etc. L. in konz. HCl unter teilweiser Zers., in verd. HCl l. nach längerem Kochen, l. in h., HCl-saurem A. Aus diesen Lsgg. scheidet sich die Substanz wieder teilweise aus. H_2SO_4 u. HNO_3 zers. die Verb., Harnstoff kann nicht wieder daraus gewonnen werden. Hexamethylentetramin + HCl gibt die Verb. nicht. Sie entsteht jedoch aus Formaldehyd + HCl in neutralen Ammoniumsalzlsgg. Mit neutralen Ammoniumsalzen setzt sich Formol demnach nicht zu Hexamethylentetramin um.

Der aus Harn gewonnene Formaldehydharnstoff ist durch einen beigemengten *Harnfarbstoff* gelb bis ziegelrot gefärbt. Der Farbstoff scheidet sich bei der Fällung mit Formaldehyd + HCl zuerst ab und kann durch rasches Filtrieren des zuerst erhaltenen Nd. als carminrotes Pulver erhalten werden. Unl. in W., Chlf., Ä., Bzl., Amylalkohol, Essigäther etc. L. in konz. HCl beim Erwärmen. Beim Verdünnen mit W. oder A. scheidet sich die Substanz aus der HCl-sauren Lsg. wieder ab. Konz. H_2SO_4 löst unter Zers., HNO_3 unter Gelbfärbung. Alkalien oder NH_3 bewirken Gelbfärbung, SS. restituieren die rote Farbe. Kochen mit NaOH bewirkt teilweise Lsg. unter Braunfärbung. Die Lsg. in HCl-saurem A. absorbiert Violett bis Gelb; verd. Lsgg. haben einen Absorptionsstreifen von *b* bis *F*. Der Farbstoff ist enthalten in der nach GARROD bereiteten Urochromlsg. und ist vielleicht identisch mit dem Nephrorosein ARNOLDS (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 240; C. **1909**. II. 1369). (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 110—19. 28/1. 1910. [14/12. 1909.] Stiens. Niederlande.) GUGGENHEIM.

L. Lichtwitz, *Untersuchungen über Kolloide im Harn.* II. Mitteilung. *Über Beziehungen der Kolloide zur Löslichkeit der Harnsäure und harnsauren Salze.* (1. Mitteilung. LICHTWITZ, ROSENBACH, Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 112; C. **1909**. II. 997.) Der Harn enthält Kolloide vom Typ der Gelatine, d. h. Kolloide, die durch erhöhte Temp. feiner verteilt sind. Die Löslichkeit der Harnsäure und der harnsauren Salze im Urin ist abhängig von Temp., Konzentration der H-Ionen und von der Menge und dem Aufteilungsgrad der Kolloide. Unter geeigneten Versuchsbedingungen sind quantitative Beziehungen zwischen Harnsäurelöslichkeit und Kolloidzustand nachweisbar. Im normalen Harn befindet sich die gesamte Harnsäure im Zustand der echten Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 144—58. 28/1. 1910. [24/12. 1909.] Göttingen. Med. Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

W. Van Dam, *Zur Frage nach der Identität von Pepsin und Chymosin.* Die unitarische Auffassung der Pepsin-Chymosinfrage findet in den Verss. des Vfs. eine Stütze. Die Resultate sind in folgenden Sätzen zusammengefaßt: Gereinigtes Schweinsenzym liefert beim Digerieren mit 0,2%ig. HCl eine Lsg., die nicht gerinnend und kräftig verdauend auf Hühnereiweiß wirkt. Die erwärmte Lsg. verdaute bei $0,7 \times 10^{-5}$ n. H kräftig Casein. Als Ursache dafür, daß früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 147; C. **1909**. II. 998) bei erwärmten Kalbsmageninfusionen nur geringe Caseinverdauung gefunden wurde, zeigte sich die Tatsache, daß in den Kalbsmageninfusionen die Pepsinwrkg. überhaupt eine geringere war.

Für Handelslab ist sie meist äußerst gering, was den früher gefundenen vollkommenen Parallelismus für Caseinverdauung und Gerinnung erklärt.

Durch Reinigen der erhitzten, nicht labenden Schweinspepsinlsg. [Dialyse und Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$] wurde eine Enzymlsg. erhalten, die mit der nicht erwärmten Lsg. vollkommen identisch war; das koagulierende Ferment war also bei der Digestion nur scheinbar vernichtet. — Das gereinigte Schweinspepsin wird während des Gerinnungsversuchs durch die Hydroxylionen der Milch stark geschädigt. Mit 0,2% HCl digeriertes Enzym ist noch bedeutend empfindlicher in dieser Hinsicht, namentlich bei höherer Temp. Sie wurde gefunden bei 37,5°, nicht erwärmt, Gerinnung in 35 Sek., erwärmt in 6 Stdn., bei 30°, nicht erwärmt, Gerinnung in 55 Sek., erwärmt 8 Min. Für das Schweinsenzym ist also die Gerinnungszeit bei Bruttemperatur kein zuverlässiges Maß für das koagulierende Ferment. Für nach HAMMARSTEN bereitete Kalbsmageninfusion wurde dasselbe gefunden. — Durch diese Tatsachen werden mehrere Widersprüche in den Resultaten verschiedener Forscher (GEWIN, Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 32; C. **1908**. I. 477; SCHMIDT, NIELSEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 92; C. **1906**. II. 262) aufgeklärt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 316—36. 4/1. [9/2.] Hoorn. Reichslandw. Vers.-Stat.) GUGGENHEIM.

S. G. Hedin, *Weiteres über die Kinetik der Enzymwirkungen.* (Vergl. S. 115.) Für Enzymreaktionen gilt nach früheren Darlegungen (Ztschr. f. physiol. Ch. **57**. 468; C. **1908**. II. 1885) das *Enzymzeitgesetz*, daß bei gleichen Substratmengen gleicher Umsatz erfolgt, wenn die zugesetzten Enzymmengen p den Digestionszeiten t umgekehrt proportional sind, pt also konstant ist. Dieses Gesetz bestätigte sich bei Variation der Enzymmengen und Digestionszeiten für die *Verdauung* von gekochtem, neutralisierten *Serumalbumin* durch *Trypsin*, indem die in Lsg. gegangene N-Menge für pt = konst. gleich groß war. Auch die N-Menge des Filtrats der Gerbstoffällung ist konstant. Ist Eierklar neben dem Serumalbumin vorhanden, so nimmt dieses einen Teil des Enzyms an sich und es zeigt sich gegenüber den Proben ohne Eierklar eine deutliche Hemmung, die am ausgesprochensten in der Probe mit der geringsten Enzymmenge ist. In ähnlicher Weise wurde die *Labung von Milch* durch Zugabe von Pferdeserum und Eieralbumin gehemmt. Vf. glaubt, daß die Nichtgültigkeit des Enzymzeitgesetzes auch in anderen Fällen auf das Vorhandensein von Hemmungskörpern, im Substrat oder Enzym, zurückzuführen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 82—90. 28/1. 1910. [12/12. 1909.].) GUGGENHEIM.

P. P. Laidlaw, *Die wirksame Substanz des Bini-Speergiftes.* Die Substanz ist ein bei der Elefantenjagd in Westafrika verwendetes Pfeilgift. Injektionsverss. an Fröschen, Katzen, Kaninchen weisen auf ein dem Strophantin ähnliches Glucosid. Das Prod. gibt die Rk. von Strophantin KOMBÉ u. besitzt dessen Löslichkeitsverhältnisse. Krystallisationsversuche mit dem durch Pb-Acetat gereinigten Prod., sowie dessen Umwandlung in Strophantidin waren erfolglos. (Journ. of Physiol. **39**. 354—57. 23/12. 1909. Herne Hill. Wellcome Physiol. Research Laboratories.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Oskar Frank**, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus.* XII. Mitteilung. (XI. Mitteilung: S. 553.) Es gelang einen Hund 12 Tage u. einen zweiten 14 Tage mit durch Schwefelsäure vollständig abgebautem Fleisch zu ernähren, so daß N-Ansatz erfolgte. Zum Ersatz des bei der Säurehydrolyse veränderten Tryptophans wurde 0,5% dieser Aminosäure besonders beigegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 158—63. 28/1. 1910. [19/12. 1909.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

D. Ackermann, *Ein Fäulnisversuch mit lysinfreiem Eiweiß.* Um den Nachweis zu erbringen, daß *Lysin* die Muttersubstanz des *Pentamethylendiamins*, *Arginin* die des *Tetramethylendiamins* ist, wurden die Säurespaltungsprodd. der lysinfreien *Gliadins* (80 g) 6 Wochen faulen gelassen. Aus den Fäulnisprodd. wurde durch Reinigung und Fraktionierung der Phosphorwolframate, Pikrate, Pt-, Hg- und Au-Salze (vgl. Original) reines Pentamethylendiaminaurat u. unreines δ-Aminovaleriansäureaurat erhalten. Pentamethylendiamin wurde infolge Abwesenheit des Lysins nicht gebildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 91—94. 28/1. 1910. [14/12. 1909.] Würzburg. Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

J. Ibrahim, *Zur Verdauungsphysiologie des menschlichen Neugeborenen.* (Vgl. S. 115 u. 552.) Bei einem einige Tage alten Säugling wurde im Magensaft ein aktives Pepsin, eine aktive Lipase, im Speichel eine aktive Diastase nachgewiesen. Der Speichel sondert sich reflektorisch beim Saugakt ab. Er enthält kein KCNS und wahrscheinlich keine Maltase. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 95—99. 28/1. 1910. [16/12. 1909.] München. Gisela-Kinderspital.) GUGGENHEIM.

C. A. Pekelharing und **C. J. C. Van Hoogenhuyze**, *Die Bildung des Kreatinins im Muskel beim Tonus und bei der Starre.* Zur Feststellung des *Zusammenhanges zwischen tonischer Muskelkontraktion und Kreatininbildung*, bezw. Eiweißverbrauch wurde an Kaninchen, Katzen u. speziell an Fröschen bestimmte Muskelgruppen durch operative Eingriffe, durch Reizung mittels Induktionsströme u. durch Einw. tonuserregender chemischer Agenzien (Veratrin, Nicotin, $CaCl_2$, NaCNS und Coffein) in tonische Kontraktion versetzt u. die hierbei gebildete Kreatininmenge mit derjenigen der nicht tonisierten Muskeln verglichen. Über Details der Versuchsanordnung vgl. das Original. Ein Zusammenhang zwischen tonischer Kontraktion und Kreatininbildung war besonders deutlich bei Erzeugung der sogen. „Enthirnungsstarre" (SHERRINGTON, Journ. of Physiol. **22**. 319) an Katzen, bei Ischiadicusdurchtrennung an Fröschen, bei Tonisierung mittels Veratrum (1 : 40000 bis 1 : 1000), Coffeincitrat (1 : 100 bis 1 : 800), Nicotin (1 : 100 bis 1 : 200), 0,72 % $CaCl_2$-Lsg., 0,61 % NaCNS-Lsg. In letzterem Falle zeigte sich Vermehrung des Kreatiningehaltes nur da, wo Muskeln durch Reizung in Tonus versetzt waren. Halbstündige Eintauchung ohne Reizung in die nämlichen Lsgg. hatte keinen Erfolg. Die Resultate decken sich also vollkommen mit der Annahme, daß die Muskelfaser bei Rk. auf Reizung mit flinker Kontraktion auf ganz andere Art reagiert, als wenn sie in tonische Kontraktion versetzt wird. Im 1. Falle verbraucht sie N-freie Verbb., im 2. Falle bildet sie Kreatin, wird also Eiweiß verbraucht.

In gleicher Weise wie beim Tonus ergab sich Vermehrung des Kreatingehaltes bei durch Erwärmung koagulierten Muskeln des Frosches und bei der spontanen Erstarrung (rigor mortis) von Kaninchenmuskeln. — Die Kreatinbest. erfolgte in allen Fällen durch Umwandlung in Kreatinin und Best. nach FOLIN (vgl. VAN HOOGENHUYZE VERPLOEGH, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 415; C. **1906**. I. 486). (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 262—93. 9/2. 1910. [23/12. 1909.) GUGGENHEIM.

A. V. Hill, *Die Wirkungsweise von Nicotin und Curare bestimmt durch die Gestalt der Kontraktionskurve und die Methode der Temperaturkoeffizienten.* Die Kontraktionskurve eines Rectus abdominis Muskels (Frosch) in verd. Nicotinlsg. folgt einer Gleichung $y = k\,(1 - e^{-\lambda t})$, wo y die Größe der Kontraktion, t die Zeit, k und λ Konstanten für die spezielle Kurve bedeuten. Die Entspannungskurve eines in verd. Nicotinlsg. kontrahierten Rectus abdominis-Muskels in RINGERscher Lsg. oder in Lsg. von Curare folgt der Gleichung $y = ke^{-\lambda t}$. Zur Erklärung

dieser Befunde werden zwei Hypothesen in Betracht gezogen, a) eine allmähliche Diffusion des Giftes in oder aus dem Muskel, b) eine allmähliche Verb. des Giftes mit den Muskelbestandteilen. Vergleichung der totalen Kontraktionsgrößen und der Kontraktionsgeschwindigkeit bei derselben Temp. und verschiedener Nicotinkonzentration verweisen auf Hypothese b.

Der Temperaturkoeffizient μ der Kontraktionsgeschwindigkeit zeigt, daß die Verb. zwischen Nicotin oder Curare und dem Muskelbestandteil rein chemischer Natur ist. Der Vorgang ist reversibel, $N + A \rightleftharpoons NA$ (N = Gift, A = Muskelbestandteil) und die Kontraktionsgröße ist in jedem Moment proportional $NA - M$, wo M das Minimum der zur Kontraktion nötigen Giftmenge bedeutet. — In sehr verschieden konz. Lsg. von Nicotin (0,00003% bis 1%) sind die Werte von μ stets nahe bei 16000 und bei den von ARRHENIUS für viele biologische Rkk. festgestellten Werte. Dies entspricht einer 2,8mal so großen Kontraktionsgeschwindigkeit bei 17° als bei 7°. Das μ der Curarewrkg. entspricht einer 1,5mal so großen Geschwindigkeit bei 17° als bei 7°. — Durch mathematische Analyse der Kontraktionskurven ergibt sich die Wahrscheinlichkeit der Existenz zweier verschiedener Typen von Muskelfasern. Die schneller reagierende Faser wird in verd. Nicotin- oder Curarelsg. viel rascher zerstört als die langsamer reagierende. (Journ. of Physiol. **39**. 361—73. 23/12. 1909. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. Kusserow, *Eine neue Theorie der alkoholischen Gärung.* Das Wesen der vom Vf. aufgestellten Theorie besteht darin, daß die O-bedürftige Hefe einen Teil des in der Nährflüssigkeit enthaltenen Zuckers zu einem 2-wertigen A. reduziert, u. daß dieser in den einfacheren Äthylalkohol, CO_2 u. Wasserstoff zerfällt. So geht der Traubenzucker + W. in Sorbit und O über, der Sorbit zerfällt in 2 Mol. A. + 2 Mol. CO_2 + 1 Mol. H. Der Wasserstoff in statu nascendi reduziert weiteren Zucker, der 2-wertige so entstehende A. zerfällt von neuem usf., bis durch Verbrauch des Zuckers oder durch Oxydation des H der Gärung ein Ende gesetzt wird. Den Anstoß zur Gärung gibt somit die lebende Hefezelle, an deren Stelle aber auch Hefepreßsaft, der reduzierende Wrkg. ausübt, oder ein anderer ähnlich wirkender Organismus treten kann. Das Fortschreiten der Gärung wird durch eine rein chemische Ursache, das Auftreten des sich immer neu bildenden H, bedingt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 184—87. 3/2. Sachsenhausen, Mark. Inst. f. Brennerei- u. Preßhefefabrik.) PROSKAUER.

W. Bierberg, *Die biologisch-ökologische Theorie der Gärung.* Entgegen den Ausführungen HAYDUCKS (Geisenheimer Mittlg. über Weinbau **1909**. Heft 6) legt Vf. dar, daß WORTMANN als erster den der biologisch-ökologischen Gärungstheorie zugrundeliegenden Gedanken veröffentlicht hat. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 187—89. 3/2. Geisenheim.) PROSKAUER.

Hartwig Franzen, *Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen.* II. Mitteilung. **Hartwig Franzen** und **G. Greve**, *Über die Vergärung der Ameisensäure durch Bacillus prodigiosus.* (I. Mitteilung S. 463.) Die *Vergärung der Ameisensäure*, Bac. prodigiosus, Bac. Plymouthensis und Bac. Kiliense, wurde durch Best. der Reaktionsgeschwindigkeit quantitativ verfolgt. Die Bestimmung der vergorenen Ameisensäure erfolgt nach der früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 368; C. **1909**. II. 1945) beschriebenen Methode. Die Menge der in der Zeiteinheit vergorenen Ameisensäure ist abhängig 1. von dem physiologischen Zustand des betreffenden

Bakteriums (Stamm Kral in Prag u. Stamm vom kaiserl. Gesundheitsamt), 2. von der Bakterienmenge, 3. von der Temp., 4. von der Konzentration der Ameisensäure (0,2—1 g in Form von Na- oder Ca-Salz), 5. von der Zus. der Nährlsg. (Bouillonlsg.), 6. von dem Luftwechsel (Wattepfropfen). 1. u. 2. konnten mit ziemlicher Sicherheit, 3. u. 4. absolut sicher u. 5. u. 6. nicht inne gehalten werden. Die Inkongruenzen der verschiedenen Versuchsreihen lassen sich mit ziemlicher Sicherheit auf die beiden letzten Punkte zurückführen. Bei Anwendung von Ca-Salz wird infolge mechanischer Hemmung durch das gebildete $CaCO_3$ weniger Ameisensäure vergoren, als bei Verwendung von Na-Formiat. Aus dem im Original in Tabellen u. Kurven niedergelegten Zahlenmaterial geht hervor, daß es sehr wohl möglich ist unter Einhaltung bestimmter Bedingungen quantitative Unterss. biochemischer Prozesse anzustellen, welche zu verschiedenen Zeiten dieselben Resultate ergeben. Eingehende Resultate können so lange nicht gezogen werden, bis es möglich ist, die noch nicht zuverlässig eingehaltenen Faktoren, wie gleichmäßige Nährlsg. und gleichmäßigen Luftwechsel, genauer zu präzisieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 169—261. 9/2. [6/1.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Henneberg und **M. P. Neumann**, *Kahmhefeinfektion in Bäckereihefe.* Auf Grund von Backverss. konnten Vff. feststellen, daß bei einer *Bäckereihefe* eine größere *Infektion mit Kahmhefe* zu vermeiden ist, da für die Teiggärung letztere Hefe einen ausgesprochenen Minderwert bedingt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 13—14. 13/1.; Wchschr. f. Brauerei **27**. 49—50. Inst. f. Gärungsgewerbe und Versuchsanst. f. Getreideverarbeitung.) BRAHM.

E. de Kruyff, *Einige Bemerkungen über aerobe, Stickstoff aus der Luft fixierende Bakterien in den Tropen.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 54 bis 56. 8/1. 1910. [Juli 1909]. — C. **1910**. I. 464.) PROSKAUER.

E. de Kruyff, *Die thermophilen Bakterien in den Tropen.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 65—74. 8/1. — C. **1910**. I. 464.) PROSKAUER.

Louis Masson, *Über die Gewöhnung der Bakterien an Antiseptika.* Bei Best. der sterilisierenden Dosis, als Maß der Gewöhnung der Bakterien (Bac. pyocyaneus, Bac. subtilis, Bac. anthracis) an antiseptische Substanzen (Resorcin, Salicylsäure, $CuSO_4$, $HgCl_2$), zeigt sich eine vorübergehende Gewöhnung an wachsende Giftmengen. Nachdem ein Maximum der Widerstandsfähigkeit erreicht ist, erfolgt ein rasches Sinken derselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 189—91. [17/1.*].) GUGGENHEIM.

R. R. Renshaw und **K. N. Atkins**, *Baktericide Eigenschaften der Lecithine und Cholinsalze.* Vff. haben den Einfluß von *Lecithin, Cholinhydrochlorid* und *Cholinphosphat* auf die Vermehrung von Bakterien untersucht. Verwendet wurden Milch und Kulturen von Bacterium lactis aerogenes, Staphylococcus pyogenes albus, Bacterium coli und Bacterium typhoides. Im allgemeinen zeigte sich ein Rückgang des Bakterienwachstums, doch war dieser nur gering und in etwa 10% der Fälle überhaupt nicht vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 130—32. Januar. Middletown, Conn. Wesleyan Univ. Department of Chem.) ALEXANDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Mai, *Über sogenannte Eisenmilch.* Fütterungsverss. mit einem als Sangofutter bezeichneten Präparate ergaben, daß eine irgendwie in Betracht kommende

Veränderung der Milch, insbesondere eine Erhöhung ihres Eisengehaltes, nicht festzustellen war. Das Futter erwies sich als identisch mit einem $2^1/_2$-fach konz. Ferrum oxydatum saccharatum solubile, dem Eisenzucker, und sollte, als Beifutter gegeben, eine Erhöhung des Eisengehaltes der Milch bewirken. Der Mißerfolg war, da ein Übergang anorganischer Stoffe aus dem Futter in die Milch nur selten stattfindet, vorauszusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 21—23. 1/1. 1910. [30/11. 1909.] München. Amtl. Milchunters.-Stelle d. Stadt. Chem. Abt. als Nebenstelle II d. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

J. Sarthou, *Existiert in der Kuhmilch eine Anaeroxydase und eine Katalase?* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 20—23. 1/1. — C. **1910**. I. 48.) DÜSTERBEHN.

A. Peter und **G. Koestler**, *Über Beziehungen zwischen dem Gehalt der Milch im Käsekessel und der Zusammensetzung des Emmentaler Käses.* Das Ergebnis der bisherigen Verss. ist, daß zwar ein Zusammenhang zwischen dem Gehalte der Milch und der Ausbeute besteht (Milchtrockenmasse : Ausbeute an reifem Käse ist im Mittel aus 12 Verss. 1 : 0,685), doch können durch Nebenfaktoren bedingte Schwankungen eintreten, so daß eine Berechnung der Käseausbeute aus dem Trockensubstanzgehalte der Milch nur bei sorgfältiger und gleichmäßiger Arbeit möglich ist. Bei denselben 12 Verss. wurde das Verhältnis von Milchfettgehalt : Fettgehalt der Käsetrockenmasse im Mittel wie 1 : 14,04 bestimmt. Über Ausführung der Verss. vgl. Original. (Jahresbericht der Bernischen Molkereischule für 1908/9; Milch-Ztg. **39**. 28—29. 15/1.) RÜHLE.

W. Van Dam, *Enzymchemische Studien über Edamerkäsereifung.* Sowohl beim Käse, als auch bei der Milch hat man zwischen dem potentiellen, durch Titrieren gefundenen und dem „reellen" Säuregrad, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration, zu unterscheiden. Die von verschiedenen Autoren gefundene *„freie Säure" im Käse* gibt ebenfalls kein richtiges Maß für die H-Ionenkonzentration. Für biologische Betrachtungen darf nur der „reelle" Säuregrad in Betracht kommen. Die elektrische Methode zur *Messung der H-Ionenkonzentration* im Käse gibt sehr befriedigende Resultate; die H-Ionenkonzentration bewegt sich zwischen 0,72 und 11×10^{-5}. Edamerkäse verhält sich Kongorot gegenüber als deutlich alkalisch. Die Acidität ist also sehr viel kleiner, als man früher meinte. Durch dasselbe Verf. wurde die Säuerung durch die Milchsäureenzyme während der Fabrikation kontrolliert. Es zeigte sich, daß schon unter der Presse die B. von Milchsäure fast ganz zu Ende geht, daß die Enzymwrkg. in der 1. Stunde auf der Presse kaum merkbar ist, um dann plötzlich einzusetzen.

Weiter wurde untersucht, welche *Rolle das Lab im Reifungsprozesse* spielt. Ein aus Milch bereitetes Paracaseinkalkpräparat wurde vom Lab kräftig verdaut. Die *Verdauung des Paracaseins* wird vom Gehalt an Wasserstoffionen beeinflußt; die Verdauungsgeschwindigkeit ist diesem Ionengehalte proportional, wie dies früher für die Gerinnungsgeschwindigkeit gefunden wurde. Wenn man bei gleicher Acidität verschiedene Labpräparate auf Paracaseinkalk wirken läßt, so gehen Verdauungs- und Gerinnungsgeschwindigkeiten parallel. Für eine Lablsg. oder eine nach HAMMARSTEN bereitete Kalbsmageninfusion, in der das Pepsin durch $MgCO_3$-Behandlung abgeschwächt ist, wurde dasselbe Resultat erhalten. Man kann hieraus schließen, daß bei den in den Versuchslsgg. obwaltenden H-Ionenkonzentrationen (bis 1×10^{-5}-n.) von Pepsinwrkg. kaum die Rede ist. Das Paracasein wird nur vom Chymosin gel.; es liegt kein Grund vor, mit PETRY (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 356; C. **1906**. I. 1032; II. 803) ein unbekanntes, für Casein spezifisches Enzym im Labe anzunehmen. Wird in der Kalbsmageninfusion durch Digestion

mit HCl (0,2%) das Chymosin zerstört, so findet man auch das Vermögen, Käse zu verdauen, fast ganz aufgehoben, selbst bei der Acidität $1,4 \times 10^{-5}$. Bei 0,2%ig. HCl wurde Hühnereiweiß von dieser Lsg. noch deutlich verdaut; diese geringe Verdauung des Käses ist dem Pepsin zuzuschreiben. Beim gewöhnlichen Lab tritt aber die Pepsinwrkg. so sehr in den Hintergrund der Chymosinwrkg. gegenüber, daß immer völliger Parallelismus gefunden wird zwischen Gerinnungs- und Verdauungsgeschwindigkeit von Käsestoff. NaCl beschleunigt die Verdauung des Paracaseins durch Chymosin; dies wurde in Übereinstimmung mit der Verzögerung der Milchgerinnung gefunden. — Die *Auflösung des Käsestoffs* geht nicht bis zum Verschwinden allen Paracaseins; es tritt vielmehr ein Gleichgewichtszustand ein bei einer bestimmten Konzentration an Abbauprodd. (Peptone und Caseosen).

In aus aseptischer Milch bereiteten Käsen, wo die Bakterienwrkg. größtenteils ausgeschlossen ist, wird durch das Chymosin Paracasein gel. In einem Käse von $1^1/_2$, 4 und 8 Monaten wurde die gleiche Menge l. N-Verbb. gefunden. Es tritt also auch hier Gleichgewichtszustand ein, und die Gleichgewichtskonzentration des im Käse enthaltenen W. an l. N-Verbb. war in großer Annäherung der früher in vitro gefundenen gleich. Daraus kann man schließen, daß die Reifung so verläuft, daß erst durch Chymosin aus dem Paracasein Abbauprodd. gebildet werden. Diese Rk. würde zum Stillstand kommen, wenn nicht durch Bakterienwrkg. oder durch die von ihr gebildeten Enzyme diese Abbauprodd. weiter unter B. von Stoffen gespalten würden, welche dem Käse den eigentümlichen Geruch und Geschmack verleihen. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört, und es kann von neuem Käsestoff gel. werden.

Mit dieser chemisch-dynamischen Auffassung steht die Tatsache im Einklang, daß die B. der l. N-Verbb. im n. Edamerkäse in den allerersten Tagen am schnellsten, dann aber immer langsamer vor sich geht, infolge der Anhäufung der Peptone und Caseosen, und weiter für Käse verschiedenen Alters eine nahezu konstante Menge dieser Abbauprodd. gefunden wird, während die Vermehrung der in W. l. N-Verbb. langsam vorschreitet. SLIJKE und PUBLOW sind bei ihren Verss. mit Cheddarkäse zum nämlichen Resultate gelangt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 189—222. 3/2. Hoorn [Holland]. Reichslandw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

P. Carles, *Verschnittweine für Deutschland.* Vf. bespricht die Zus. französischer Verschnittweine mit Rücksicht auf die deutschen Einfuhrbestimmungen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 566—69. Dez. 1909.) FRANZ.

Philippe Malvezin, *Beitrag zur analytischen Kenntnis der Oxydationserscheinungen in den Weinen.* Vf. hat zunächst Luft 5 Tage durch einen Rotwein bei gewöhnlicher Temp. geleitet und gefunden, daß A., S., Zucker und Glycerin sich hierdurch nicht veränderten, wohl aber der Farbstoff oxydiert wurde, der Wein also umschlug. Weiter wurde der gleiche Wein $5^1/_2$ Stunden der Einw. von 125 g CuO pro l unterworfen. Der Wein schlug ebenfalls um; außerdem wurden ein Teil der fixen SS. durch das CuO gebunden, die flüchtigen SS. vermehrt, der Glyceringehalt vermindert, A. und Zucker dagegen nicht beeinflußt. Endlich wurden 500 ccm Weißwein der Einw. von 1—2 ccm HNO_3 von 40° Bé. bis zu 13 Tagen unterworfen, wobei eine Vermehrung des Gehaltes an Estern und flüchtigen SS. und eine Abnahme des Glyceringehaltes zu beobachten war. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 15—19. 15/1.) DÜSTERBEHN.

A. Röhrig, *Ameisensäure, ein Bestandteil der Himbeeren?* Es sollte festgestellt werden, ob Ameisensäure ein natürlicher Bestandteil der Himbeeren ist, und in

welchen Mengen sie darin etwa vorkommt. Auf die Verwendung des $HgCl_2$-Verf. und des Verf. nach SCHWARZ und WEBER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 194; C. **1909**. I. 1199) wurde verzichtet, da beide in Anbetracht der äußerst geringen Mengen Ameisensäure, die höchstens zu erwarten waren, die wünschenswerte Sicherheit vermissen ließen. Es wurde deshalb das auch von MERL (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 385; C. **1908**. II. 1639) benutzte WEGNERsche Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. **42**. 427; C. **1903**. II. 639) verwendet. Die Ausführung der Verss. wird an Hand einer Abb. des App. genau beschrieben. Zur Unters. diente ein Destillat *A*, gewonnen durch sorgfältiges Abdestillieren von 100 kg trockener Gartenhimbeeren (340 ccm Destillat entsprechen 1 kg Himbeeren), und ein Destillat *B*, in gleicher Weise aus gegorenen Himbeeren gewonnen (300 ccm Destillat entsprechen 1 kg Himbeeren). Das Ergebnis der Verss. ist, daß 100 g frische Himbeeren 0,0001761 g und 100 g gegorene Himbeeren 0,0000722 g Ameisensäure enthalten. Es waren noch die Fragen zu erledigen, 1. ob sich ein anderes Destillationsprod. an der B. von CO beteiligen kann, und 2. ob das gemessene Gas auch wirklich CO war. Zu 1. kann nur Milchsäure in Frage kommen; um ihre Ggw. nachzuweisen, wurden die Destillate *A* u. *B* nach dem Verf. von MACH und PORTELE (Landw. Vers.-Stat. **37**. 305; C. **90**. II 327; vgl. auch PARTHEIL, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 1053; C. **1903**. I. 98) zur Trennung etwa vorhandener Milchsäure von den anderen flüchtigen SS. fraktioniert destilliert, mit dem Ergebnis, daß der größte Teil der flüchtigen SS. frischer u. gegorener Himbeeren nicht der Milchsäure zuzuschreiben ist. Damit ist auch die Identität der Ameisensäure aus den CO-Befunden gesichert. Die Identifizierung des gefundenen CO gelang mittels seines Verhaltens gegen Blutlsg. und gegen wss. $PdCl_2$-Lsg. Die äußerst geringen, kaum merkbaren Mengen Ameisensäure können bei der Analyse von Fruchterzeugnissen einen zur Konservierung geschehenen Zusatz weder vortäuschen, noch verdecken; sie können aber auch keinen Grund abgeben, nun Fruchterzeugnisse mit der hundert- bis tausendfachen Menge Ameisensäure zu konservieren. Der zur Ausführung des WEGNERschen Verf. benutzte App. ist von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig zu beziehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 1—8. 1/1. 1910. [17/11. 1909.] Leipzig. Chem. Unters.-Anst. d. Stadt.) RÜHLE.

J. Kochs, *Beiträge zur Fruchtsaftstatistik 1909.* Analysen von 8 Stachelbeersäften, 6 Johannisbeersäften u. 14 Himbeersäften, sowie von 9 Proben Himbeeren. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 8—10. 1/1. 1910. [10/11. 1909.] Dahlem bei Berlin. Vers.-Stat. für Obst- u. Gemüseverwertung an der Kgl. Gärtnerlehranst.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Tadasu Saiki, *Studium der Chemie des Krebses. II. Purinbasen, Kreatin und Kreatinin.* Von verschiedenen Carcinomoperationen herstammendes Material wurde kurz nach Ausführung der Operation der Unters. auf Purinbasen nach der KRÜGER-SCHMIDschen Methode unterworfen, wobei es sich als unmöglich erwies, bestimmte Purinbasen zu isolieren. Eine Best. des Gesamtstickstoffs ergab 0,001% auf frisches Gewebe berechnet. In einer zweiten, mit 572 g Material angestellten Versuchsreihe wurden die Gesamtpurinbasen und die Harnsäure bestimmt, u. es wurden 0,024% Harnsäure, 0,033% Adenin, 0,003% Hypoxanthin, Spuren von Guanin u. Xanthin, ferner 0,108% d-Milchsäure und 0,019% Kreatinin, aber kein Kreatin gefunden. Die Zahlen sprechen für die Ggw. von Guanase und Xanthoxydase und für die

Abwesenheit von Adenase. (Journ. of Biol. Chem. 7. 23—26. Dez. 1909. Albany, New York. BENDER Lab.) HENLE.

Martin H. Fischer und **Gertrude Moore**, *Über die Entstehung und Natur des Stauungsödems der Niere und der Leber.* Verschiedene Kaninchen wurden in der Weise operiert, daß bei einigen die linke Nierenvene, bei anderen die linke Nierenarterie abgebunden wurde; nach einiger Zeit wurden die Tiere getötet, und die beiden Nieren jedes einzelnen Tieres gewogen. Es zeigte sich, daß die Gewichtszunahme der Niere nach Ligatur der Arterie ebensogroß war wie nach Ligatur der Vene. In gleicher Weise wurde durch Abbinden der Arteria hepatica rasch ein intensives Leberödem erzeugt. Es folgt hieraus, daß ein Ödem nicht auf einer Vermehrung des Blutdruckes beruhen kann; man muß vielmehr annehmen, daß die Wassermenge, die ein Gewebe enthält, wesentlich eine Funktion der Natur u. des Zustandes der Gewebskolloide ist, daß unter physiologischen Bedingungen die von einem Gewebe gespeicherte Wassermenge nahezu konstant ist, und daß das Ödem einen Zustand darstellt, in welchem in Ggw. genügender Wasserzufuhr das Wasserbindungsvermögen der Gewebskolloide eine abnorme Steigerung erfahren hat. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 286—90. Dez. 1909. Oakland, California. School of Medicine.) HENLE.

Philippe Vadam, *Die Diagnose der Syphilis durch die Blutuntersuchung. Die Methode von Wassermann, ihre praktischen Modifikationen.* Die Abhandlung gibt eine Beschreibung des Prinzips des Verf. und die Art ihrer Ausführung, sowie das von NOGUCHI modifizierte Verf., bei welchem das hämolytische Antiserum vom Hammel durch Antiserum vom Menschen ersetzt ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 706—11. Dez. 1909.) PROSKAUER.

Franz Kuhn, *Kolloidchemisches über die Jodgerbung des chirurgischen Catguts bei der Jodbehandlung des Rohdarms vor dem Drehen.* Die Anlagerung von J in KJ-haltiger Fl. an die Fibrillen des tierischen Darms dürfte als kolloider Vorgang anzusprechen sein. Der durch Behandlung mit 15%ig. K_2CO_3-Lsg. erweichte und gequollene Darm kommt nach dem Auswaschen in KJ-Lsg., wodurch die Quellung der tierischen Faser noch erhöht wird. Dann beginnt das gelöste freie Jod, seine gerbende Wrkg. auszuüben, es lagert sich der Tierfaser an und geht mit ihr unl. Komplexe ein; diese führen chemische und physikalische Änderungen in der Tierfaser herbei, die alsdann durch das Drehen in derselben Fl. ihre Vollendung erfahren. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 298—301. Dez. 1909. Kassel. Elisabeth-Krankenhaus.) HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

Luftensteiner, *Über physiologisch aktive Gruppen. III.* (Forts. von Pharm. Post **42.** 533; C. **1909.** II. 1370.) Der Vf. bespricht die *Carbolsäuregruppe* u. ihre Beziehungen zur *Hydroxylgruppe* (auch *Salicylsäure*), weiter den Einfluß der *Methylgruppe* (z. B. bei Strychnin, Brucin, Kodein, Morphin und Nicotin), weiter den Einfluß der Einführung von Gruppen auf die Wrkg. der Purine, ferner die Antipyretica, Derivate des Anilins, Cholins und Adrenalins. (Pharm. Post **42.** 913. 5/11. 933—36. 12/11. 1105—9. 31/12. [September-November] 1909.) BLOCH.

Ludwig Kroeber, *Über die Extraktion unter Druck.* Das Ergebnis der Unterss. läßt sich auf Grund der dabei erhaltenen Resultate dahin zusammenfassen, daß

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

HERZOG (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **15**. 107; Chem.-Ztg. **29**. 804. 888; C. **1905**. II. 505. 784. 974) wohl recht haben mag, wenn er die Überlegenheit der Perkolation in bezug auf die absolute Extraktausbeute betont. Bei näherem Zusehen ist indessen die Differenz so gering, daß man mit voller Berechtigung sagen kann, es lassen sich nach der Methode BRUNS (Pharm. Zentralhalle **47**. 125; C. **1906**. I. 1370) Extrakte herstellen, deren Beschaffenheit in keiner Weise Anlaß zu einer Beanstandung geben kann. Faßt man die großen Vorzüge ins Auge, die das Verf. nach BRUNS mit sich bringt, so ist das Mehr der wenigen % an Extrakt, die das Perkolationsverf. aus der Droge herausholt, unwesentlich. Nach einer 4. Abpressung, zumal unter hohem Drucke, dürfte in bezug auf die Extraktausbeute von einem Unterschied bei beiden Verff. kaum mehr die Rede sein. Die Anwendung von Wärme bei den Apparaten ist indessen nicht zu empfehlen. Zum Schluß wurden noch Vergleichsverss. zwischen dem BRUNSschen App. und einer einfachen Differentialpresse ausgeführt, die die Überlegenheit des ersteren ergaben. (Pharm. Zentralhalle **51**. 41—47. 20/1. München r. I. Lab. der Krankenhaus-Apotheken.) HEIDUSCHKA.

A. Astruc, *Die Auslaugung in der Hitze. Apparat.* Vf. erörtert die Vorzüge einer Perkolation in der Hitze und empfiehlt, hierzu einen doppelwandigen Perkolator (2 Figg. im Text) zu benutzen, dessen innerer Konus 10, bezw. 6,5 cm weit und 36 cm hoch ist. Der Heizmantel ist 2 cm weit und besitzt oben zwei Öffnungen, die eine zur Aufnahme des Thermometers, die andere zum Ein- und Ausfüllen der Heizfl.; als letztere dient W. von 80°. Die Heizung erfolgt durch einen kleinen Reihenbrenner mit horizontaler und vertikaler Gleitschiene. Die Arbeitsweise ist die übliche. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 49—54. 1/1.) DÜSTERBEHN.

E. Capilléry, *Einige mit dem Astrucschen Heißwasserauslauger erzielten Resultate.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat einige Drogen vergleichsweise durch Abkochung, durch einfache Perkolation mit h. W. ohne Anwendung eines Heizmantels und durch Perkolation im ASTRUCschen Heißwasserauslauger erschöpft. Die Resultate beziehen sich auf die Menge an ausgezogenem Alkaloid; die Reihenfolge der Werte stimmt mit der obigen der Arbeitsweisen überein. Gelbe Chinarinde: 43, 48, 54%, Granatwurzelrinde: 63, 65, 70%, Ipecacuanharinde: 54, 60, 63%, Colanuß: 45, 74, 80%, Teeblätter: 60, 76, 80,20%. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 54—55. 1/1.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann und **R. Jenzer**, *Pharmakognostische Untersuchungen über Pilocarpus pennatifolius Lem. und Erythroxylon Coca Lam. mit besonderer Berücksichtigung ihrer Alkaloide.* (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 17—24. — C. **1909**. II. 1768.) HEIDUSCHKA.

Fr. Wandesleben, *Mit Kupfer verfälschter Lakritz.* In 3 verschiedenen Proben von Lakritzscheiben zeigten sich deutlich Splitter von Cu eingeschlossen, die wahrscheinlich von den zum Eindampfen benutzten Cu-Kesseln herstammten. (Pharmaz. Ztg. **55**. 58—59. 19/1. Sobernheim.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Hans Pringsheim, *Weiteres über die Verwendung von Cellulose als Energiequelle zur Assimilation des Luftstickstoffs. 4. Mitteilung über stickstoffassimilierende Clostridien* (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **23**. 300; C. **1909**. II. 231). In Ergänzung seiner letzten Mitteilung berichtet Vf. über die metabiotische Wrkg. celluloselösender Bakterien und des Azotobakter chroococcum. Als C-Quelle

diente ein Zusatz von 0,2 g Mannit zur früher gebrauchten Nährlsg. Bei der Auflösung der Cellulose war hier Gasentw. so gut wie gar nicht zu beobachten, während die mit Clostridium angestellten Gärungen stürmisch Gas entwickelt hatten. Die Ausnutzung des Energiematerials durch den Azotobacter war unter diesen Umständen eine wesentlich schlechtere, als durch das Clostridium. Die in Kombination mit Azotobakter angesetzten Gärungen kamen schneller zum Abschluß, als die mit Clostridium, genau wie dies mit l. Kohlenstoffquellen der Fall ist, bei denen die Vergärungen durch Clostridien gleichfalls sehr lange Zeit beanspruchten (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **16**. 795; **20**. 248; C. **1906**. II. 1657; **1908**. I. 972). Die Kombination von Clostridien u. Cellulosezersetzern gestattete eine bessere Ausnutzung des Energiematerials auf der unl. C-Quelle als die von Clostridien allein auf den verschiedenen früher verwandten Materialien, Traubenzucker, Rohrzucker, Stärke, Mannit, Milchzucker. Die frühere Angabe, daß die Ausnutzung des Energiematerials bei geringerer Konzentration desselben eine bessere ist, als bei höherer, wurde auch für die Cellulose bestätigt. Berücksichtigt man, daß in der Natur wohl immer Verhältnisse herrschen werden, die schwach konzentrierte Celluloseaufschwemmungen begünstigen, so kann man daraus einen Schluß auf die sehr günstige Ausnutzung von Pflanzenresten im Boden zum Zwecke der N-Bindung ziehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 222—27. 3/2. 1910. [5/11. 1909.] Charlottenburg. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Hans und **Ernst Pringsheim**, *Über die Verwendung von Agar-Agar als Energiequelle des Luftstickstoffes. 5. Mitteilung über stickstoffbindende Bakterien* (vgl. vorst. Ref.). Trotz der Bedeutung der N-Assimilation für den Haushalt des Ozeans ist die Frage nach den von N-bindenden Organismen im Meere verwendbaren Energiequellen noch keineswegs geklärt. Ebenso wie das für diesen Zweck im Erdboden hauptsächlich in Betracht kommende Energiematerial, die Cellulose, ist auch die alle andern möglichen, an Masse wenigstens in Küstenmeeren weit übertreffende C-Quelle, das Agar-Agar, welches in den Membranen der Rot- u. Braunalgen gestapelt wird, einer direkten Verarbeitung durch den N-Sammler unzugänglich. Einer Anhäufung des Agars im Ozean wird durch das V. agarlösender Bakterien im Meere vorgebeugt. Beim Abbau durch das hier wirksame, *Bac. gelaticus* genannte Bacterium entstehen l., FEHLINGsche Lsg. reduzierende Stoffe, die als C-Quelle für N-Sammler in Betracht kommen. — Bac. gelaticus wurde zusammen mit N-bindenden Bakterien, Azotobakter chroococum oder Clostridium Americanum, auf eine 2%ig. Lsg. von Agar verimpft, die neben den nötigen Nährsalzen, dem Bedürfnis des Bac. gelaticus entsprechend, 3% NaCl, $CaCO_3$ zur Bindung der gebildeten SS. und außerdem entweder eine geringe Menge einer C- oder einer N-Quelle enthielt. Der Prozeß spielt sich bei 20° ab. Nach monatelangem Stehen war eine dünnflüssige Lsg. entstanden. Die dabei gebundenen N-Mengen übersteigen in einem Falle, bei der Kombination von Clostridium Americanum und Bac. gelaticus, noch die mit Cellulose gewonnenen Werte. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 227—31. 3/2. 1910. [7/12. 1909.] Charlottenburg u. Halle. Chem. Inst. d. Univ. Berlin u. botan. Inst. d. Univ. Halle.) PROSKAUER.

Frank T. Shutt, *Die Stikstoffverbindungen in Regen und Schnee.* Eine ein volles Jahr hindurch durchgeführte Unters. sämtlicher Regen- und Schneeniederschläge in Ottawa, Canada, auf ihren Gehalt an NH_3, Nitrat-N und Nitrit-N ergab einen durchschnittlichen Gesamt-N-Gehalt von 1950 g auf 45 ha, und zwar waren 74% dieses N als NH_3 oder NH_4-Salz und 26% als Nitrat oder Nitrit vorhanden. Der Gesamt-N-Gehalt des Regens war etwa doppelt so groß wie der des Schnees. (Chem. News **100**. 305—6. 24/12. 1909.) HENLE.

René Vallier, *Die neuen Düngestoffe.* Vf. behandelt Gewinnung, Anwendung und Brauchbarkeit der neuen *Stickstoffdüngemittel*, die durch Düngung mit *Manganverbb.* bei den verschiedenen Kulturpflanzen erzielten Erfolge und Mißerfolge, die Ursachen der Wrkg. und die praktische Anwendung der Mangandünger, die zur Förderung des Pflanzenwachstums bisher in Anwendung gebrachten Reiz- und Giftstoffe, die Verwertung von Bakterienkulturen bei der Pflanzenkultur, sowie endlich Wert und Aussichten der neuen Düngemittel. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 1—11. 9/1.) MACH.

Hans Bohtz, *Untersuchungen über die Desinfektion infizierten Düngers durch geeignete Packung.* Durch geeignete Lagerung von Dünger gelingt es, darin Wärmegrade zu erzielen, durch welche fast alle in ihm enthaltenen tierischen Infektionserreger sicher abgetötet werden; die Erreger des Milzbrandes werden durch die Wärmeleitung im Wachstum vielfach gehemmt, dagegen nur selten abgetötet; die Sporen von Milzbrand u. Rauschbrand werden nicht vernichtet. Die Vorbedingungen für die abtötende Wrkg. des infizierten Düngers bei der Lagerung sind mäßige Durchfeuchtung und geeignete Zus. aus Stroh- und Kotbestandteilen etwa 3 : 2, völlige Aufhebung der Witterungseinflüsse durch geeignetes Bedecken mit schlechten Wärmeleitern, mäßig lockere Lagerung. Ein Zusatz von 10% Kalkmilch, von Superphosphat- u. Kainitstreu zu dem infizierten Dünger ist ohne Nachteil für die Höhe und Dauer der erzeugten Wärmegrade, die zur Abtötung erforderlich sind. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **33**. 313—62. Januar.) PROSKAUER.

F. Strohmer und **O. Fallada**, *Einfluß starker Stickstoffdüngung auf die Beschaffenheit der Zuckerrübe.* Einseitig gesteigerte Stickstoffdüngung mit Chilesalpeter, Ammoniumsulfat oder Kalkstickstoff begünstigt einseitig die Entw. der Blätter und zwar so, daß Frisch- und Trockensubstanzgewicht der Blätter wesentlich stärker erhöht werden, als die entsprechenden Werte der Wurzeln. Da aber die Blätter im Verhältnis zu den Wurzeln fast wertlos sind, ist eine solche Düngung unzweckmäßig. Ferner wird bei hochgezüchteter Zuckerrübe durch die einseitige Stickstoffdüngung der Zuckergehalt der Wurzel heruntergesetzt. Die Zuckerrübe erleidet auch dadurch eine Verminderung der Qualität, daß der Reinheitsquotient sinkt u. die für die Zuckerfabrikation so schädlichen Stickstoffsubstanzen in der Wurzel vermehrt werden; meist erhöht sich auch der Gehalt der Wurzel an anorganischen Nichtzuckern. Für den Boden ist die einseitige Stickstoffdüngung mit diesen Kunstdüngern sehr nachteilig, weil sie mit einer Ausraubung der Phosphorsäure verbunden ist. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 708—29. Wien. Chem.-techn. Versuchsstation des Zentralvereins für die Rübenzuckerindustrie.) FRANZ.

J. E. W. Tracy und **Joseph F. Reed**, *Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübensorten in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Um den Einfluß von Boden und Klima auf die Entw. der Rübe zu studieren, wurden Samen zahlreicher Rübensorten auf verschiedenen Versuchsstationen unter sonst gleichen Bedingungen angepflanzt und die erzielten Zuckerausbeuten in Tabellen und graphischen Darstst. niedergelegt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 1—9. Jan. Bureau f. Pflanzenbau d. Landwirtschaftsab. d. Vereinigten Staaten von Amerika.) FRANZ.

K. Andrlik, **V. Bartoš** und **J. Urban**, *Die Verschiedenheit der Rübenstämme und Individuen mit Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung.* In Fortsetzung früherer Verss. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 24; C. **1907**. II. 1866) wurde gefunden, daß unter gleichen Züchtungsbedingungen Rübenstämme verschiedene Zus., besonders in der Reinasche, aufweisen. Stämme mit höherem Zuckergehalt

enthalten meist mehr Kalk, Magnesia und Phosphorsäure und weniger Natron als zuckerärmere Rüben. Auf gleiche Teile Zucker bezogen, enthalten die Wurzeln zuckerreicherer Rüben weniger Alkali. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 221—37, Januar. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Gaubert, *Über den Polychroismus künstlich gefärbter Krystalle.* Der Polychroismus künstlich gefärbter Krystalle ist abhängig von der Natur der färbenden Substanz, letztere kann einmal im Krystall im nämlichen Zustand vorhanden sein wie in der Lsg. [chemisches Molekül, feste Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 936; C. **1906**. I. 1785)] oder sie tritt in den Krystall als krystalline Partikel, so daß die zwei verschiedenen Substanzen sich regelmäßig orientieren (Methylenfärbung der wasserfreien Nitrate von Pb, Ba u. Sr, von Kupfer- sowie Thalliumsulfat u. Gips). LEHMANN vermutet einen Zusammenhang zwischen der Intensität des Polychroismus und der Doppelbrechung des gefärbten Krystalles. Nach Vfs. Unterss. kann eine derartige Relation nur bei den nach dem ersten Modus gefärbten Krystallen, wo also Farbstoff und Substanz eine feste Lsg. bilden, existieren, und tatsächlich ergab sich in der Reihe Meconsäure, Phthalsäurehydrat, Harnstoffnitrat, Phloridzin, Chrysotil ein dem der Doppelbrechung entsprechendes Wachstum der Absorptionsdifferenzen nach den Indizes n_g u. n_p. Hieraus wird man schließen dürfen, daß ein schwach doppelbrechender, aber stark polychroitischer Krystall durch einen Stoff im Zustand krystalliner Partikel gefärbt ist (gewisse Apatite). (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1004—6. [29/11.* 1909.].) ETZOLD.

O. Hauser, *Über die Erden des Plumboniobits.* Nach der Prüfung des Bogenspektrums des Plumboniobits (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2270; C. **1909**. II. 420) durch G. EBERHARD enthält dieses Mineral als Hauptbestandteile Gadolinium und Samarium neben Yttrium. Vf. gibt daher dem Plumboniobit folgende abgeänderte Formulierung: $\left\{\begin{matrix} Nb_2O_7R^{II}_2 \\ (Nb_2O_7)_2R^{III}_4 \end{matrix}\right\}$, worin $\begin{matrix} R^{II} \\ R^{III} \end{matrix} = \begin{matrix} \mathbf{Pb, Fe, UO}; \text{Ca} \\ \mathbf{Gd, Sm, Y}; \text{Al} \end{matrix}$. Das Mineral dürfte für die Reindarst. von Gd und Sm von Bedeutung sein, da es wenig verunreinigt ist mit den schwer abzutrennenden Cerit- und Terbinerden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 417—19. 12/2. [31/1.] Berlin. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

M. Weber, *Über Diabase und Keratophyre aus dem Fichtelgebirge.* Im Hinblick auf die namentlich von ERDMANNSDÖRFFER u. ROSENBUSCH neuerdings geäußerten Ansichten ließ sich feststellen, daß die beim heiligen Grab bei Hof und Neufang bei Wiersberg anstehenden Diabase größtenteils zu den essexitischen Diabasen (Gehalt an Alkalifeldspäten) zu stellen sind, während bei den mit den Essexitdiabasen u. Proterobasen verknüpften Keratophyren vorläufig an der Alkalikalknatur festgehalten werden muß. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 37—43. 15/1. München.) ETZOLD.

E. Rimann, *Der kalkspatführende Granit von Schmiedeberg im Riesengebirge.* Der Mikroklinalbitgranit enthält lokal bis 26% Kalkspat, welcher unter den Ausscheidungen aus dem Schmelzfluß aufgezählt wird. Vom gesamten Kalkgehalt sind 87% an CO_2, nicht etwa im Plagioklas an Kieselsäure gebunden. Der Kalkspat tritt in millimeter- bis zentimetergroßen Körnern im Gesteinsverbande auf, bildet fast stets einheitliche Individuen, ist nur ganz selten idiomorph ausgebildet, führt Einschlüsse von Orthoklas, Mikroklin, Albit, Apatit, Quarz, Flußspat, Zinkblende

etc. und hat Endokontakterscheinungen hervorgerufen, indem an einem seiner Körner der Orthoklas sich intensiver getrübt erweist, und die sulfidischen Erze angereichert sind. Im übrigen sind die Gemengteile des Granits völlig frisch, außerdem auch nicht kalkhaltig. Aus alledem werden folgende Schlüsse gezogen: Der Kalkspat ist nicht authigen sekundär, aber auch nicht allothigen sekundär, für seine allothigenprimäre Natur spricht die Ausbildung von Endokontaktzonen, ferner der Umstand, daß sich im Hangenden des Granitganges Kalksteinlager den übrigen krystallinen Gesteinen zwischenschalten; dagegen spricht, daß jene Kalksteinlager sehr unrein sind, und die mit ihnen verknüpften Kalksilicatgesteine, Amphibolite, Glimmerschiefer, Magneteisensteine im Granit fehlen. Jedenfalls muß sich der Kalkspat in schmelzflüssigem Zustande befunden und sich als solcher wiederum während und unmittelbar nach Ausbildung der anderen Mineralien ausgeschieden haben. Eine Dissoziation des $CaCO_3$ hat nicht stattgefunden, also konnte auch die B. von Kalksilicaten nicht erfolgen. „Die zu beobachtenden Tatsachen beweisen in unzweifelhafter Weise, daß Kalkspat ohne zu dissoziieren und ohne zur B. kalkreicher Silicate Veranlassung zu geben, in das Magma eingeschmolzen und als Kalkspat wieder ausgeschieden werden kann.“ (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 767—77. 15/12. 1909. Dresden.) ETZOLD.

H. A. Brouwer, *Lujaurite vom Pilandsberg (Transvaal).* Kurze Beschreibung (unter Beifügung von Analysen PISANIS) von in den Nephelinsyeniten auftretenden Gesteinstypen, welche zu den bis jetzt nur von Kola und den Losinseln bekannt gewordenen eigentümlichen Foyaiten, den Lujauriten, zu rechnen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1006—8. [29/11. 1909*].) ETZOLD.

Albert Brun, *Berichtigung zu dem Artikel von A. Gautier über die vulkanischen Gase.* Vf. weist darauf hin, daß der von GAUTIER unter Bezugnahme auf seine (Vfs.) Publikation (Arch. Sc. phys. et nat. Genève **22**. 440; C. **1907**. I. 296) gebrauchte Ausdruck „*Fumarole*“ (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 982; C. **1909**. II. 2194) nicht dem Text seiner Abhandlung entspreche, indem dort von einem weißrauchenden, eine Temp. von 850—900° anzeigenden Krater die Rede sei, während die von GAUTIER studierte Fumarole nur eine Temp. von 300° besessen habe. Hierzu bemerkt GAUTIER, daß in seiner Abhandlung von vulkanischen Fumarolen im allgemeinen und von den von ihm untersuchten, 300° h. Fumarolen die Rede sei. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 4. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Tadasu Saiki, *Flüssige Extraktion mit Hilfe des Soxhletapparats.* Vf. zeigt, wie sich der gewöhnliche SOXHLETsche App. auch zur Extraktion ätherlöslicher Bestandteile aus flüssigen Materialien verwenden läßt, indem man in denselben einen kleinen Glaskolben und ein oben trichterförmig erweitertes, unten mit zwei Löchern versehenes Glasrohr einsetzt, durch welch letzteres der kondensierte Ä. hindurchtritt, bevor er wieder in die zu extrahierende Fl. gelangt. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 21—22. Dez. 1909. Albany, New York. BENDER Lab.) HENLE.

Frederick G. Keyes, *Eine verbesserte Methode zum Auffangen von Gasen aus der Quecksilberpumpe.* Die übliche Methode zum Auffangen der aus der Hg-Pumpe kommenden Gase (Überstülpen eines mit Hg gefüllten Rohres über das aufwärts gebogene Ende des Fallrohrs der Pumpe) ist ungenau, da stets an den Wänden des Rohres eine Schicht Luft zurückbleibt, die dann das aufgefangene Gas ver-

unreinigt. Bei der vom Vf. angegebenen Vorrichtung (Fig. 25) ist an das aufgebogene Ende der Capillare *O* direkt das Sammelrohr *D* angeschmolzen. Dies besitzt an dem einen Ende ein Rohr mit Hg-Verschluß und Schlauchverbindung mit dem Hg-Reservoir *S*. Am anderen Ende befindet sich ein Dreiweghahn mit capillaren Ableitungsröhren *L* und *L'*. Bei Beginn des Auspumpens wird *L* geöffnet und das Hg in *S*, wie aus der Figur ersichtlich, gehalten. Gegen Ende des Evakuierens hebt man *S* und senkt es nach Schließen von *L* wieder, um aus *D* die Luft auszutreiben.

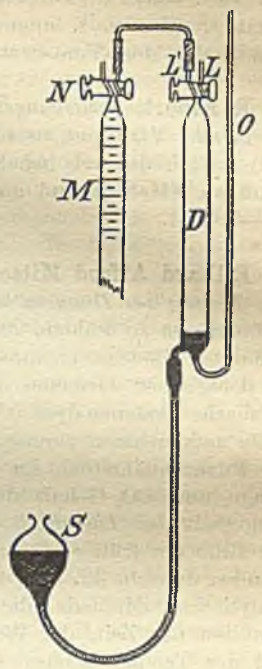


Fig. 25.

Wenn die Gase zum Auffangen bereit sind, bringt man die Gasbürette *M* an und drückt die Luft aus *M* nach *D* hinüber, indem man das mit *M* verbundene Niveaurohr hebt. Man schließt den Hahn *N*, treibt durch Senken und Wiederheben des Niveaurohres die an den Wänden von *M* haftende Luft nach *D* und entfernt sie daraus durch völliges Senken und Heben von *S* bei geöffneter Verbindung *L*. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation erhält man *D* praktisch frei von Gas. Man pumpt dann die aufzufangenden Gase in *D* und drückt sie nach *M* über.

Der Vf. empfiehlt folgendes *Schmiermittel für Hähne:* 18 g reine Guttapercha werden mit 26 g Paraffin (F. 70°) bis zur Lsg. der Guttapercha auf 150°, dann nach Zugabe von 20 g Mineralöl noch 4—5 Stunden lang auf 125—130° erhitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1271—73. Dezember 1909. Providence, R. I. Brown Univ.)

Alexander.

E. Goutal, *Apparat zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft.* Die Grundlage der Best. ist die Dittesche Rk.: $J_2O_5 + 5CO = 2J + 5CO_2$. Das freigemachte Jod wird colorimetrisch oder volumetrisch bestimmt; bei Ggw. größerer CO-Mengen bestimmt man an Stelle des Jods die CO_2. Das Prinzip des App. gleicht demjenigen der App. von Nicloux, Gautier, Lévy u. Pécoul, Nowicky etc. Der im Text durch eine Fig. abgebildete App. ist in einen Kasten eingebaut und dadurch leicht transportabel geworden. Der Hauptteil des App. ist eine mit 25 g chemisch reiner, trockner Jodsäure beschickte, enge Röhre, die, außer Gebrauch, auf der einen Seite durch einen Glashahn, auf der anderen Seite durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen ist. — Der App. kann auch bei der Best. des CO im Stahl (S. 569) benutzt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 1—7. 15/1.)

Düsterbehn.

H. Süchting und **Th. Arnd**, *Über die Albertsche Methode zur Bestimmung der Bodenacidität.* Eine Nachprüfung des Verfs. von Albert (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 533; C. **1909**. I. 1350) hat dessen Unbrauchbarkeit ergeben, da bei einer Dest. von überschüssigem NH_4-Salz mit titrierter Lauge je nach den Umständen mehr als eine der Lauge äquivalente Menge NH_3 überdestilliert, und da nach Süchting (Landw. Vers.-Stat. **70**. 13; C. **1909**. II. 148) im Boden Stoffe vorkommen, die bei Berührung mit Alkalien in weitgehendem Maße Säurecharakter annehmen. Deshalb ist es bedenklich, daß bei dem Albertschen Verf. das frei-

werdende NH_3 auf diese labilen Stoffe des Bodens einwirken kann, und es war von vornherein zu erwarten, daß nach dem ALBERTschen Verf. höhere Werte als nach dem Verf. von TACKE-SÜCHTING erhalten werden würden. Die Verss. haben dies bestätigt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 103—6. 21/1. 1910. [1/11. 1909.] Bremen. Lab. II der Moor-Vers.-Stat.) RÜHLE.

R. Albert, *Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von H. Süchting und Th. Arnd.* Vf. meint, es scheine, als ließe sich der Mangel seines Verfs. (s. vorst. Ref.) einfach dadurch beheben, daß man möglichst vermeidet, einen größeren Überschuß an NH_4-Salz und an Barytlauge zu verwenden. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 106—7. 21/1.) RÜHLE.

Eilhard Alfred Mitscherlich, R. Kunze, K. Celichowski und **E. Merres**, *Ein Beitrag zur Düngemittel- und Bodenanalyse.* Für die Düngemittelanalyse sind Bedingungen zu wählen, die der Analyse eines mit dem betreffenden Düngemittel gedüngten Bodens entsprechen, d. h. die Düngemittelanalyse muß aus pflanzenphysiologischen Gründen auf der gleichen Grundlage aufgebaut sein wie die chemische Bodenanalyse. Von der Annahme ausgehend, daß die Pflanze nur gel. Stoffe aufzunehmen vermag, ist daher zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Pflanzennährstoffe im Boden gel. werden. Da hierfür Zeit, Temp., Wassermenge und CO_2-Gehalt des W. in Betracht zu ziehen sind, haben Vff. die Abhängigkeit der *Löslichkeit der Düngemittel* von den einzelnen Faktoren studiert. Mit Hilfe der früher beschriebenen, inzwischen wesentlich verbesserten Apparatur (Landw. Jahrbb. **36**. 309; C. **1907**. II. 841) wurde unter eingehender Prüfung der analytischen Methode die Lösungsgeschwindigkeit von Pflanzennährstoffen als Funktion der Zeit, der Wassermenge, des CO_2-Gehaltes der Extraktionsflüssigkeit und der Temp. verfolgt. Vff. konnten zeigen, daß das Verhalten von zwei- und dreibasischem *Calciumphosphat* sich sehr eng an die theoretisch abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten anschließt. Die Abweichungen lassen sich unschwer erklären. Daneben wurde eine Reihe von *Phosphorsäuredüngemitteln* auf die Lösungsgeschwindigkeit ihrer Phosphorsäure unter Variierung der oben genannten Faktoren untersucht. Die Temp. scheint hierbei keinen wesentlichen Einfluß auszuüben. Nach den berechneten Gleichungen für die Lösungsgeschwindigkeit der P_2O_5 aus Di- und Tricalciumphosphat und den gemäß früheren Vegetationsverss. (s. S. 677) aus diesen Phosphaten von der Pflanze aufnehmbaren P_2O_5-Mengen ist zur Lsg. dieser Mengen die 542-, bezw. 475-fache Wassermenge (mit CO_2 gesättigt) erforderlich. Weitere Vegetationsverss. müssen entscheiden, ob die Pflanze tatsächlich die P_2O_5-Menge aufnimmt, die bei 30° in der 500-fachen, mit CO_2 gesättigten Wassermenge in einer Rührzeit von 24 Stdn. l. ist.

Auch bei N-haltigen Düngemitteln (Guano und Kleehen) ergaben sich ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei P_2O_5-haltigen. Nach Unterss. von **Hissink**, über die Vff. kurz berichten, konnte auch für die Lösungsgeschwindigkeit des *Zeolithstickstoffs* als Funktion des Lösungswassers ein genauer Anschluß an die abgeleitete Gesetzmäßigkeit nachgewiesen werden.

Schließlich wird gezeigt, daß die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für die Lösungsgeschwindigkeit von P_2O_5 u. CaO in *Böden* Geltung hat, u. daß die Nährstoffe in Böden wie in Düngemitteln sich nach den gleichen Gesetzen lösen. (Landw. Jahrbb. **39**. 299—334. 24/1. Königsberg i. P. Landw. Inst. d. Univ. Abt. f. Pflanzenbau.) MACH.

Frederick Mollwo Perkin und **William Earl Hughes**, *Untersuchungen über elektrisches Niederschlagen von Metallen.* Die Vff. konstruieren eine *rotierende Kathode* für Schnellelektrolyse. Sie hat die Form eines Fingerhutes, an dessen

offenes Ende mit Hilfe von 3 horizontalen Fortsätzen ein starker, senkrechter Draht gelötet ist (wirksame Oberfläche ca. 16 qcm). Die Kathode ist von einer zylindrischen Anode aus Pt-Gaze umgeben. Auch kann man die rotierende Fingerhutelektrode als Anode benutzen. In beiden Fällen erhalten die Vff. mit *Kobalt* beim Niederschlagen aus der Phosphatlsg. (0,02—0,16 Amp./qcm; 4,2—8,9 Volt) ausgezeichnete Resultate. Benutzt man einen starken, in engen Spiralen aufgewundenen *rotierenden* Platiniridiumdraht als *Anode* u. den *Gazezylinder* als *Kathode*, so ist die Rührung noch kräftiger. Für Potentialmessungen bei der letztgenannten Versuchsanordnung versehen die Vff. das trichterförmige, in einen Hahn endende Elektrolysiergefäß mit einem in der Mitte des Gefäßes einmündenden vertikalen Seitenrohr für das capillare Ende der Hilfselektrode (Hg_2SO_4, 1-n. H_2SO_4 mit einer 10-n. NH_4NO_3-Lsg. als Zwischenflüssigkeit). (Chem. News **101**. 52—53. 4/2.) W. A. Roth-Greifswald.

M. Holliger, *Zur titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure nach der Bariumchromatmethode.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 436. 1361; C. **1909**. I. 1265; II. 1007.) Der Vf. verfährt so: Er erhitzt die ungefähr neutrale Sulfatlsg. zum Sieden (waren ursprünglich Carbonate in Lsg., so zers. man sie vorher durch Kochen mit S.), fällt in der früher angegebenen Weise mit der sauren Bariumchromatlsg., kocht die gefällte Lsg. einige Minuten lang, setzt 1—2 Tropfen Eisenchloridlsg. [zwecks rascherer Klärung durch $Fe(ON)_3$] zu, dann NH_3, bis sie deutlich danach riecht, kocht den Überschuß an letzterem rasch weg, läßt den Nd. sich absetzen, filtriert in einen mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben von etwa 800 ccm Inhalt, wäscht den Nd. mit wenig h. W. aus, kühlt rasch ab in fließendem W., setzt zum kalten Filtrat 20 ccm konz. HCl und 20 ccm 10%ig. KJ-Lsg., verd. auf 400 ccm, läßt $^1/_2$ Stde. verschlossen stehen und titriert in üblicher Weise mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat und Stärke. Hat man übertitriert, so setzt man 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. hinzu und titriert vorsichtig zu Ende. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ = 3,269 mg H_2SO_4. Die so erhaltenen Werte stehen den auf gravimetrischem Wege erhaltenen in keiner Weise an Genauigkeit nach. Bei Ggw. größerer Mengen von Eisen gibt man zweckmäßig die gesamte zu filtrierende Lsg. in einen Meßzylinder, liest ihr Volumen ab, schüttelt gut durch, filtriert, nachdem sich der Nd. abgesetzt hat, die obenstehende klare Fl. ab, mißt das Restvolumen und setzt es in Rechnung.

Da der *Titer der Natriumthiosulfatlösung* anfänglich nicht konstant ist, sondern sich erst 3 Wochen nach der Herst. der Lsg. nicht mehr verändert, empfiehlt es sich, die Lsg. mindestens einen Monat stehen zu lassen, bevor man den definitiven Titer stellt.

Wurde in einer sauren Bariumchromatlsg. das $BaCrO_4$ durch NH_3 ausgefällt, h. filtriert und das Filtrat jodometrisch auf Chromat geprüft, so wurde stets die Anwesenheit geringer Mengen davon konstatiert (1 Tl. $BaCrO_4$ löst sich in 90900, bezw. 71400 Tln. von diesem h. NH_4Cl-haltigen W.), doch ist bei Anwesenheit von größeren Mengen Alkalichromat die Löslichkeit des $BaCrO_4$, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, praktisch gleich Null. Man setzt daher, besonders bei geringen Mengen Schwefelsäure, der Lsg. eine bestimmte Menge Alkalichromat zu. Dagegen ist es wegen der Löslichkeit des $BaCrO_4$ in reinem W. notwendig, beim Auswaschen nicht zuviel Waschwasser anzuwenden, 50—70 ccm genügen. — Bei Schwefelsäurelsgg., die durch Oxydation mittels Br oder H_2O_2 hergestellt sind, ist vor der titrimetrischen Best. das Br durch Kochen in saurer, das H_2O_2 durch Kochen in alkal. Lsg. rasch zu zerstören (Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier); HBr beeinträchtigt die Rk nicht. Ca-Salze, welche schon in geringer Menge die Werte erheblich beeinflussen, sind vorher aus der Lsg. zu entfernen (besonders bei der SO_4-Best. in Ca-reichen Mineralwässern); auch bei Anwesenheit größerer Mengen von Alkalinitrat und NH_4Cl fallen die Werte zu tief aus (durch Lsg. von $BaSO_4$),

bei einer Konz. dieser Salze von nur $^1/_2$ % werden noch richtige Werte erhalten. — Bei Verwendung dieser Methode zur *Schwefelbestimmung in Kohlen mittels der calorimetrischen Bombe* muß zuerst die infolge der Verbrennung mit entstandene salpetrige S. durch 10 Min. langes Kochen der schwach sauren Lsg. zerstört werden. Sie führt dann bei Kohlen in der halben Zeit zu ebenso genauen Werten wie die gravimetrische Methode, und ist besonders zu empfehlen für Laboratorien, in denen viele Schwefelsäurebestst. ausgeführt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 84—93. 25/11. 1909. Eidgen. Prüfungsanstalt f. Brennstoffe. Zürich.) BLOCH.

Edwin Dowzard, *Der Nachweis und die Bestimmung von schwefliger Säure in Citronensaft.* Vf. zeigt an einigen Beispielen, daß die offizielle qualitative und quantitative Methode zur Best. von SO_2 in Citronensaft (Official and provisional methods of analysis, Bulletin Nr. 107 [Revised], 1908. S. 187) auch dann positiv ausfällt, wenn sicher kein SO_2 vorhanden war. Er hat daher folgendes Verf. ausgearbeitet: Qualitative Methode. 100 ccm Citronensaft werden mit 5 ccm 20%ig. H_3PO_4 versetzt und 50 ccm in vorgelegte 25 ccm 1%ig. $NaHCO_3$-Lsg. überdestilliert. Das Destillat gibt man mit etwas Zn und 8 ccm HCl in einen Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt, verschließt denselben mit einem Wattebausch und bedeckt die Öffnung mit Bleiacetatpapier. War SO_2 vorhanden, so färbt sich das Papier innerhalb 30 Min. braun bis schwarz. Ein Saft, dem SO_2 als Natriumsulfit im Verhältnis 1 : 100000 zugemischt worden war, färbte das Papier noch braun. — Quantitative Methode. 100 ccm Saft werden nach dem Hinzufügen von 5 ccm 20%ig. H_3PO_4 in einem CO_2-Strom so lange der Dest. unterworfen, bis 75 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird in einer Flasche, die 25 ccm 1%ig. $NaHCO_3$-Lsg. enthält, aufgefangen. In dem als Ableitungsrohr dienenden U-rohr befinden sich noch 10 ccm $NaHCO_3$-Lsg. Um eventuell übergegangenes äth. Öl zu entfernen, wird das Destillat 2-mal mit je 10 ccm Chlf. ausgeschüttelt, und dann erst wird die SO_2 darin jodometrisch bestimmt. (Amer. Journ. Pharm. **81**. 561—64. Dezember 1909. Analyt. Abt. PARKE, DAVIS & Co.) HEIDUSCHKA.

Tarak Nath Das, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Chloraten bei Gegenwart von Nitraten und Chloriden.* Das Verf. beruht darauf, daß $SnCl_2$ in alkal. Lsg. beim Kochen mit $KClO_3$ im H-Strome zu $SnCl_4$ oxydiert wird. Der Überschuß an $SnCl_2$ kann mittels Jodlsg. titriert werden. Kürzer kann eine kochende Lsg. von $KClO_3$ und NaOH mit $SnCl_2$ selbst titriert werden unter Verwendung einiger ccm salzsauren Anilins als Indicator (vgl. VIRGILI, Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 85; C. **1909**. I. 1503). (Chem. News **101**. 38—39. 28/1. Benares City [Indien]. Central Hindos College.) RÜHLE.

Et. Barral, *Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Ammoniaks.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß durch *neue Zinnröhren*, welche an die modifizierten SCHLOESINGschen App. als Kühler angebracht worden waren, anfangs ein Teil des sich entwickelnden NH_3 absorbiert wurde. Da granuliertes Sn nur sehr wenig oder gar kein NH_3 zurückhielt, so führt Vf. die Absorption des NH_3 durch die neuen Zinnröhren größtenteils auf einen Fettgehalt der Röhren und nur zu einem geringen Teil auf die Ggw. einer Spur von Zinnoxyden zurück. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 8—9. 5/1.) DÜSTERBEHN.

E. Azzarello, *Bestimmung des Arsens im Kupfer.* Vf. hat den App. von HOLLARD und BERTIAUX (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 300; C. **1900**. I. 1244) modifiziert (Fig. 26) u. empfiehlt, folgendermaßen zu verfahren, wenn man möglichst viel Bestst. (bis zu 12 an einem Tage) ausführen will. Man gießt in den Zylinder *D*

50 ccm verd. HCl, D. etwa 1,1, stellt den App. zusammen, erhitzt im Ölbade *F* das Rohr *B* u. fügt bei 170—175° in den Kolben *A* 5 g des in Späne verwandelten betreffenden Metalls, eine dünne Platindrahtspirale und mittels eines langhalsigen Trichters 150 ccm einer 33 %ig. Ferrisulfatlsg. in konz. HCl, D. 1,19 (Ferrisulfat wie HCl müssen frei von Verunreinigungen, besonders von Nitrosoverbb., sein; es empfiehlt sich, einen Blankovers. mit reinem Kupfer und den Reagenzien vorzunehmen). Man erhitzt den mit einem Kautschukpfropfen verschlossenen Kolben allmählich zum Kochen und bis zum Schluß der Dest., wobei man zweckmäßig Brenner und Kolben durch ein Metallnetz schützt. Das im Metall vorhandene Arsen destilliert dann als Chlorür in den mit W. u. Eis gekühlten Zylinder *D*, während etwa vorhandenes Antimon im Kolben *A*, bezw. in dem mit Glasperlen angefüllten Rohr *B* bleibt. Nach etwa 55 Min. nach Beginn des Kochens, wenn etwa 45 ccm Fl. überdestilliert sind, hört man mit dem Erhitzen auf, entfernt Rohr *C* von Rohr *B*, läßt in *E* völlig abkühlen, gießt dann das Destillat in ein Becherglas von 500 ccm, wäscht Zylinder und Rohr *C* aus, gibt die Waschwässer hinzu, macht unter guter Kühlung mit W. und Eis vorsichtig mit NH_3 schwach alkal. (erforderlich sind etwa 80 ccm wss. NH_3, D. 0,91), fügt einige Tropfen HCl bis zur schwach sauren Rk. u. schließlich etwas überschüssiges Natriumbicarbonat in Pulver u. 5 ccm 1%ig. Stärkelsg. hinzu. Man titriert sodann die etwa 300 ccm betragende As-haltige Lsg. mit einer 3,3858‰ig. Jodlsg., von der 1 ccm 0,001 g As entspricht. Nach diesem modifizierten Verf. werden Verluste an Arsen ausgeschlossen. (Gazz. chim. ital. **39**. II. 450—53. 17/12. [Juni] 1909. Florenz. Chem. Lab. des Istituto Sper. delle Ferrovie dello Stato.) ROTH-Cöthen.

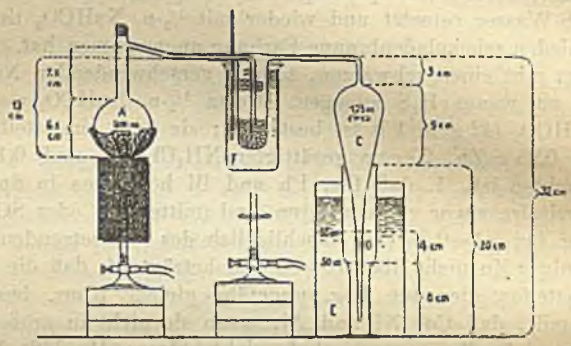


Fig. 26.

E. Gauvry, *Rascher Nachweis der Borsäure in der Butter und Milch.* Man verrührt 10 g Butter mit 20—25 ccm h. W., filtriert die wss. Schicht durch ein trocknes Faltenfilter ab, gibt zum Filtrat 7—8 Tropfen Barytwasser und ca. 10 ccm A., zentrifugiert nach einigen Minuten, löst den Nd. in 1 ccm konz. h. Oxalsäurelsg., fällt das Bariumoxalat durch A. wieder aus, zentrifugiert von neuem und verdampft die Fl. in einer Porzellanschale bei einer 85° nicht übersteigenden Temp. in Ggw. einiger Tropfen alkoh. Curcumatinktur. Bei Ggw. von Borsäure tritt, zuerst am Rande der Schale, später in der ganzen M. eine noch bei 0,1 mg Borsäure erkennbare rote Färbung auf, deren Intensität proportional der vorhandenen Borsäuremenge ist. Bei Abwesenheit von Borsäure oder Boraten erscheint nur eine blaßgelbe Färbung. Bei der Prüfung von Milch geht man von deren Asche aus, nimmt diese in einem Tropfen HCl und einigen ccm w. W. auf, behandelt die Lsg. mit Barytwasser und verfährt weiter wie oben. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 14—15. 15/1. Tunis. Staatslabor.) DÜSTERBEHN.

James M. Taylor, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Zink in Gegenwart von Eisen.* Das Verf. beruht darauf, daß ZnS durch H_2S aus einer neutralen

Zinksalzlsg. unter Freiwerden einer äquivalenten Menge S. gefällt wird. Eisenoxydulsalz wird hierbei nicht verändert. Die durch Titration zu bestimmende Menge der freien S. läßt somit die Menge des Zn berechnen. Zur Titration erwies sich $NaHCO_3$ am geeignetsten; der Endpunkt wird erkannt an der graubraunen Färbung, die der Nd. des ZnS durch das sich bildende FeS annimmt. Es werden 5—10 ccm der Zn-Lsg. nach Zusatz von 20 ccm gesättigter NH_4Cl-Lsg. mittels $^1/_2$-n. $NaHCO_3$ (Methylorange als Indicator) neutralisiert, mit 100 ccm gesättigtem H_2S-Wasser versetzt und wieder mit $^1/_2$-n. $NaHCO_3$ titriert, bis der Nd. eine entschieden schokoladenbraune Färbung angenommen hat. Jeder Tropfen der $NaHCO_3$-Lsg. gibt einen schwarzen, schnell verschwindenden Nd., entsteht dieser nicht, so ist zu wenig H_2S zugegen. 1 ccm $^1/_2$-n. $NaHCO_3$ = 0,016 g Zn. Die Lsg. des $NaHCO_3$ (42 g in 1 l) ist beständig; sie wird eingestellt gegen eine Lsg., die 0,15 bis 0,25 g Zn, 20 ccm gesättigter NH_4Cl-Lsg. und 0,1 g Ferrosulfat enthält. Zu beachten ist, 1. daß Cu, Pb und Bi höchstens in Spuren zugegen sind, 2. daß Ferrisalze zuvor zu reduzieren sind (mittels Fe oder SO_2), 3. daß das Volumen der Lsg. bei 0,1—0,3 g Zn einschließlich des zuzusetzenden H_2S-Wassers 150 ccm, bei weniger Zn nicht über 70—80 ccm beträgt, 4. daß die zu titrierende und die zum Einstellen dienende Lsg. ungefähr gleiche Konz. besitzen. Vf. hat ferner festgestellt, daß Co, Ni und Al, wenn sie nicht in größerer Menge als 5—10 % der Menge des Zn zugegen sind, nicht stören; Mn läßt den Endpunkt deutlicher erkennen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1294—95. 31/12. [10/11.*] 1909. Lab. of the United Alkali Co., Ltd.) RÜHLE.

Jean A. Sanchez, *Neue volumetrische Methode zur Bestimmung des Kupfers.* Das Prinzip der Methode ist folgendes. Versetzt man eine neutrale Kupfersalzlsg. mit einer Kaliumferrocyanidlsg., so entsteht augenblicklich ein rötlichbrauner Nd. oder, wenn nur geringe Mengen von Cu zugegen sind, eine ebensolche Färbung. Die Rk. ist noch wahrnehmbar bei einem Kupfergehalt von 1 : 60000. KCN löst dieses Ferrokupfercyanid wieder auf:

$$Cu_2FeCy_6 + 6KCN = K_4FeCy_6 + 2CuCy_2 \cdot 2KCy.$$

Unter gewissen Bedingungen ist diese KCN-Menge genau proportional der vorhandenen Cu_2FeCy_6-Menge, und der Übergang der rotbraunen Farbe des Ferrokupfercyanids in Grünlichgelb bezeichnet den Endpunkt der Titration. Die Bedingungen, unter welchen die Titration ausführbar ist, sind folgende. Die Kupfersalzlsgg. müssen genau neutral sein. Fe, Pb, Zn, Ni, Co und Mn dürfen nicht zugegen sein. Es empfiehlt sich ferner, NH_3 und dessen Salze fernzuhalten. Zur Entfernung der genannten Metalle und des NH_3 dampft man die salpetersaure Lsg. der betreffenden Substanz zur Trockne, behandelt den Rückstand mit H_2SO_4 und filtriert das Bleisulfat ab. Aus dem Filtrat fällt man das Cu in der Siedehitze durch 50 %ig. Na-Hyposulfitlsg. als Cu_2S aus und wäscht den Nd. mit sd. W. nach. Man löst darauf das Cu_2S in konz. HNO_3, verdampft den Säureüberschuß, nimmt den Rückstand in W. auf, filtriert, verd. das Filtrat auf ein bestimmtes Vol. und neutralisiert es, nachdem man zuvor in einem aliquoten Teil dieser Fl. in Ggw. von Helianthin die zur Neutralisation erforderliche Menge n.- oder $^1/_{10}$-n.-KOH ermittelt hat.

Zur volumetrischen Best. des Cu braucht man eine 10 %ig. K_4FeCy_6-Lsg., eine neutrale Kupfernitratlsg., die pro 1 l g Cu enthält, sowie eine 6,5 ‰ig. KCN-Lsg., deren Kupferwert: $4KCy + Cu(NO_3)_2 = CuCy_2 \cdot 2KCy + 2KNO_3$ wie folgt festgestellt wird. Man versetzt ein Gemisch aus 10 ccm der Kupfernitratlsg. und 1 ccm der Ferrocyankaliumlsg. tropfenweise mit der KCN-Lsg., bis die rotbraune Farbe in Grünlichgelb umgeschlagen ist, wobei man die Farbe der Fl. mit der-

jenigen eines Gemisches aus 10 ccm W. und 1 ccm der K_4FeCy_6-Lsg. vergleicht. Sind weniger als 5 mg Cu vorhanden, so führt man die Titration am besten mit einer $^1/_{100}$-n. KCN-Lsg. aus; mehr als 0,1 g Cu sollen andererseits nicht zugegen sein. — Die Ggw. von Sn, Sb und As stört die Best. nicht. Auch die Ggw. organischer SS. beeinflußt die Methode nicht; es empfiehlt sich indessen, diese SS. in Ggw. von Phenolphthalein zu neutralisieren und stark verd. Kupferlsgg. zu verwenden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 9—17. 5/1.) DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung des Vanadins, Molybdäns, Chroms und Nickels im Eisen und Stahl.* (Ann. Chim. analyl. appl. **15**. 7—10. 15/1. — C. **1910**. I. 571.) DÜSTERBEHN.

Volcy-Boucher und **J. Girard**, *Charakterisierung des Resorcins durch die Cyan-Kupfer-Reaktion.* Versetzt man einige ccm der fraglichen, neutralen oder schwach sauren Resorcinlsg. mit einigen Tropfen einer 10%ig. $CuSO_4$-Lsg. und darauf mit dem gleichen Volumen 10%ig. KCN-Lsg., schüttelt die Fl. kräftig und verdünnt sie, ohne auf die vorübergehend auftretende rote Färbung zu achten, bis zu einem rötlichgelben Farbenton, so beobachtet man eine deutliche, grüne Fluorescenz, die noch bei einer Verdünnung von 0,1 g Resorcin pro l sichtbar ist. (Ann. Chim. analyl. appl. **15**. 13—14. 15/1.) DÜSTERBEHN.

G. Fouquet, *Tritt während des Auflösens von reinem Zucker in reinem Wasser Kontraktion ein?* Da TRAUBE gezeigt hat, daß die molekulare Kontraktion bei der B. wss. Lsgg. für alle Körper die gleiche ist, muß auch beim Auflösen von Zucker in W. Kontraktion eintreten. Nun hat aber OLIZY (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 60; C. **1909**. II. 1699) gefunden, daß keine Kontraktion eintritt, wenn man annimmt, daß der Zucker D. 1,61 hat. Diese Beobachtung OLIZYS kann vollkommen richtig sein; sie kann aber nur so gedeutet werden, daß der Wert D. 1,61 falsch ist; denn die indirekt bestimmte Kontraktion hängt wesentlich von der angenommenen D. des aufzulösenden Körpers ab, was auch OLIZY festgestellt hat. Der Wert D. 1,5881 führt zu einer Kontraktion. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 545—49. Dezember. 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Bestimmung des Trockenextraktes der Diffusionssäfte.* Das Trocknen der Trockensubstanz von Diffusionssäften bei 103—105° bewirkt keine Veränderung der Polarisation und des Reduktionsvermögens. Da die getrocknete Substanz sehr hygroskopisch ist, muß man sie in Exsiccatoren mit hinreichend wirkenden Trockenmitteln abkühlen lassen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 550—51. Dezember 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Über die Clergetinversion.* Auf den Verlauf der Clergetinversion sind Differenzen in der Konzentration der Mineralsäure, der Nd. von Bleichlorid sowie eine Dauer bis zu 30 Min. ohne Einfluß. Zur Berechnung des krystallisierbaren Zuckers muß die Konstante für Lsgg. verschiedenen Gehaltes bestimmt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 552—53. Dezember. 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Über den Nichteinfluß der Form des Gefäßes auf die Geschwindigkeit des Zuckers des Breies bei der Analyse nach dem Verfahren der warmen wässerigen Digestion.* Vf. weist nach, daß die Gestalt des Gefäßes keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zuckerdiffusion hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 554—56. Dezember 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Über die Menge des Zuckers in der Diffusionsbatterie.* Prüfung einer Formel zur Berechnung der Zuckermenge in der Diffusionsbatterie. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 556—57. Dezember. 1909.) FRANZ.

H. Pellet, *Über die Beziehung zwischen scheinbarer und wahrer Reinheit bei verschiedenen Produkten der Rüben- und Rohrzuckerfabrikation.* Für die Kontrolle der Rübenzuckerfabrikation reicht die leicht zu bestimmende scheinbare Reinheit vollkommen aus. Bei der Rohrzuckerfabrikation bestehen dagegen erhebliche Unterschiede zwischen scheinbarer und wahrer Reinheit. Man muß daher, da die Kontrolle durch Best. der wahren Reinheit aller Prodd. unmöglich ist, Kurven entwerfen, die die scheinbare und wahre Reinheit der Sirupe, Abläufe und Melassen wechselnder Reinheit enthalten, aus denen dann die entsprechenden Werte zu entnehmen sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 581—85. Dez. 1909.) FRANZ.

H. Pellet und **Ch. Fribourg**, *Über den praktischen Nichteinfluß der Konzentration der Analysenlösungen zur Bestimmung der scheinbaren Brix unreiner Flüssigkeiten.* Durch Auflösen werden, wenigstens bei Melassen, die scheinbaren Brix praktisch fast garnicht verändert; durch eine solche Verdünnung, mit sd. W. ausgeführt, erhält man luftfreie Lsgg., die konstantere und vergleichbare Resultate liefern. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 585—87. Dez. 1909.) FRANZ.

G. Borghesio, *Über eine neue Verfälschung des Reises.* Nach den Unterss. des Vfs. kommt gefärbter Reis des öfteren vor, u. zwar werden zu diesem Zwecke fettlösliche *Farbstoffe* beim Ölen des Reises aufgetragen. Der Nachweis dieser Farbstoffe wird auf folgende Weise durchgeführt. Die nach dem Entfetten erhaltene äth. Lsg. wird mit 10%ig. HCl behandelt. Bei Ggw. von Anilingelb färbt sich die wss. Schicht carminrot, trennt man die wss. Schicht und macht sie ammoniakalisch, so wird sie gelb. Aus dieser wss. Lsg. läßt sich dann die Farbe auf Wolle fixieren. (Giorn. Farm. Chim. **58**. 533—36. Dezember. [Januar] 1909. Turin. Städt. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

Chr. Barthel, *Die Reduktaseprobe.* Genaue Angaben über Ausführung der Probe (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 385; C. **1908**. I. 1741). Um die Probe empfindlicher zu machen u. sie mit der Gärprobe verbinden zu können, verwendet ORLA JENSEN (s. nachsteh. Ref.) nur die Hälfte der vom Vf. verwendeten Menge Methylenblaulsg. u. läßt bei 38—40° stehen; hierdurch werden kürzere Entfärbungszeiten erhalten als beim Erhitzen auf 45—50°, da bei letzterer Temp. nur die zu Beginn der Probe vorhandene Reduktasemenge zur Wrkg. kommt. *Milch*, die nach dieser Abänderung innerhalb $^1/_4$ Stde. entfärbt wird, sieht JENSEN als unbedingt schlecht an; von der übrigen Milch wird die mittlere Reduktionszeit bestimmt; Milchproben, die in kürzerer Zeit, als dem gefundenen Mittelwerte entspricht, entfärbt werden, zählen zur zweiten, die übrigen zur dritten Klasse. Nach Best. der Entfärbungszeit läßt JENSEN die Proben noch länger (im ganzen 24 Stdn.) bei 38—40° zur Ausführung der Gärprobe stehen. Da die Reduktaseprobe nie die Gärprobe völlig ersetzen kann, so gibt die Verb. beider eine eingehendere Kenntnis der bakteriologischen Beschaffenheit der Milch, als die Ausführung ersterer Probe allein. Auch macht JENSENs Abänderung die Reduktaseprobe entschieden empfindlicher. Dennoch hält Vf. (BARTHEL) seine Ausführung der Reduktaseprobe bis auf weiteres für die Praxis geeigneter und hält die von ihm (l. c.) aufgestellten Grenzzeiten aufrecht. Die Grundlage für die Klassifizierung der Milch ist unter allen Umständen die Reduktaseprobe; sie gibt einen direkten Ausdruck für die Haltbarkeit der Milch. Bei der Wahl zwischen Reduk-

tase- und Gärprobe verdient erstere den Vorzug. Bei Beurteilung der allgemeinen hygienischen Beschaffenheit der Milch ist neben der Ausführung der Reduktaseprobe stets auch Geruch und Geschmack der Milch zu prüfen und ihr Schmutzgehalt festzustellen. (Milch-Ztg. **39**. 25—26. 15/1. Experimentalfaltet bei Stockholm. Bakteriolog. Lab. d. Zentralanst. f. landw. Vers.-Wes.) RÜHLE.

Orla Jensen, *Beurteilung der Milch im Molkereiwesen.* (S. vorsteh. Ref.) Leichter als die Best. des Säuregrades ist die Reduktaseprobe auszuführen. Auch die Gärprobe ist wichtig für die Beurteilung; da sie indes nur das Verhältnis zwischen den guten und schlechten Bakterien angibt, aber nichts über deren absol. Menge besagt, so empfiehlt sich die gleichzeitige Ausführung der Reduktaseprobe, bzgl. die Vereinigung beider Proben. Einige Gärprobetypen werden in Abb. gezeigt; in einer Tabelle sind die Ergebnisse zahlreicher Verss., die den Zusammenhang zwischen Keimzahl, Reduktionszeit, Säuregrad u. Ausfall der Gärprobe erkennen lassen, zusammengestellt. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Maelkeritidende. — Norsk Landmandsblad **28**. 271—76; Milch.-Ztg. **39**. 37—39. 22/1.) RÜHLE.

G. Fendler und **O. Kuhn**, *Zur Bestimmung und Beurteilung des Schmutzgehaltes der Milch.* Es wird erneut nachgewiesen, daß die nach dem WELLERschen Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 309; C. **1909**. II. 1382) als „Milchschmutz" zur Wägung gelangenden Filterrückstände teils vollkommen, teils überwiegend aus normalen Milchbestandteilen bestehen. Das WELLERsche Verf. ist daher absolut unbrauchbar; die Behandlung des Milchschmutzes mit NH_3, A. und Ä. ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren unerläßlich. Weiterhin wird die Äußerung WELLERS, daß die Vff. der quantitativen Best. des Milchschmutzes großen Wert beizulegen schienen, zurückgewiesen. Polemik. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 13—21. 1/1. 1910. [22/11. 1909.] Berlin. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

C. Mai, *Ist die Forderung eines Mindestfettgehaltes der Marktmilch berechtigt?* Vf. gelangt auf Grund seiner eingehenden Darlegungen, auf die verwiesen werden muß, zu folgenden Leitsätzen: 1. Die Forderung eines Mindestfettgehaltes der Marktmilch ist unbegründet und zwecklos. 2. Die Vorschrift, einen willkürlich festgesetzten Fettgehalt nicht besitzende Vollmilch als Magermilch zu verkaufen, ist unhaltbar und daher rechtsungültig. 3. Die Überwachung des Milchverkehrs muß wesentlich verschärft und vertieft werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 24—31. 1/1. 1910. [19/12. 1909.] München. Nebenstelle II. der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel. [Chem. Abt. d. amtl. Milchunters.-Stelle d. Stadt.].) RÜHLE.

G. Borghesio, *Über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des fettfreien Rückstandes der Milch, welche große Mengen von Fett enthält.* Da es vorkommen kann, daß bei Milch, die sich während des Transportes entmischt hat, neben einem hohen Fettgehalt sich ein zu geringer fettfreier Rückstand ergibt, so schlägt Vf. vor, den in Italien vorgeschriebenen Mindestgehalt an fettfreiem Rückstand von 9 auf 8,46% herabzusetzen. Nach den Unterss. des Vfs. müssen die Werte für die fettfreie Trockensubstanz bei Milch mit einem Fettgehalt über 3,5% für je 0,1% Fettgehalt um 0,009% erhöht werden. (Giorn. Farm. Chim. **58**. 530—33. Dezember. [September] 1909. Turin. Städt. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

G. Borghesio, *Beitrag zur experimentellen Bestimmung des Trockenrückstandes der Milch.* Vf. schlägt folgende Modifikation der Methode von REVIS (The Analyst

32. 284; C. **1907.** II. 1193) vor: In einer gewogenen Schale von 7 cm Durchmesser werden 2,5 g Milch und 1 ccm Aceton zunächst $^1/_2$ Stde. im Wasserbade und dann $^1/_2$ Stde. im Trockenofen erwärmt. — Ferner gibt er noch folgendes Verf. an: 5 g Milch werden in einer Pt-Schale von 7 cm Durchmesser zuerst $^1/_2$ Stde. auf das Wasserbad gestellt und dann $^1/_2$ Stde. in den Heißwassertrockenofen, hierauf läßt man im Exsiccator erkalten und wägt. (Giorn. Farm. Chim. **58.** 536—41. Dez. 1909. [Dezember 1908.] Turin. Städt. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

G. Borghesio, *Über die Bestimmung der Barytzahl der italienischen Buttersorten nach dem Verfahren von Avè-Lallemant und über die Verwendbarkeit dieses Verfahrens.* Von 20 Proben italienischer Butter wurden die Barytzahlen bestimmt. Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß die für deutsche und holländische Butter gefundenen Grenzwerte auch für italienische Butter Geltung haben. Für die praktische Nahrungsmittelkontrolle eignet sich die Best. der Barytzahl wegen der Umständlichkeit der Methode nicht. (Giorn. Farm. Chim. **58.** 542—45. Dezember 1909. [November 1908.] Städt. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

V. Henriques und **S. P. L. Sörensen,** *Über die quantitative Bestimmung der Aminosäuren, Polypeptide und der Hippursäure im Harne durch Formoltitration. II. Mitteilung* (1. Mitteilung Ztschr. f. physiol. Ch. **60.** 2; C. **1909.** II. 70; vgl. ferner Ztschr. f. physiol. Ch. **63.** 274; C. **1909.** II. 2043). Nach der Beobachtung von L. DE JAGER (Ztschr. f. physiol. Ch. **62.** 333; C. **1909.** II. 1703) wird bei der *Formoltitrierung einer Mischung von Glykokoll und Salmiak* eine geringere NaOH-Menge verbraucht als die Summe der bei getrennter Formoltitrierung von den einzelnen Bestandteilen der Mischung verbrauchten NaOH-Mengen. Titrierungen $^1/_5$ molekularer Lsgg. verschiedener Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin, Serin) u. Aminosäurengemischen mit und ohne Zusatz verschiedener Mengen von $^1/_5$ molekularer NH_4Cl-Lsg. bestätigen die JAGERsche Beobachtung. Die Ursache der Fehler liegt im Ammoniumsalz, nicht in der Aminosäure. Ganz wenig (2 ccm der Lsg.) Ammoniumsalz vermag keinen nachweisbaren Einfluß auf das Ergebnis der Formoltitrierung auszuüben. Etwas größere Mengen (5—10 ccm der Lsg.) rufen einen deutlich erkennbaren Fehler hervor.

Die Ursache der Anomalie wird in einer *intermediären Entstehung von Methylenimin, $CH_2 : NH$, bei der B. von Hexamethylentetramin* aus NH_3 u. Formaldehyd gesucht. Dieses Methylenimin könnte vor der Kondensation zu Hexamethylentetramin teilweise mit der Aminosäure — und zwar entweder mit der Aminogruppe oder mit der Carboxylgruppe — reagieren, was in beiden Fällen einen zu niedrigen NaOH-Verbrauch bei der Formoltitrierung bedingen würde. Eine Bestätigung dieser Auffassung liegt in der Tatsache, daß der Fehler nur dem NH_3 selbst, nicht aber den substituierten Ammoniaken anhaftet. *Formoltitrierungen von Mischungen aus Methylamin und Aminosäuren* geben n. Resultate. Hingegen gibt eine Mischung von Methylamin und NH_3 zu niedrigen NaOH-Verbrauch. — Bei der Annahme von Methylenimin als Zwischenglied bei der B. von Hexamethylentetramin erklärt sich auch die Beobachtung DE JAGERS, daß der Fehler geringer ist, wenn vor der Zugabe von Glykokoll die NH_4Cl-Lsg. mit Formol behandelt und mit NaOH neutralisiert wird; denn diese Versuchsanordnung erlaubt die B. von Hexamethylentetramin, ohne daß eine Nebenreaktion mit der Aminosäure stattfinden kann. Auch die Erscheinung des „Nachrötens" der formoltitrierten Lsgg. (über ihre Abhängigkeit von Zeit, H und OH-Ionen-Konzentration vgl. Original) läßt sich als die Folge eines Nebenprozesses zwischen Methylenimin und Aminosäure auffassen.

Die Feststellung vorstehender Tatsachen veranlaßte Vff. zu einer Modifikation der früher (l. c.) beschriebenen *Formoltitrierung des NH_3 und der Aminosäure des Harns,*

die speziell bei der Anwesenheit größerer NH_3-Mengen, sowie zur *Best. des peptidgebundenen N* zu verwenden ist. Die Veränderung der Methode (Einzelheiten vgl. frühere Mitteilungen und Original) beruht im wesentlichen darin, daß vor der Formoltitration das NH_3 in der $Ba(OH)_2$-alkal. Lsg. abdestilliert wird. Diese Dest. erfolgt zur Best. von NH_3 und Aminosäuren in NH_3-reichen Harn direkt, bei der Best. des peptidgebundenen N nach der Spaltung des hippursäurefreien Harns mit konz. HCl. In letzterem Fall wird der Rückstand von 50 ccm hydrolysierten Harns mit n. NaOH und W. aufgenommen, mit 2 g $BaCl_2$ und 1 ccm Phenolphthalein versetzt und auf 50 ccm verdünnt. Nach $^1/_4$ Stde. wird filtriert, 40 ccm des Filtrats mit HCl angesäuert und mit 20 ccm $^1/_3$-n. $AgNO_3$-Lsg. entfärbt, auf 100 ccm verdünnt und filtriert. Aus 80 ccm Filtrat wird das NH_3 nach KRÜGER, REICH (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 170; C. **1903**. II. 605) abdestilliert. Das zur Alkalinisierung nötige $Ba(OH)_2$ wird in methylalkoh. Lsg. durch einen Scheidetrichter in den Destillationskolben getropft. Zur Formoltitrierung wird der Destillationsrückstand sorgfältig neutralisiert. Durch die Behandlung des Harns mit konz. HCl werden nur die vorhandenen Polypeptide, bezw. peptidartige Verbb. gespalten. Andere Harnbestandteile, wie Harnsäure und Kreatinin werden nicht in der Weise zers., daß die nach obiger Methode erfolgte Formoltitrierung dadurch beeinträchtigt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 120—43. 28/1. 1910. [18/12. 1909.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. K. tierärztl. und landwirtschaftl. Hochschule und Carlsberg-Lab.) GUGGENHEIM.

Stanley R. Benedict und **Tadasu Saiki**, *Notiz über die Bestimmung von Purinstickstoff im Harn.* Bei Best. des Gesamtpurinstickstoffs im Harn nach der Methode von KRÜGER-SCHMID wurden häufig zu niedrige Resultate erhalten, welcher Fehler vermieden wurde, wenn man vor der ersten Ausfällung der Lsg. 20 ccm Eg. pro 300 ccm Harn zusetzte. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 27. Dez. 1909.) HENLE.

O. Schumm, *Über den Nachweis von Blutfarbstoff durch seinen an der Grenze des sichtbaren Violett liegenden Absorptionsstreifen.* (Nach gemeinschaftlich mit **W. Gummelt** ausgeführten Verss.) Zum photographischen Nachweis des Violettstreifens benutzte GAMGEE (Ztschr. f. Biologie **34**. 505) einen Quarzspektrographen, LEWIN, MIETHE und STENGER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **118**. 80; **121**. 161; C. **1906**. II. 396. 611), ferner ROST (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **32**. 223; C. **1909**. II. 1383) einer Gitterspektrographen. Von der Überlegung ausgehend, daß ein Prismenspektralapparat, dessen Optik neben genügender Durchlässigkeit der sichtbaren Strahlen eine erhebliche Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen besitzt, sich nicht nur für direkte spektroskopische Beobachtungen, sondern auch besonders gut zum spektrographischen Nachweis des Violettstreifens eignen müßte, hat Vf. einen Prismenspektralapparat, der abweichend von den gebräuchlichen Apparaten, ein von ZEISZ aus dem neuen Jenaer U. V.-Flintglas hergestelltes Prisma besitzt, konstruiert. Die Objektive sind ebenfalls aus den neuen U. V.-Gläsern hergestellt; ihre äquivalente Brennweite beträgt 250 mm. Bei Benutzung eines Okulars von etwa 25 mm Brennweite liefert das Spektroskop ein sehr lichtstarkes und reines Spektrum, das bei engem Spalt die FRAUNHOFERschen Linien in ausgezeichneter Schärfe zeigt. Auch Absorptionsstreifen von Farbstofflsgg. erscheinen sehr scharf.

Zur Ortsbest. dient eine Mikrometerschraube; außerdem besitzt der App. eine Wellenlängenskala von KRÜSS (Hamburg). Entfernt man durch Lösen einiger Schrauben den Fernrohrträger nebst dem Fernrohr und befestigt an seiner Stelle eine U. V.-Spektralkamera, so hat man einen App., der sich zum photographischen Nachweis des Violettstreifens eignet. Die Kamera ist von dem GUMMELTschen Spektrographen übernommen, enthält aber ein von ZEISZ aus U. V.-Gläsern her-

gestelltes neues, photographisches Teleoobjektiv mit veränderlicher Brennweite. Die große allgemeine Lichtstärke und die Durchlässigkeit für einen beträchtlichen Teil der ultravioletten Strahlen sind große Vorzüge dieses Spektrographen, da er es u. a. ermöglicht, gute Spektrogramme des Violettstreifens bei engem Spalte u. verhältnismäßig sehr kurzer Belichtung zu erhalten. (An Photogrammen wird die Schärfe des App. demonstriert.) Entfernt man die Kamera und setzt das Beobachtungsfernrohr ein, in dem sich statt des Okulars ein in ein Röhrchen gefaßtes Bariumplatincyanürscheibchen befindet, so kann man den Violettstreifen gut beobachten. Beobachtet man mit dem Spektroskop wss. Blutlsg. in 1 cm dicker Schicht, so kann man bei einer Verdünnung von 1 : 4000 den Violettstreifen noch deutlich erkennen; bei einer Verdünnung von 1 : 5000 ist er noch wahrnehmbar u. verschwindet dann bei allmählich gesteigertem Verdünnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 478—83. 20/12. [16/10.] 1909. Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. Allgem. Krankenh.) PROSKAUER.

Alex. T. Hough, *Über das Messen der Farbe in Flüssigkeiten.* Der Vf. hat, mit nicht befriedigendem Erfolg, versucht, eine photographische Methode für Messung der *Farbe* speziell in *Tannin*lsgg. auszuarbeiten. Geeigneter erwies sich für diese Zwecke die Verwendung des HÜFNERschen *Spektrophotometers*, dessen Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird. Aus praktischen Gründen spricht sich der Vf. trotzdem für Beibehaltung des Tintometers von LOVIBOND aus. (Collegium **1909**. 417—22. 11/12. [30/11.] 1909.) BUGGE.

M. C. Lamb, *Über den Einfluß der Temperatur beim Lösen von Sumachextrakt auf das Messen der Farbe unter Benutzung von Lovibonds Tintometer.* Es wurde nachgewiesen, daß die Messungen der Farbe mittels LOVIBONDS Tintometer erheblich von der Temp., bei welcher der Extrakt gelöst wurde, und von der Zeit, die zwischen Vornahme des Lösens und des Messens lag, beeinflußt werden. Es empfiehlt sich deshalb, festzusetzen, daß das Lösen von Sumachextrakt in W. zum Zwecke der Vornahme colorimetrischer Messungen nicht bei einer 60° übersteigenden Temp., und daß die Ablesung im Tintometer unmittelbar nach Fertigstellung der Lsg. vorzunehmen ist. (Collegium **1910**. 29—30. 29/1. 1910. [6/11.* 1909.].) RÜHLE.

P. Falciola und **M. Corridi**, *Über die Bestimmung des Gerbstoffes in den Gerbebrühen mittels des Eintauchrefraktometers von Zeiß.* Vff. haben das von ZWICK eingeschlagene Verf. (Chem.-Ztg. **32**. 405; C. **1908**. I. 1951) nachgeprüft und sind im allgemeinen zu gleichen Ergebnissen wie ZWICK gelangt. Die refraktometrischen „Äquivalentzahlen" wurden bei 9 verschiedenen Extrakten (31 Einzelverss.) im Mittel als zwischen 0,168 und 0,181 liegend gefunden, also zu nahe beieinander als daß auf diesen Unterschieden eine Unterscheidung verschiedener Gerbematerialien voneinander begründet werden könnte (vgl. auch SAGER, Collegium **1909**. 146; C. **1909**. I. 1946). (Collegium **1910**. 21—25. 22/1. 1910. [18/12. 1909.] Napoli. R. Stazione Sperimentale Per L'Industria Delle Pelli.) RÜHLE.

F. Schreiber, *Das Verhalten hochsiedender Mineralöle bei der Erhitzung im Luft- und Dampfstrom.* Bereits früher (Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 726; C. **1905**. I. 1747) hat Vf. darauf hingewiesen, daß bei der Unters. von Zylinderölen die *Prüfung auf Verdampfbarkeit* bei solchen Tempp., denen die Öle in der Praxis ausgesetzt sind, einen wichtigen Anhaltspunkt über ihre Brauchbarkeit gibt. Vf. hat seitdem weitere Verss. in dieser Richtung mittels eines besonders hierfür konstruierten App., dessen Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, angestellt. Es zeigte sich hierbei, daß die Verdampfbarkeit verschiedener Öle verschieden groß ist, so

daß für die Bewertung solcher Öle ihre Prüfung auf Verdampfbarkeit in jedem Falle zweckmäßig ist. Auch die Neigung der Öle zur Asphaltbildung, d. h. zur B., bezw. Anreicherung von in Bzn. unl. Stoffen, ist verschieden. Zur Aufklärung der Asphaltbildung, sowie der Frage, wie weit eine solche für unter Dampf schmierende Öle in Betracht kommt, angestellte Verss. haben ergeben, daß die Asphaltbildung auf eine oxydierende Wrkg. durch Luft-O, nicht auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen ist. Da unter Druck bei höherer Temp. im Dampfstrome eine Asphaltbildung nicht stattfindet, so ist eine solche bei unter Dampf schmierenden Ölen ohne besondere Bedeutung, und es gibt hier schon die Verdampfbarkeit genügende Aufklärung über die Brauchbarkeit eines Öles. Kommen solche Öle dagegen bei hohen Tempp. mit oxydierenden Gasen in Berührung (Kompressoröle), so gibt die Prüfung auf Verdampfbarkeit und Asphaltbildung wichtige Aufschlüsse über die praktische Verwendbarkeit eines solchen Öles. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 99—103. 21/1. 1910. [10/11. 1909.]; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 47—53. März 1910. Waldenburg, Schles.) RÜHLE.

Technische Chemie.

J. C. Stead, *Die Herstellung künstlicher Steine aus Sand und Kalk.* Angaben über geeignete Mischungsverhältnisse und sonstige günstige Fabrikationsbedingungen auf Grund praktischer Verss. Verwendet wurde stets Sand, der 98,3% SiO_2, und Kalk, der im Mittel 92,4% CaO enthielt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1295—96. 31/12. [1/11.*] 1909.) RÜHLE.

Hector Pécheux, *Elektrische Eigenschaften der Stahle (Widerstand und Thermoelektrizität).* Im Anschluß an seine früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 627. 1041; C. **1909**. I. 1639; II. 3) stellt Vf. für einige käuflichen Stahlsorten empirische Formeln über die Abhängigkeit des Widerstandes vor der Temp. fest; ebenso über die der EMK. des Thermoelementes Kupfer-Stahl. Er findet unter anderem, daß die Temp. des Neutralpunktes allgemein um so tiefer liegt, je höher der C-Gehalt des Stahles ist; daß die Ggw. von Si diese Temp. bei weichen Stahlsorten erhöht, während im harten Stahl der Einfluß des C überwiegt. Die Inversionstemperatur liegt immer mehr als doppelt so hoch, wie die des Neutralpunktes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1062—64. [6/12.* 1909.].) LÖB.

V. Engelhardt und **M. Huth**, *Elektrolytische Zinkgewinnung.* Vff. besprechen die elektrolytische Gewinnung von Zink, namentlich bei der Sulfatelektrolyse. Die bisher, besonders in ökonomischer Beziehung, vorhandenen Mängel sind durch die *Bleisuperoxydanoden* von FERCHLAND (DRP. Nr. 206329; C. **1909**. I. 959) behoben (Reinheitsgrad des *Zinks* 99,98 —99,99%; wird selbst von 10%ig. H_2SO_4 nicht angegriffen). Gleich gut wie diese erwiesen sich *Mangansuperoxydanoden* nach dem Verf. von SIEMENS & HALSKE. Die letzteren sind weit haltbarer und lassen sich auch in Plattenform herstellen. (Metallurgie **7**. 1—5. 8/1. Berlin. Elektrochem. Lab. d. SIEMENS & HALSKE A.-G.) GROSCHUFF.

Philippe Malvezin, *Die Maderisation der Weißweine.* Die Erkenntnis, daß die Maderisation der Weißweine ein fermentativer Vorgang (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 384; C. **1908**. II. 1108) ist, zeigt den Weg zur Bekämpfung dieser Krankheit der Weine. Als zuverlässiges Mittel hat sich nun allein die Pasteurisierung u. eiskaltes Filtrieren erwiesen; die Technik dieses Verf. wird beschrieben. Ein Zusatz von schwefliger Säure ist ein unsicheres, weil oft nur vorübergehend

wirkendes Mittel. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 569—76. Dez. 1909.) FRANZ.

C. Stiepel, *Das Verhalten der Seifen der verschiedenen Seifenfette gegen Salzlösungen.* Die Arbeit, die sich in einem kurzen Referat nicht gut wiedergeben läßt, stützt sich auf den experimentellen Teil des Werkes von FRANÇOIS MERKLEN: „Die Kernseifen, ihre Zusammensetzung u. Fabrikation vom Standpunkt der physikalischen Chemie" (übersetzt von Dr. F. GOLDSCHMIDT), das in den Kreisen der Praxis noch nicht die genügende Beachtung gefunden hat. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1433—34. 1/12. 1499—1500. 8/12. 1521—22. 15/12. 1590. 29/12. 1909 und **37**. 1—4. 5/1. 1910.) ROTH-Cöthen.

P. Krebitz, *Vereinfachte Carbonatverseifung.* Gegenüber LUKSCH (S. 210 u. 584) weist Vf. darauf hin, daß dessen Vorschläge nicht neu sind. So hat man bei der Autoklavenfettspaltung bereits verschiedene Metalloxyde, bezw. Hydroxyde, auch Alkalien, sowie NH_3 angewendet, benutzt aber heute wegen des Preises fast ausnahmslos Ätzkalk, Ätzmagnesia und Zinkoxyd. Auch die Verseifung der autoklavierten M., ohne vorherige Zers. mit Mineralsäure, mit Soda wurde bereits vielfach versucht, aber als unlohnend aufgegeben. Die Spaltung mit etwa 1% NaOH oder Na_2CO_3 bedingt minderwertiges Glycerin, dunklere Fettsäuren u. starken Armaturverschleiß. Manche Fette können nicht durch Oxydationsmittel, wie Superoxyde, sondern nur durch Reduktionsmittel, wie z. B. Decrolin, gebleicht werden, bei manchen versagen überhaupt alle Bleichmittel. Der vielleicht neue Gedanke der trocknen Verseifung der Fettsäure mit Carbonat ist wohl auch für die Praxis undurchführbar, da zur völligen CO_2-Austreibung aus dem dicken Brei viel mehr Dampf erforderlich sein würde, als bei der bisher üblichen Carbonatverseifung. Im übrigen erinnern die Vorschläge von LUKSCH an die französischen Patente 170848/1885 und 203644/1890 von L. RIVIÈRE. (Seifensieder-Ztg. **37**. 28. 12/1. 1910. [30/12. 1909.] München.) ROTH-Cöthen.

Frédéric Reverdin, *Neuere Farbstoffe.* Übersicht über dieselben mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen in der Färberei. (Moniteur scient. [4] **23**. II. 785—95. Dezember 1909.) BLOCH.

L. H. Baekeland, *Bakelit, ein Kondensationsprodukt von Phenolen und Formaldehyd, und seine Verwendung.* (Journ. Franklin Inst. **169**. 55—60. — C. **1909**. I. 1478; II. 662.) HELLE.

Patente.

Kl. 4c. Nr. 218949 vom 5/5. 1909. [12/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 198238 vom 5/9. 1907.)

Otto Kaysser, Dortmund, *Verfahren zur Beseitigung der zerstörenden Wirkungen der aus dem Leuchtgas in die Wasserfüllungen der Gasbehälter und Gasmesser übertretenden Cyanverbindungen.* Der die Cyanverbb. zerstörenden M. aus Permanganat wird Kalkhydrat zugesetzt.

Kl. 8i. Nr. 218760 vom 2/2. 1908. [8/2. 1910].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau, Mark. *Verfahren zum Bleichen von Gespinstfasern und Geweben mit Perborat.* Das Verf.

ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Gespinstfasern, bezw. das Gewebe vor dem Eingehen in das Bleichbad mit einer Lsg. eines doppeltkohlensauren Salzes, besonders Natriumbicarbonat, tränkt. Beim Bleichen mit *Perborat* wird alsdann die Festigkeit der Faser von Tussahseide erhöht, bei Baumwolle und Wolle ist die Schwächung der Faser weniger auffallend bei Anwendung von Bicarbonat als bei der alleinigen Perboratbleichung.

Kl. 8i. Nr. 218777 vom 26/11. 1908. [10/2. 1910].

Ferd. Lüttgen Wwe., Bärendorf b. Bochum i. W., *Verfahren zur chemischen Reinigung mittels Benzin, Benzol od. dgl. unter Verwendung eines sauerstofffreien Schutzgases.* Als Schutzgas gelangt Ammoniak zur Verwendung, das gleichzeitig eine reinigende Wrkg. auf das Waschgut ausübt.

Kl. 10a. Nr. 218778 vom 2/10. 1907. [11/2. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 2/10. 1906 anerkannt.)

Samuel B. Sheldon, Buffalo, New-York, *Verfahren und Vorrichtung zum Verkoken von Kohle in ununterbrochenem Betriebe.* Die Kohle wird vor Einführung in die Verkokungskammer durch Druck u. Hitze in einer Vorheizkammer von gleichbleibendem Querschnitt in eine fest zusammenhängende M. verwandelt. Dabei können während des Zusammenpressens und Erhitzens Kanäle in der Kohle gebildet werden.

Kl. 12e. Nr. 218724 vom 31/8. 1907. [9/2. 1910].

François Sepulchre, Lüttich, *Verfahren zum Entstäuben und Reinigen von Gasen.* Es wird die Fl., je nach der Natur u. den Bestandteilen des verwendeten Gases W., SS., Öl, Teer und dergl., unter Druck mit einem inerten Gas, das in bekannter Weise dem bereits gereinigten Gas entnommen werden kann, vermischt. Das Gemisch wird einem Injektor zugeführt, in dem das Gas sich stark ausdehnt, und dadurch die Fl. in einen mit großer Geschwindigkeit strömenden Nebel zerstäubt, der die zu reinigenden Gase mitreißt und gleichzeitig eine Befeuchtung der in ihnen enthaltenen Staubteilchen bewirkt.

Kl. 12e. Nr. 218779 vom 20/9. 1908. [10/2. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Füllungen für Absorptions- und Reaktionstürme.* Die Füllungen sind gekennzeichnet durch die Kombination dünnwandiger, zylindrischer oder prismatischer Ringe mit dickwandigen Ringen der gleichen Art, die erstere umschließen und allein in der Füllung als Tragkörper dienen. Eine Ausführungsform der Turmfüllung ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks einfacherer Montierung Tragkörper und Innenkörper durch Stege oder Nasen miteinander verbunden sind.

Kl. 12g. Nr. 218725 vom 2/5. 1908. [8/2. 1910].

Max Neumann, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von nur an der Oberfläche platinierten Kontaktträgern.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in den Poren der *Kontaktträger* zunächst durch chemische Umsetzungen ein oder mehrere unl. Ndd. erzeugt werden, die die Poren der Kontaktträger verstopfen, worauf die so vorbehandelten Träger erforderlichenfalls gewaschen, getrocknet und schließlich einem Platinierungsverfahren in der Weise unterworfen werden, daß sie in erhitztem Zustande mit einer ein Reduktionsmittel, z. B. Natriumformiat, enthaltenden Platinlsg. bestäubt und erforderlichenfalls nach erfolgter *Platinierung*

nochmals mit W., bezw. mit solchen SS. gewaschen werden, in denen die Ndd. unl. sind.

Kl. 12i. Nr. 218726 vom 15/7. 1908. [9/2. 1910].

Hugo Petersen, Berlin, und **Hugo Ising**, Harburg a. E., *Verfahren und Vorrichtung zur Veränderung der Lage von aus schwerem Material bestehenden Wänden von Reaktionsräumen.* Die Verstellung der an feststehenden Rahmenteilen lose angebrachten Wände von Reaktionsräumen, beispielsweise der Bleiwände von Schwefelsäurekammern, geschieht durch Verschieben ihrer an den Rahmenteilen beliebig feststellbarer Auflager längs der Rahmenteile.

Kl. 12i. Nr. 218813 vom 1/6. 1905. [10/2. 1910].

Friedrich Häusser, Nürnberg, *Arbeitsverfahren für Verbrennungskraftmaschinen zur Erzeugung von Stickstoffoxyden.* Das Arbeitsverfahren für Verbrennungskraftmaschinen zur Erzeugung von *Stickstoffoxyden* aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennungen ist dadurch gekennzeichnet, daß das arbeitende Gemisch nach erreichter Höchsttemp. nur so weit abgeschreckt wird, das ein merklicher Zerfall des gebildeten Stickstoffoxyds nicht mehr stattfindet, worauf das Gemisch arbeitverrichtend expandiert.

Kl. 12o. Nr. 218364 vom 13/11. 1908. [10/2. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Salzen des m-Aminobenzaldehyds neben der Anhydroverbindung von o-Aminobenzaldehyd.* Das Verf. besteht darin, daß man die durch Reduktion aus rohem *Nitrobenzaldehyd* erhaltene Mischung der *Aminobenzaldehyde* mit so viel Säure behandelt, daß der *o-Aminobenzaldehyd* in Form seiner Anhydroverbindug der Formel $C_6H_4(NH_2)CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ ausfällt, und das betreffende Salz des *m-Aminobenzaldehyds* in Lsg. bleibt. Nach Filtration der Reaktionsmasse kann man die so erhaltene Lsg. des m-Aminobenzaldehydsalzes direkt auf den technisch wertvollen *m-Oxybenzaldehyd* verarbeiten. Auch kann man aus dieser Lsg. den reinen m-Aminobenzaldehyd, bezw. seine Anhydroverb. in bekannter Weise isolieren. Die abgeschiedene Anhydroverb. des o-Aminobenzaldehyds kann leicht durch Behandeln mit S. in den reinen o-Aminobenzaldehyd selbst übergeführt werden.

Kl. 12p. Nr. 218727 vom 27/6. 1908. [9/2. 1910].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Indolinonen.* Es wurde gefunden, daß die Alkalimetallverbb. von β-Acidylderivaten des Phenylhydrazins oder homologer Phenylhydrazine, die man aus ihnen, z. B. durch Einw. von Alkalimetallen oder Alkalialkoholaten, erhält, ohne Anwendung kondensierender Mittel beim Erhitzen für sich allein in *Indolinone* übergehen, indem 1 Mol. Ammoniak abgespalten wird. So erhält man z. B. aus der Natriumverb. des *β-Propionylphenylhydrazids* in glatter Weise das *Pr-3-Methylindolinon.* Das *β-Propionyl-m-tolylhydrazid* gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat u. Naphthalin zwei isomere Indolinone (vgl. Pat. 218477; C. **1910**. I. 781). Die Kaliumverb. des *β-Acetylphenylhydrazids* liefert beim Erhitzen mit Chinolin das entsprechende Indolinon (*Oxindol*). Die Prodd. haben antipyretische u. antineuralgische Eigenschaften.

Kl. 12p. Nr. 218728 vom 2/7. 1908. [9/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 198304 vom 16/8. 1906; C. **1908**. I. 1956.)

Richard Weil, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung einer im Magensaft unlöslichen und im Darmsaft schwerlöslichen Tannin-Silber-Eiweißverbindung.* Es wurde gefunden, daß die beim Verf. des Hauptpatentes erhaltene Mutterlauge noch

beträchtliche Mengen Silber und Eiweiß gelöst enthält, welche man dadurch gewinnen kann, daß man die abfiltrierte Mutterlauge von neuem mit Tannin behandelt und den sich bildenden Nd. wiederum der Einw. des diffusen Tageslichtes aussetzt, wobei er eine gelbbraune bis mausgraue Farbe annimmt. Der Nd. wird alsdann mit W. gewaschen und an der Luft getrocknet. Er besteht ebenfalls aus einer *Tannin-Silber-Eiweißverb.*, die im Gegensatz zu dem Prod. des Hauptpatentes einen geringeren Silbergehalt, bis 3,75 % Ag aufweist, ein Umstand, der für bestimmte therapeutische Zwecke von Vorteil ist.

Kl. 12q. Nr. 218571 vom 26/6. 1908. [4/2. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Behandelt man *α-Aminoanthrachinone* oder ihre Derivate mit *Epichlorhydrin*, so findet Kondensation statt. Die Rk. erfolgt aber nicht, wie zu erwarten war, unter Austritt von Salzsäure, sondern sie verläuft in anderer bisher nicht aufgeklärter Weise, wobei jedenfalls das Halogen unangegriffen bleibt, denn die Kondensationsprodd. enthalten stets Chlor. Die neuen Prodd. sind wichtige Ausgangsstoffe für die Darst. von Farbstoffen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *α-Aminoanthrachinon*, *1,5-Diaminoanthrachinon*, *1,4-Aminooxyanthrachinon*, *p-Diaminoanthrarufindisulfosäure* u. *1-Amino-5-chloranthrachinon.*

Kl. 18a. Nr. 218629 vom 15/10. 1907. [7/2. 1910].

Carl Gustaf Patrik de Laval, Stockholm, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Eisen unter Erhitzung der Beschickung in einem von außen geheizten Schacht.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Beschickung in gepulvertem Zustande ununterbrochen eingeführt und durch im Schacht rotierende Flügel gegen die h. Innenwandung des Schachtes geschleudert wird. Während dieses ununterbrochenen Gegenschleuderns gegen diese Schachtfläche bewegt sich die Beschickung allmählich nach unten. Bei dem Auftreffen auf, bezw. bei der Berührung mit der erhitzten Schachtfläche geht die Reduktion vor sich. Die entwickelten Gase ziehen oben durch den Auslaß ab und können gegebenenfalls zu einem Regenerator geleitet werden, in welchem das zur Heizung des Schachtes dienende Gas erhitzt wird.

Kl. 21f. Nr. 218633 vom 2/7. 1909. [7/2. 1910].

Graviuselektrode, m. b. H., Nürnberg, *Bogenlampenelektrode mit Längsbohrung, durch welche Sauerstoff geführt wird.* Die eine der Elektroden, u. zwar zweckmäßig die negative Elektrode, besitzt eine mit Kalk, Metalloxyden oder sonstigen schwer verbrennlichen Stoffen ausgekleidete Bohrung, durch welche Sauerstoff zugeführt wird. Da die Hülle der zentralen Bohrung an dem Ende der Kohle, an welchem der Leuchtbogen auftritt, schwerer verbrennlich ist als die benachbarte Kohle, und demzufolge ein Emporbrennen der Kohle in ihrer Innenseite verhindert ist, so wird der Sauerstoff nahezu vollständig dem für die Leuchtwirkung allein in Betracht kommenden äußeren Krater zugeführt und dadurch die Leuchtstärke wesentlich erhöht.

Kl. 22e. Nr. 218904 vom 11/1. 1908. [11/2. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von roten bis violetten basischen Farbstoffen.* Das Verfahren besteht darin, daß man *Dinitrophenylpyridiniumsalze* oder *Cyanpyridiniumsalze*, bezw. deren *β*- und *γ*-Substitutionsprodd. auf *Dihydroindol*, bezw. *Phenmorpholin* oder deren am Kohlenstoff substituierte Abkömmlinge einwirken läßt. Die so hergestellten Farbstoffe liefern klare Nuancen, sind verhältnismäßig licht- u. waschecht und besitzen

große Farbstärke. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von mit *2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid* mit *Dihydro-α-methylindol*, ferner für die Anwendung von *Methylphenmorpholin*.

Kl. 22f. Nr. 218870 vom 25/6. 1908. [11/2. 1910].

John Herbert Thwaites, Market Chambers, Engl., *Verfahren zum Aufarbeiten der aus Pyriten, Pyritabbränden und dergleichen erhaltenen Lösungen.* Zu dem Zwecke rein weißes Zinkpigment zu gewinnen, behandelt man die Lsgg. zunächst mit Zinkoxyd, -hydroxyd oder -carbonat unter Einblasen von Luft oder einem andern Oxydationsmittel, das Kobalt nicht ausfällt, und versetzt hierauf die Lsg. nach Abtrennung von dem erhaltenen Nd. mit einem Oxydationsmittel, das das Kobalt auszufällen imstande ist.

Kl. 22g. Nr. 218958 vom 27/11. 1908. [12/2. 1910].

Albert Kobe, Halle a. S., *Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Entfernung von alten Farbanstrichen oder dergleichen.* Bitumenartiges hochsiedendes Mineralöl oder Mineralölrückstände (Goudron) werden mit starkem A., gegebenenfalls unter Anwendung von Wärme und Druck, extrahiert. Zur Herst. eines Reinigungsmittels für Oberflächen aller Art von Schmutz, Ruß u. dgl. werden aus der alkoh. Lsg. durch Zusatz von W. Emulsionen hergestellt.

Kl. 22i. Nr. 218442 vom 8/1. 1909. [5/2. 1910].

Joseph Lehmann, Paris, *Verfahren zum Auslaugen tierischer leimgebender Rohstoffe.* Das Verf. zum Auslaugen tierischer leimgebender Rohstoffe ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer kontinuierlich rotierenden archimedischen Schraube aus perforiertem Material, Drahtgeflecht o. dgl., welche an dem einen Ende die zu extrahierenden Stoffe aufnimmt und sie durch das kochende, die l. Bestandteile aufnehmende W. führt, während am anderen Ende die unl. Rückstände durch spiralförmige Flügel nach außen entleert werden.

Kl. 30h. Nr. 218873 vom 14/4. 1909. [10/2. 1910].

Leo Egger, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Quecksilberemulsionen mittels der zerstäubenden Wirkung des elektrischen Lichtbogens in Flüssigkeiten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man als *Quecksilber*elektrode einen feinen, gegen die zweite Elektrode gerichteten Quecksilberstrahl verwendet. Eine Ausführungsform des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks kontinuierlichen Arbeitens dem die Emulsionsbasis enthaltenden Gefäß ständig neue Fl. zuführt und die gebildete Emulsion ständig an der tiefsten Stelle des Gefäßes ableitet.

Kl. 40a. Nr. 218408 vom 14/7. 1908. [31/1. 1910].

Imbert Process Company, New-York, *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus seinen oxydischen oder Schwefelerzen oder aus Gemischen von solchen durch Ausfällen mittels eines Metalles unter Verwendung eines eisenhaltigen Lösungsmittels für das Zinkerz.* Als Lösungsmittel für die *Zinkblende* wird nur Eisenoxyd, Fe_2O_3, verwendet, u. zwar wird zur höchsten Steigerung der Leichtflüssigkeit der Schmelze für das Mischungsverhältnis das chemische Äquivalenzverhältnis 1 : 2 für Eisenoxyd und Zinkerz angewendet. Als Flußmittel für oxydisches Erz kann Zinkblende benutzt werden.

Kl. 40a. Nr. 218839 vom 12/7. 1908. [10/2. 1910].

Julius Asbeck, Krautscheid, Westerwald, *Verfahren zum Reinigen von Blei unter Verwendung von Ätzalkalien und Schwefel abgebenden Stoffen.* Das zu

reinigende Blei wird mit einem Gemisch von Ätzalkalien und Schwefel oder Schwefel abgebenden Stoffen erhitzt. Es entsteht erst dann Schwefelblei, wenn die anderen Oxyde in Sulfide verwandelt sind; alsdann wird der Prozeß unterbrochen. Die Schmelze wird nach kurzem Erkalten in breiartigem Zustande abgenommen, und die in ihr enthaltenen Metalle können in bekannter Weise gewonnen werden.

Kl. 40b. Nr. 218970 vom 29/11. 1906. [12/2. 1910].

Fried. Krupp, Akt.-Ges., Essen, Ruhr, *Aluminiumlegierung.* Die Legierung besteht aus etwa 87% *Aluminium*, 8% *Kupfer* und 5% *Zinn.* Der Kupfergehalt der Legierung kann zwischen 7 und 8,5% und ihr Gehalt an Zinn zwischen 4,5 und 5,5% variiert werden. Eine derartige Legierung läßt sich leicht gießen. Die gewonnenen Gußstücke sind vollständig homogen und besitzen eine relativ hohe Festigkeit, sie lassen sich leicht bearbeiten, und die fertigen Stücke haben ein schönes, glänzendes Aussehen.

Kl. 48b. Nr. 218650 vom 18/3. 1908. [7/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 217489 vom 16/4. 1907; C. **1910.** I. 591.)

Martin Winterbauer und **Carl Kneffel**, Nürnberg, und **Richard Wachwitz**, Hersbruck b. Nürnberg, *Verfahren zum Überziehen von Eisen und Stahl mit Metallen durch Überhitzen des Überzugsmetalls.* Auf die zu überziehenden Gegenstände werden abwechselnd Schichten von Weichmetall und Schichten von galvanisch erzeugtem Eisen aufgebracht, worauf das Ganze geglüht wird.

Kl. 76a Nr. 218522 vom 17/11. 1907. [1/2. 1910].

Georges Malard, Tourcoing, Frankr., *Maschine zur Gewinnung von Pottasche aus roher Wolle.* Die Umgießplatten sind so angeordnet, daß sie durch den Teil der Fl. zuerst berieselt werden, der infolge seiner höchsten Anreicherung am schnellsten durch die Wollschicht sickert, während die übrige Fl. in der vorrückenden Wollmasse wieder über den Ursprungsbehälter zurückgeführt wird. Sobald ein geringes Sinken des Flüssigkeitsniveaus in einem Behälter eintritt, stellt ein Schwimmer die von ihm beeinflußte Umgießplatte so ein, daß ein gewisser Teil der durch die Wolle sickernden Fl. in den höher konz. Fl. enthaltenden Behälter hineinläuft.

Kl. 76a. Nr. 218666 vom 28/2. 1909. [7/2. 1910].

Rénoni Lagye und **Robert Vandatte**, Antwerpen, *Vorrichtung zum Entfetten und Entschweißen von Wolle mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Die Einw. des elektrischen Stromes erfolgt, während die *Wolle* sich in einer mit Schweißwasser angefüllten Kufe fortbewegt. Der elektrische Strom wird mittels der Rechen zugeleitet, die das Fortschreiten und die Verteilung der Wolle innerhalb der Kufe bewirken.

Kl. 80b. Nr. 218428 vom 23/8. 1908. [28/1. 1910].

Hermann Westphal, Schmargendorf-Berlin, *Verfahren, feinkörnigen Kalk, wie Wiesenkalk, Kalkabfälle der chemischen und Zuckerfabriken oder Kalkasche, erforderlichenfalls unter Zusatz von Quarzsand zum Brennen geeignet zu machen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man gebrannten gemahlenen oder trocken gelöschten *Kalk* zumischt, die Mischung zu Steinen preßt und an der Luft oder in Abgasen des Kalkofens härtet.

Kl. 89c. Nr. 218511 vom 10/4. 1908. [3/2. 1910].

Karl Abraham, Wiesbaden, *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Diffusion.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß während der an sich be-

kannten, in Richtung von unten nach oben, der auslaugenden Fl. entgegen erfolgenden Durchführung des Diffusionsgutes durch den Diffuseur an einer oder mehreren Stellen in der Höhe zwecks gleichmäßiger Verteilung und gleichmäßiger Gegenströmung des Gutes und der Fl. eine Zone des Gutes gegen die andere umgelagert wird. Hierbei kann Rückleitung der aus dem Safte abgefangenen Pülpe in eine Umlagerungszone erfolgen. Ferner ist die Rückleitung des Preßwassers und gegebenfalls von Melasse in den Raum zwischen Wasserspiegel und Umlagerungszone in einer Tiefe vorgesehen, in welcher die Zus. der Fl. im Diffuseur derjenigen des Preßwassers, bezw. der Melasse entspricht.

Bibliographie.

Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. Treatise on the properties, mode of assaying and proximate analytical examination of the various organic Chemicals and Products employed in the Arts, Manufacture, Medicine etc. 4. edition, entireley re-written, by **H. Leffmann** and **W. A. Davis**. (4 volumes.) Vol. I. London 1909. roy 8. 586 pg. with figures. cloth. Mark 21,50.

Bayliss, W. M., Das Wesen der Enzymwirkung. In Deutscher Sprache herausgegeben von **K. Schorr**. Dresden 1910. 8. 95 SS. mit 7 Figuren. Mark 3.

Beltzer, F. J. G., La Chimie Industrielle moderne. Volume I: Métalloïdes. Paris 1909. gr. in-8. 720 pg. av. 165 figures. Mark 17.

Goldberg, J., und **Friedmann, H.**, Die Sulfosäuren des Anthrachinons und seine Derivate. Berlin 1909. Lex. 8. 47 SS. Mark 4.

Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden. Bearbeitet von M. Dennstedt, O. Hammarsten, J. Loeb u. a., herausgegeben von **E. Abderhalden**. (3 Bände.) Band II. 2. Hälfte. Wien 1910. gr. 8. XXIII SS. u. S. 497—1101 mit 11 Figg. Mark 24.

Band II, jetzt vollständig, 1124 SS. mit 53 Figuren. Mark 42.

— Dasselbe. Band III. 1. Hälfte. Wien 1910. gr. 8. S. 1—478 mit 121 Figuren. Mark 18.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **J. Troeger** und **E. Baur**. Für 1905—1908. Heft 2 u. 3. Braunschweig 1909. gr. 8. S. 241—720. Mark 24.

Heft 1. Mark 12.

Lunge, G., Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige. 3., umgearbeitete Auflage. Band III: Ammoniaksoda, verschiedene Sodaverfahren, Chlor, Nachträge. Braunschweig 1909. gr. 8. XV u. 641 SS. u. mit 185 Figuren. Mark 24.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände. 1903—1909. 2880 SS. mit 1023 Fig. Mark 96.

— Coal-Tar and Ammonia. 4., enlarged edition. 2 volumes. London 1909. 8. 1212 pg. with illustrations. cloth. Mark 43.

— Theoretical and practical Treatise on Manufacture of Sulphuric Acide and Alcali, with collateral Branches. 3. edition, enlarged. Volume II (2 parts). London 1909. 8. 1042 pg. with illustrations. cloth. Mark 43.

The complete work, 2 vols. in 4 parts, 1903—1909. 1242 and 1042 pg. with illustrations. cloth. Mark 96.

Schluß der Redaktion: den 21. Februar 1910.