

Werk

Titel: [Rezensionen]

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0180

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

der Oberfläche 1,83 % Salz (spez. Gew. 1,014) und an den Küsten noch weniger enthält. Dieses Meer ist ein westlicher Rest der aralokaspischen Depression und hatte von dem Sarmatikum (oberes Miocän) ab aufgehört, mit dem Mittelmeer in Verbindung zu stehen, indem es das ponto-aralokaspische Becken des Anfanges der Pliocänzeit bildete. Der Salzgehalt nahm in ihm sehr ab (besonders in dem kaspischen Teile, der ein Brackwassersee mit Dreissensia wurde), und als zur Diluvialzeit das Schwarze Meer wieder mit dem Ägäischen Meere in Verbindung trat, konnten seine sarmatischen und pontischen Arten sich nicht an den neuen Salzgehalt anpassen; ein Teil von ihnen drang in die Flüsse, während das Schwarze Meer sich mit Mittelmeerformen bevölkerte.

Auch für das zweite Gebiet, das ein Maximum des Eindringens mariner Formen aufweist, für Indochina, bestehen, wie Verf. zeigt, besonders günstige Bedingungen hinsichtlich des Salzgehaltes, denn dieser ist im Golf von Bengalen und im südchinesischen Meere, sowie im Meere zwischen Nordborneo und den Philippinen geringer als in anderen ozeanischen Gebieten (nach Buchan).

Die Ursache der schwächeren Salzigkeit dieser Meere ist der starke Regenfall in jenen Gegenden. Über dem Osten des Schwarzen Meeres fallen jährlich über 2 m Regen, und der Südosten von Asien empfängt von allen Gebieten der Erde die stärksten Niederschläge (2,85 m im Chinesischen Meer, 2 bis 5 m an der Nordwestküste der indochinesischen Halbinsel, 11,789 m [Maximum fast 20 m] in Tscherpundschi im Nordosten Vorderindiens). Trotz der durch stärkere Erwärmung bedingten Verdunstung ist daher das Wasser spezifisch leichter als an den Polen und weniger salzig als in irgendwelchen anderen ozeanischen Gebieten. Somit ist es nicht erstaunlich, daß dort besser als anderswo Seetiere in die Ästuarien und von dort in die Flüsse und Seen dringen und sich an das Leben in ihnen gewöhnen konnten.

So kommt Verf. zur Aufstellung der Regel: Die Gebiete der stärksten Einwanderung sind die, wo es am meisten regnet. Dieser Zusammenhang zwischen Regenfall und Anpassung an das Süßwasserleben verliert von seiner Sonderbarkeit, wenn man bedenkt, daß sich in den Gebieten mit starken Regenfällen auch die breitesten Wasserläufe, also die besten Eintrittsstraßen für die Seetiere finden.

Die Verteilung der Regen ist aber ebensowenig wie die von Wasser und Land immer dieselbe gewesen wie heute, und in verschiedenen Perioden der Vorzeit konnten daher noch andere Gegenden Einwanderungszentren von Seetieren ins Süßwasser bilden.

F. M.

T. Noda: Über die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die Spitzenentladung. Mitgeteilt von E. Warburg. (Annalen der Physik 1906, F. 4, 19, 1—13.)

Die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die stille Entladung ist schon von Herrn A. Thénard (1872) und B. C. Brodie (1874) mit Siemensschen, mit dem Induktionsapparat betriebenen Ozonisatoren untersucht

worden. Im ersten Falle wurden bis zu 26,5 % der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff verwandelt, wobei der letztere zwar merklich, aber doch nur spurenweise ozonisiert gefunden wurde. Bei den Versuchen von Herrn Brodie dagegen, bei welchen 1,5—2,7 % Kohlensäure zersetzt wurden, zeigte es sich, daß etwa 50 % des frei gemachten Sauerstoffs ozonisiert waren.

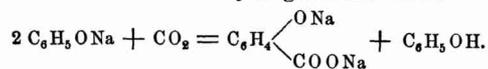
In der gegenwärtigen Arbeit wird die Entladung aus metallischen Spitzen angewandt und dazu ein dem Warburgschen ähnliches Differentialozonometer benutzt, das aus zwei einander gleichen Glasgefäßen besteht, die durch eine vertikale U-Röhre mit einander in Verbindung stehen. Das eine derselben enthält den Entladungsapparat, einen in der Achse stehenden 3 mm dicken Kupferdraht mit zahlreichen 4,5 mm langen Spitzen, denen in 6 mm Abstand zwei Halbzylinder aus Messingblech gegenüberstehen, welche über ein Drehspulengalvanometer zur Erde geleitet sind, während der Kupferdraht mit dem positiven oder negativen Pol einer Elektrisiermaschine verbunden ist. Zu Beginn des Versuches werden beide Glasgefäße mit trockener Kohlensäure gefüllt und dann durch eine kurze Paraffinölsäule im U-Rohr von einander abgetrennt. Die Beobachtung der Zersetzung und Neubildung von Substanzen unter der Einwirkung der Spitzenentladung erstreckt sich dann auf die Messung der Druckänderung am U-Rohr und auf die Titration des gebildeten Ozons mit neutraler Jodkaliumlösung und $\frac{1}{500}$ n-Natriumthiosulfat.

Die mitgeteilten Versuche sind bis zu einer Zersetzung von etwa 3 % der Kohlensäure ausgedehnt, wobei sich 19 % des frei gemachten Sauerstoffs ozonisiert zeigen. Dabei beträgt die für 1 Mol zersetzten Kohlendioxyds notwendige Elektrizitätsmenge bei negativem Spitzenpotential im Durchschnitt 5220 Coul. oder 2610 Coul. pro Grammäquivalent, gegen 96540 Coul. bei der Elektrolyse. Daraus geht hervor, daß die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die stille Entladung kein elektrolytischer Prozeß sein kann. Bei positiver Spitzenentladung ist die Coulombzahl pro Mol zersetzten Kohlendioxyds mit 4200 bis 5200 etwas kleiner als im vorhergehenden Falle. Dabei ist es gleichgültig, ob diese Elektrizitätsmenge in kurzer oder erst in längerer Zeit einwirkt, d. h. die Coulombzahl ist von der Stromstärke nahezu unabhängig. Wird der Druck, d. h. die Dichte des Gases variiert, so verhält sich die Zersetzung ebenso wie die Ozonisierung des Sauerstoffs; beide Wirkungen der stillen Entladung nehmen mit abnehmender Dichte ab. Wird bei sonst konstant gehaltenen Bedingungen die Temperatur zwischen 0,8° und 42,5° variiert, so scheint — was noch nicht völlig eindeutig bestimmt ist — die pro Coul. zersetzte Menge mit steigender Temperatur zuzunehmen.

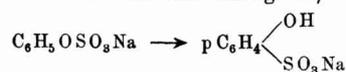
A. Becker.

Lobry de Bruyn und Tijmstra: Der Mechanismus der Salicylsäuresynthese. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 385; Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 38, 1375; 39, 16.)

Die erste technisch brauchbare Methode zur Darstellung von Salicylsäure wurde von Kolbe angegeben. Nach diesem wird Phenolnatrium im CO₂-Strom zunächst auf 110° und dann auf 180°—200° erhitzt, wobei Phenol abdestilliert und die Hälfte des angewandten Phenolnatriums als Dinatriumsalicylat gewonnen wird:

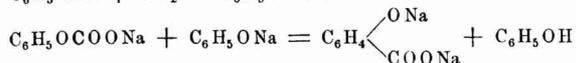
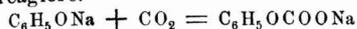


Kolbe konnte für die Synthese keine befriedigende Erklärung geben. Da machte Baumann die Beobachtung, daß Phenylnatriumsulfat sich durch Erhitzen in p-phenolsulfosaures Natrium umlagerte,



und diese Reaktion konnte auch für die Salicylsäure-

synthese einen Anhaltspunkt geben. Es wurde angenommen, daß das Phenolnatrium bei 110° zunächst Kohlendioxyd addiere unter Bildung von Phenylnatriumcarbonat und daß dieses dann bei höherer Temperatur mit einem zweiten Molekül Phenolnatrium unter Abspaltung von Phenol und Bildung von Dinatriumsalicylat reagiere.

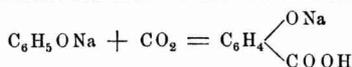


Bei der technischen Darstellung wurde natürlich das abdestillierende Phenol wieder in den Prozeß zurückgeführt.

B. Schmitt¹⁾ stellte das bisher unbekannte Phenylnatriumcarbonat her, indem er bei gewöhnlicher Temperatur CO₂ auf Phenolnatrium wirken ließ, und ermittelte seine Eigenschaften. Er fand, daß es beim Erhitzen im offenen Gefäß auf 120° unter Entwicklung von CO₂ vollständig zersetzt wurde, während es beim Erhitzen im Autoklaven auf 120°–130° in einen Körper überging, der beim Ansäuern Salicylsäure gab, und den Schmitt deshalb als Natriumsalicylat ansah. Er verbesserte auf Grund seiner Beobachtungen die Kolbesche Darstellungsweise der Salicylsäure, indem er Phenolnatrium mit komprimierter CO₂ im geschlossenen Gefäß auf 120°–130° erhitzte, wobei er die Gesamtmenge des Phenolnatriums in Salicylsäure überführte. Hierin lag der große Vorzug vor dem Kolbeschen Verfahren.

Da man nun nach der Vorschrift von Kolbe in offenen Gefäßen arbeitet, mußte die Annahme, daß sich zuerst Phenylnatriumcarbonat bildete, falsch sein, denn Schmitt hatte ja nachgewiesen, daß Phenylnatriumcarbonat bei 110° vollständig zersetzt wurde, sich also unter diesen Umständen gar nicht bilden konnte. Dies wurde bewiesen durch Lobry de Bruyn und Tijmstra, welche zeigten, daß die Zersetzungsspannung des Phenylnatriumcarbonats bereits bei 85° über 1 Atmosphäre beträgt, daß dieses Salz sich bei 110° im offenen Gefäß also sicher nicht bilden kann.

Lobry de Bruyn und Tijmstra stellen für die Bildung der Salicylsäure eine andere Theorie auf. Sie nehmen an, daß sich aus Phenolnatrium und CO₂ zunächst die Phenolnatrium-o-carbonsäure bildet



und daß diese dann in Natriumsalicylat übergeht.



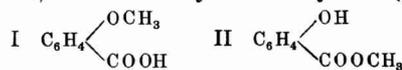
Zum Beweise mußten sie die Phenolnatrium-o-carbonsäure darstellen und dann die Unterschiede vom Natriumsalicylat feststellen.

Sie erhielten die Verbindung aus dem Schmittschen Phenylnatriumcarbonat, indem sie diesen Körper im Autoklaven mehrere Tage lang auf 110°–120° erhitzen. Daß das Reaktionsprodukt wirklich Phenolnatrium-o-carbonsäure und nicht, wie Schmitt angenommen hatte, salicylsaures Natrium war, wurde durch einen Vergleich beider Körper bewiesen. Zunächst wurde die Dissoziationsspannung beider Körper bestimmt. Bei der Phenolnatrium-o-carbonsäure betrug diese bei 180° etwa 1 Atm., und zwar wurde dieser Wert schon in einem Tage erreicht, während der Druck bei dem Natriumsalicylat innerhalb zwei Tagen bei 180° nur auf 554 mm stieg und dann noch nicht konstant war. Sehr deutlich zeigte sich das verschiedene Verhalten beider Körper, als man beide neben einander in auf 170°–180° erhitztes Petroleum warf. Bei der Phenolnatrium-o-carbonsäure fand sofort stürmisch CO₂-Entwicklung statt, während das Natriumsalicylat sich nicht veränderte.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 31, 405 (1885).

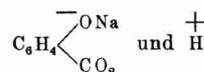
Dies ist ein Beweis für die Konstitution, denn Körper mit freier COOH-Gruppe spalten viel leichter CO₂ ab als solche, bei denen die COOH-Gruppe durch Na gebunden ist.

Auch gegen NH₃ verhalten sich beide Körper verschieden. Die Phenolnatrium-o-carbonsäure absorbiert stark Ammoniak, während salicylsaures Natrium dem Gase gegenüber indifferent ist. Mit Eisenchlorid geben beide Körper dieselbe Färbung, so daß diese Reaktion, die sonst zur Erkennung freier OH-Gruppen dient, nicht angewendet werden kann. Mit CH₃J, mit dem die Phenolnatrium-o-carbonsäure Methyläthersalicylsäure (I) geben sollte, entstand Salicylsäuremethylester (II).

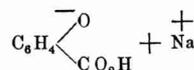


Dieser Widerspruch klärte sich auf, denn Methyläthersalicylsäure geht durch Erhitzen mit einer Spur Methyljodid in den isomeren Salicylsäuremethylester über.

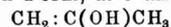
Lobry de Bruyn und Tijmstra gelang es, die Phenolnatrium-o-carbonsäure in Natriumsalicylat überzuführen, und zwar durch einfaches Lösen in Aceton und Ausfällen mit Petroläther. Aus wässriger Lösung wurde immer nur Phenolnatrium-o-carbonsäure erhalten. Verf. erklären dies durch Annahme verschiedener Dissoziation. In Wasser ist die Säure dissoziiert in die Ionen



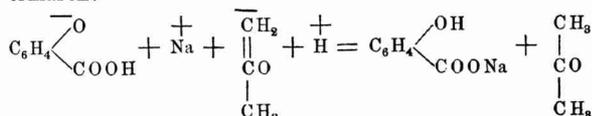
während sie in Aceton dissoziiert ist in



Wenn man nun annimmt, daß mit diesen Ionen das Aceton in seiner tautomeren Form, also als schwache Säure

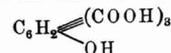


reagiert, so läßt sich der Übergang in Natriumsalicylat erklären:

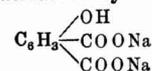


Umgekehrt konnten Verf. das Natriumsalicylat in Phenolnatrium-o-carbonsäure überführen durch mehrstündiges Erhitzen auf 248°. Aus dieser Umwandlung erklärt es sich auch, daß die Dissoziationsspannung des Natriumsalicylats nach zwei Tagen noch keinen konstanten Wert angenommen hatte.

Die Theorie von Lobry de Bruyn und Tijmstra wird durch das Verhalten anderer Phenole bei der Carboxylierung bestätigt. So kann man nach Senhofer und Brunner¹⁾ Resorcin in wässriger Lösung durch Ammoncarbonat und nach Will²⁾ Phloroglucin mit Hilfe einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat carboxylieren. Hierbei kann man ebenfalls keine carbonatartigen Zwischenprodukte annehmen, weil derartige Körper bei Berührung mit Wasser stets unter CO₂-Entwicklung zersetzt werden. Ferner bildet sich aus Dinatriumsalicylat im CO₂-Strom bei 300° die Oxytrimesinsäure³⁾



Diese Reaktion läßt sich nach der alten Theorie nicht erklären, wenn man die Tatsache in Betracht zieht, daß man in freie Phenole keine COOH-Gruppe einführen kann, sondern nur in Phenolate. Nach der alten Theorie würde sich aus Dinatriumsalicylat zuerst

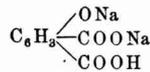


¹⁾ Sitzber. Wien. Akad. 1879, 504.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1323 (1885).

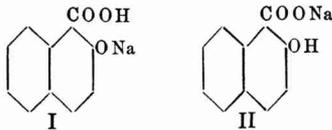
³⁾ Journ. prakt. Chemie 14, 93 (1876); 15, 301 (1877); 17, 284 (1878).

bilden, welches, da die OH-Gruppe frei ist, nicht mehr mit CO_2 reagieren kann. Nach der Theorie von Lobry de Bruyn und Tijmstra dagegen bildet sich zuerst



und dieser Körper reagiert weiter mit CO_2 unter Bildung von Oxytrimesinsäure.

Eine Bestätigung ihrer Theorie fanden Verf. in dem Verhalten des β -Naphtholnatriums gegen CO_2 . Sie erhielten das Phenolnatriumsalz der β -Naphthol-o-carbonsäure (I)



welches sich durch seine Absorptionsfähigkeit für NH_3 scharf vom Carboxynatriumsalz derselben Säure (II) unterscheidet, also ein analoges Verhalten zeigte wie Phenolnatrium-o-carbonsäure und Natriumsalicylat.

Ernst Hartmann.

Maige: Über die Atmung der Blüte. (Compt. rend. 1906, t. 142, p. 104—106.)

De Saussure, der zuerst Versuche über die Atmung der Blüten anstellte, fand, daß sie zur Zeit des Aufblühens am stärksten ist. Später gab Cahours an, daß die Blüte im Beginn ihrer Entwicklung mehr Kohlensäure abgibt und mehr Sauerstoff verbraucht als die voll entwickelte. Auch neuerdings (1899) kam Curtel zu dem Ergebnis, daß die Knospen von *Iris sambucina*, *Linaria vulgaris* und *Anemone japonica* absolut stärker atmen als die entfaltenen Blüten, obwohl sie ein beträchtlich kleineres Gewicht haben. Um diese Widersprüche aufzuklären, hat Herr Maige neue Versuche an 20 Arten aus den verschiedensten Familien ausgeführt. Für jede Art wurden vier Gruppen von Blüten in verschiedenen Entwicklungsstadien ausgewählt, gewogen, in je ein Probiergläschen getan, das ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft enthielt, und darauf ins Dunkle gestellt. Nach einigen Stunden wurde der Kohlensäuregehalt der Luft in den Probiergläsern festgestellt. Es ergab sich folgendes:

Bei den meisten Pflanzen nimmt die Atmungsintensität (bezogen auf das Frischgewicht und die entwickelte Kohlensäure) von dem frühesten Entwicklungsstadium bis zum Aufblühen in regelmäßiger Weise ab. Bei einer sehr kleinen Anzahl von Pflanzen wächst dagegen die Atmungsintensität im Laufe der Blütenentwicklung, um bei der entfaltenen Blüte am größten zu werden. Zwischen diesen Arten und den vorhergehenden finden sich alle Übergänge. Die absolute Atmungsgröße nimmt von dem jüngsten Stadium bis zum Aufblühen stets regelmäßig zu.

Die vom Verf. nachgewiesene Abnahme der relativen Atmungsstärke der Blüten im Laufe der Entwicklung steht im Einklange mit dem Verhalten der Laubblätter, die auch im jugendlichen Zustande stärker atmen als später.

F. M.

W. Zopf: Biologische und morphologische Beobachtungen an Flechten I. (Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft 23, 497—504 (1905), mit Tafel XXI.)

Herr Zopf hatte die bekannte Strauchflechte *Evernia furfuracea* nach morphologischen und namentlich auch chemischen Charakteren in sechs Arten geschieden. Dem war Herr Elenkin (vgl. Rdsch. 1905, XX, 544) teilweise entgegengetreten, indem er darauf hinwies, daß die chemischen Charaktere nicht beständig mit den morphologischen vereint seien. Namentlich erhob Elenkin Einspruch gegen die Abtrennung der *Evernia* (jetzt von Zopf *Pseudevernia* genannt) *olivatorina* Zopf, chemisch charakterisiert durch die Olivatorsäure (Chlorkalkreak-

tion), weil er diese Säure bei einer Form mit der Verzweigung der *Evernia furfuracea* (L.) Zopf nachwies. Demgegenüber weist Herr Zopf darauf hin, daß diese charakteristische reichliche Verzweigung (*scobicine* Form) auch an einzelnen Zweigen und ganzen Exemplaren der *Evernia olivatorina* Zopf an verschiedenen Standorten vereinzelt oder häufiger auftritt, und gibt auf der beigegebenen Tafel die Photographien zweier extremer Formen dieser Art. Auch weist er darauf hin, daß *Pseudevernia olivatorina* eine Hochgebirgsflechte ist und in den Alpen bis zur Baumgrenze hinauf geht, während *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf in der norddeutschen Tiefebene verbreitet ist und nur bis 800—1900 m hinauf geht. Diese Arten sind daher nach Herrn Zopfs Untersuchungen morphologisch, chemisch und biologisch geschieden.

P. Magnus.

Eng. Roux: Über die Rückbildung und die Zusammensetzung anderer natürlicher Stärkearten als der Kartoffelstärke. (Compt. rend. 1906, t. 142, p. 95—97.)

In einer früheren Mitteilung (vgl. Rdsch. 1905, XX, 425) hatte Verfasser im Verein mit Herrn Maquenne dargelegt, daß die Kartoffelstärke ein Gemisch zweier Hauptsubstanzen ist. Die eine, die der Verfasser jetzt Amylose nennen, unterscheidet sich von der alten Amylocellulose der Autoren nur durch ihre größere Reinheit; sie bildet den größeren Teil des natürlichen Stärkeornes, verleiht ihm die Eigenschaft, sich mit Jod zu bläuen, und verwandelt sich durch diastatische Verzuckerung in Maltose. Die andere Substanz, die vorläufig den Namen „Amylopectin“ erhalten hatte, gibt dem Stärkekleister seine schleimige Konsistenz; unter der Einwirkung des Malzes löst sie sich und wird zu Dextrin, ohne anscheinend Zucker zu liefern, wenigstens unter gewöhnlichen Bedingungen; ihre wahre chemische Natur und das Verhältnis, in dem sie mit Amylose gemischt ist, sind uns unbekannt.

Auf Grund dieser Befunde hatten die Herren Maquenne und Roux die Tatsache erklärt, daß die Diastase den Kartoffelstärkekleister nur unvollständig umwandelt, während die reine Amylose dagegen fast gänzlich in Zucker übergeht. Sie hatten ferner ein Verfahren ermittelt, das gestattet, die Amylose des Kartoffelstärkekleisters durch spontane Retrogradation oder Rückbildung (Ausscheidung aus der Lösung) in reinem Zustande zu erhalten. Diese Untersuchungen haben sie nunmehr an anderen natürlichen Stärkesorten weitergeführt.

Zuerst wurde festgestellt, daß alle Kleister, welches auch ihre Konsistenz und der Ursprung der zu ihrer Herstellung benutzten Stärke sein möge, gleich dem Kartoffelstärkekleister bei niedriger Temperatur in der Ruhe retrogradieren, und das um so rascher, je konzentrierter sie sind. Die Erscheinung der Retrogradation ist also eine ganz allgemeine.

Darauf wurde die Maltosemenge bestimmt, die verschiedene Kleister infolge der diastatischen Verzuckerung liefern. Es wurden 0,35 g Stärke mit 30 cm³ Wasser behandelt entweder bei 100° oder bei 120—150°. Dann wurden 5 cm³ Malzextrakt zugefügt, der durch einstündige Maceration von 10 g Malz in 150 g Wasser erhalten war. Der Malzextrakt wurde so früh wie möglich zugesetzt, um jede Retrogradation zu vermeiden.

Es ergab sich, daß alle Stärkesorten (Kartoffeln, Mais, Weizen, Reis, Erbsen, Maniok) ungefähr die gleiche Menge Maltose (durchschnittlich 83 % der gelösten Stärke) ergeben, also auch etwa die gleiche Menge Amylose enthalten. Um nachzuweisen, daß diese Amylose überall dieselbe Substanz ist, wurden die verschiedenen Stärkelösungen der Retrogradation unterworfen; die Amylose wurde dann ausgezogen und durch mehrmalige Behandlung in überhitztem Wasser (155°) gereinigt. Alle so erhaltenen Produkte zeigten dasselbe mikroskopische Aus-