

Apparate.

Nathan Smith, *Ein praktisches Sicherheitsventil*. Die Einrichtung dieses leicht selbst herzustellenden Ventils, welches vor allem als Rückschlagventil beim Arbeiten mit der Wasserstrahlpumpe dienen soll, wird durch Fig. 27 erläutert. In das spitz ausgezogene, mit der Sicherheitsflasche in Verbindung stehende Glasrohr *A* (event. das Ende einer zerbrochenen Pipette) gibt man ein Stückchen Kautschuk *B*, welches als Ventil dient. In dasselbe befestigt man zentral ein Stückchen Draht *C*, welches den Zweck hat, ein vollständiges Herausschleudern des Ventils beim Evakuieren zu verhindern. Über das Ganze ist mit etwas Gummischlauch *E* ein etwas weiteres Glasrohr *D* montiert, welches die Verb. mit dem Ersiccator etc. herstellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 235. März 1913. [15/11. 1912.] New York City. Lab. von SCHIEFFELIN & Co.) GRIMME.



Fig. 27.

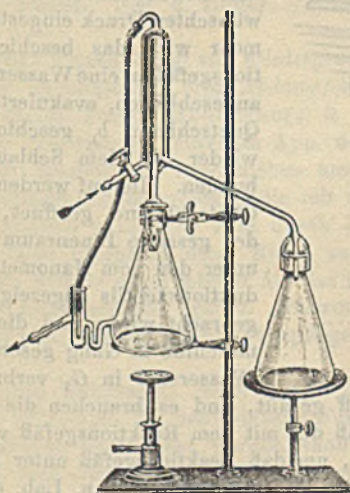


Fig. 28.

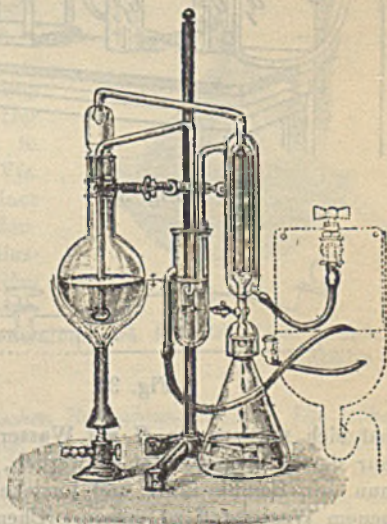


Fig. 29.

Toggenburg, *Zwei Destillierapparate zur Herstellung reinsten destillierten Wassers für ununterbrochenen Betrieb*. Der Autodestillator (Fig. 28) arbeitet vollständig automatisch und liefert bei einem Verbrauch von ca 12 l Kühlwasser und 0,4 cbm Gas 1 l absolut reines destilliertes W. Wie die Abbildung zeigt, kommt das Destillat mit Metall-, Kork- oder Gummiverbb. nicht in Berührung. Der Inhalt der Vorlage ist durch eine Überfallkappe, die mit Watte gefüllt wird, vor Staub geschützt. Am Destillationskolben ist eine Vorrichtung angebracht, durch

welche das gebrauchte, vorgewärmte Kühlwasser fließt und ein konstantes Niveau gewährleistet. — Der von ALMKVIST konstruierte App. (Fig. 29) ist etwas komplizierter, aber auch leistungsfähiger. Seine Einrichtung u. Handhabung ergibt sich aus der Zeichnung. Beide Apparate sind aus Jenenser Glas hergestellt und von NIGGLI & Co., Zürich, zu beziehen. Ihr Hauptverwendungszweck soll zur Herst. von einwandfreiem W. für Salvarsanlagg. sein. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 178—79. 29/3.) GRIMME.

H. Voswinkel, *Einfacher Apparat zur katalytischen Reduktion mittels Wasserstoff*. Der App. (Fig. 30) besteht aus zwei oben u. unten tubulierten, dickwandigen Glasflaschen, deren untere Ansätze durch eine kurze Glasröhre und zwei Gummistöpsel verbunden sind. Die oberen Ansätze tragen ebenfalls halbkreisförmig gebogene Glasröhren. Beide Flaschen sind mit Graduierung versehen, mit deren Hilfe man den Gasinhalt ablesen kann. Eine der gebogenen Glasröhren ist mit dem auf einer Schüttelmaschine befestigten Reaktionsgefäß verbunden, die andere führt zu der mit Reduktionsventil versehenen Wasserstoffbombe. Zur Inbetriebsetzung füllt man W. in die Flaschen und drückt dieses durch Einblasen von Luft

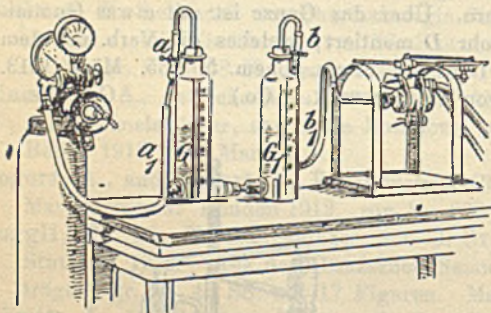


Fig. 30.

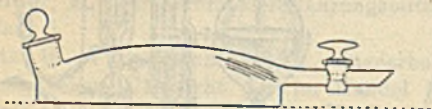


Fig. 31.

oder durch Wasserstoff in die Flasche G , schließt den Quetschhahn b , verbindet den Schlauch $b b_1$ mit der Wasserstoffbombe und füllt die Flasche G_1 mit Wasserstoff. Hierauf wird der Schlauch aa_1 mit der Bombe verbunden und das Reduktionsventil auf den gewünschten Druck eingestellt. Nuncmehr wird das beschickte Reaktionsgefäß an eine Wasserluftpumpe angeschlossen, evakuiert, mit dem Quetschhahn b_1 geschlossen und wieder mit dem Schlauch b verbunden. Hierauf werden sämtliche Quetschhähne geöffnet, wodurch der gesamte Innenraum des App. unter den vom Manometer des Reduktionsventils angezeigten Druck gebracht wird, und die Schüttelmaschine in Gang gesetzt. Ist der Wasserstoff in G_1 verbraucht, so hat sich mittlerweile G mit Wasserstoff gefüllt, und es brauchen die Schläuche nur derart umgeschaltet zu werden, daß der mit dem Reaktionsgefäß verbundene nun zur Bombe führt und umgekehrt, um daß Reaktionsgefäß unter Druck von neuem Wasserstoff zu setzen. (Chem.-Ztg. 37. 489. 22/4. Organ. Lab. der Technische Hochschule Berlin.) JUNG.

C. E. Parker, *Ein neuer Scheidetrichter*. Vf. beschreibt einen *Scheidetrichter* von flacher Form, wie aus der beigegebenen Fig. 31 ersichtlich. Der Scheidetrichter eignet sich zum Gebrauch für Schüttelmaschinen. Vf. veröffentlicht diesen bereits 1909 im Gebrauch befindlichen Scheidetrichter erst jetzt, da inzwischen von SCHÜTTE (Chem.-Ztg. 35. 332; C. 1911. I. 1473) ein ähnlicher App. konstruiert ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 295—97. März. U. S. Dept. of Agriculture, Drug-Division, Bureau of Chemistry). STEINHORST.

Lud. Kopa, *Das Lötrohr aus Glas*. Ein sehr dauerhaftes Lötrohr erhält man, wenn man die Spitze eines gewöhnlichen gläsernen Lötrohres abschneidet, auf das Ende ein kurzes Kautschukröhrchen aufzieht und in dieses ein 4—5 cm langes, in feine Öffnung ausgezogenes Röhrchen aus Quarzglas befestigt. (Chem.-Ztg. 37. 534. 1/5. Göding.) JUNG.

Emil Aberhalden, *Stoffwechselversuche mit einer neuen Wage, die automatisch Gewichtsab- und -zunahmen registriert*. Vf. beschreibt eine von WILHELM H. F. KUHLMANN in Hamburg konstruierte, im Original abgebildete, Wage, die automatisch fortlaufend Gewichts- und -abnahmen photographisch registriert. Ein auf der Verlängerung der Mittelschneide befestigter Spiegel reflektiert einen Lichtstrahl auf eine mit lichtempfindlichem Papier bezogene, langsam rotierende Trommel. Durch sinnreiche Anordnung von Kontakten, Relais und Elektromagneten wird erreicht, daß jedesmal, wenn eine der Schalen um 1 Dezigramm gesunken ist, die Wage arretiert wird, und gleichzeitig ein neues Dezigrammstück auf die andere Schale fällt. Im Moment, wo somit das Gleichgewicht wieder hergestellt ist, wird die Arretierung selbsttätig aufgehoben, worauf das Spiel von neuem beginnt. Einige mit Hilfe dieser Wage gewonnene Kurven der Gewichtsveränderungen einer treibenden Zwiebel der Herbstzeitlose und eines hungernden Axolots werden reproduziert. Bei letzterem Vers. ist bemerkenswert, daß neben dauernden Gewichtsabnahmen intermediäre Perioden der Gewichtszunahme zur Beobachtung kamen. Die Wage, deren Dimensionen natürlich auch für größere Versuchstiere eingerichtet werden könnten, wird für das Studium mancher biologischer Prozesse von großem Wert sein. (Skand. Arch. f. Physiol. 29. 75—82. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.



Fig. 32.

Walther Friese, *Gerät zur Wiedergewinnung organischer Lösungsmittel beim Abdampfen*. Der von der Firma FRANZ HUGERSHOFF & Co. in Leipzig in den Handel gebrachte App. des Vfs. (s. Fig. 32) besteht im wesentlichen aus einer doppelwandigen Trichterglocke, die mit fließendem W. gekühlt wird. Sie ruht durch 3 Glasfüßchen etwas erhöht in einer Rinne aus Glas oder Metall, welche einen Ablauf für das wiedergewonnene Lösungsmittel besitzt. (Pharm. Zentralhalle 54. 419—20. 24/4. Dresden. Zentralstelle für öffentl. Gesundheitspflege.) GRIMME.

Sigmund Neumann, *Neuerung an optischen Beobachtungsröhren*. Die früher bereits (S. 1378) vom Vf. beschriebene Fassung, die ohne Verwendung eines Kittes an den Röhren angebracht werden kann, und zwar sowohl an Röhren aus Glas, Quarzglas und Porzellan, wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben; sie ermöglicht auch die Beobachtung in lacklösenden Fl., wie Ä., Chlf., A., Bzl. u. a. (Chem.-Ztg. 37. 520—21. 29/4. Budapest.) RÜHLE.

E. Richter, *Ein Beitrag zum Kapitel der sogenannten „Entcarbonisierungsapparate“ zum Zwecke der Entfernung der Carbonate aus dem Brauwasser*. Vf. kommentiert die Veröffentlichung von C. BLEISCH (S. 1255) und erklärt, die Entcarbonisierung sei dem Abkochen überlegen, und zwar durch: 1. vollkommene Wrkg. (speziell auf Magnesia), 2. Enteisung des W., 3. einfache Durchführung, 4. ökonomischen Betrieb. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 191—95. 19/4.) SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Smits, *Über die neue Theorie der Erscheinung Allotropie*. Die Abhandlung von TAMMANN (S. 1381) über den Polymorphismus veranlaßt den Vf. von neuem, darzulegen, daß die Erscheinung der Enantiotropie und Monotropie sich ohne jeden Zwang von demselben Gesichtspunkt aus deuten lassen. Die Theorie der Allotropie des Vf. gibt die erste rationelle Erklärung für den Erfahrungssatz, daß Fl., welche nur wenig assoziiert sind, monotrope Formen abscheiden, während Fl., welche eine stärkere Assoziation besitzen, enantiotrope Formen absetzen können. Die Annahme TAMMANNs, daß monotrope Modifikationen im Wesen anders beschaffen sind, entbehrt nach Ansicht des Vf. jedes experimentellen oder theoretischen Grundes. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 657—64. 1/4. 1913. [24/12. 1912.] Amsterdam. Anorg. chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

P. H. J. Hoenen, *Die thermodynamischen Funktionen von Gemischen mit reagierenden Komponenten*. (Vgl. Diss. Leiden 1912.) Ausgehend vom zweiten Hauptsatz leitet Vf. mathematisch die Bedingungen für chemisches Gleichgewicht im Gas- und Flüssigkeitszustand ab, wobei auch einige andere Methoden der Ableitung der Gleichgewichtsbedingung einer Revision unterworfen werden. Ferner werden Definitionen der thermodynamischen Funktionen η , ψ und ζ aufgestellt, welche auch Zustände ohne chemisches Gleichgewicht umfassen, und mathematisch die Eigenschaften dieser Funktionen untersucht, wobei Vf. fand, daß sie sich mit den gewöhnlichen thermodynamischen Funktionen decken. Schließlich werden die analytischen Bedingungen für ideale Flüssigkeiten aufgestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 695—742. 1/4. [26/1.] Amsterdam.) GROSCHUFF.

S. Fokin, *Katalytische Oxydationen bei hohen Temperaturen*. (Vorläufige Mitteilung.) Methylalkoholdämpfe wurden mit Luft gemischt über verschiedene katalytisch wirkende Metalle geleitet. Die Reihenfolge der Wirksamkeit war folgende: Co 2,8%, Ni 1,08%, Al 1,5%, Mn 2,01%, Pt 5,2%, Cu 43—47%, Ag 64—66%, Au 71%, Cu + Ag 84% Formaldehyd. Mehrfache vergleichende Verss. gaben außerdem eine Reihenfolge: Au < Cu < Ag. Vf. nimmt eine eventuelle Mitwirkung von labilen Oxyden an. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 286—88. 20/3. [17/1.] Nowotscherkask.) FRÖHLICH.

Ernst August Block, *Über die Schmelzkurven einiger Stoffe*. (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. Elektrochem. 17. 745; C. 1911. II. 1093.) Die Zustandsdiagramme für die Stoffe Veratrol, Chlortoluol, Bromtoluol, Anethol, Diphenylmethan, Dichlorbenzol, Benzylanilin, Thymol und Menthol. Bei konstanten Temp. wurden die Koordinaten der Schmelzkurve für Drucke bis ca. 3000 kg nach TAMMANN („Krystallisieren und Schmelzen“, S. 105 und 192) bestimmt, sowie das Zustandsfeld im Krystallzustand nach Umwandlungen abgesucht. Zur Reinigung wurden die Stoffe nach BLOCK (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 385; C. 1912. I. 705) nochmals aus dem Schmelzfluß umkrystallisiert. Die Interpolationsformel von TAMMANN war in allen Fällen innerhalb der Versuchsfehler gültig. Veratrol (im folgenden bedeutet F. den Schmelzpunkt bei dem Druck 1 kg, F_{max.} den maximalen Schmelzpunkt bei dem zugefügten zugehörigen Druck in kg) F. 22,31°, F_{max.} 138,54° bei 10727; Chlortoluol F. 6,85°, F_{max.} 151,74° bei 10897; Jodtoluol F. 33,85°, F_{max.} 201,38° bei 11018; Bromtoluol F. 26,50°, F_{max.} 188,12° bei 11110; Anethol F. 22,27°, F_{max.} 141,31° bei 11674; Diphenylmethan F. 26,90°, F_{max.} 166,45° bei 11017; Dichlorbenzol F. 52,28°

$F_{\max.}$ 140,98° bei 10567; *Benzylanilin* $F.$ 35,55°, $F_{\max.}$ 160,65° bei 10759; *Thymol* $F.$ 49,20°, $F_{\max.}$ 104,60° bei 5471; *Menthol* $F.$ 41,10°, $F_{\max.}$ 121,42° bei 6679 kg. Eine Umwandlung konnte für keinen dieser Stoffe festgestellt werden. Da nach den EÖTVÖSSchen Konstanten keine assoziierten Fl. vorliegen, ist die TAMMANNsche Theorie in allen Fällen gültig.

Die Bestimmung der Schmelzkurve und der Volumänderung beim Schmelzen für Benzol auf Grundlage der Bestimmung von pT -Kurven. (Vgl. TAMMANN, S. 585.) Bis etwa 1371 kg fallen die Werte mit den nach der früheren Methode von TAMMANN bestimmten Werten zusammen; bei höheren Drucken lag die Schmelzkurve um 0,01–0,27° höher. Die Volumänderung: Δv_{pT} wurde um etwa 1% größer als früher von TAMMANN gefunden, eine Abweichung, die innerhalb der beiderseitigen Versuchsfehler liegt. Weitere Einzelheiten siehe im Original.

Die Schmelzkurve des Glaubersalzes. Die nach der Methode der pT -Kurven bestimmte Schmelzkurve zeigte ebenfalls nur geringe Abweichungen; zwischen 100 u. 2000 kg Druck war sie kleiner als bei 1 kg. Die Schmelzkurve zeigt bei kleineren Drucken eine mit steigendem Druck wachsende Volumverminderung, bei ca. 495 kg keine Volumänderung u. bei höheren Drucken eine Volumausdehnung. Bei 495 kg geht die Schmelzkurve durch ihren maximalen $F.$ 32,72°.

Über die Lage der Schmelzkurven verschiedener Stoffe zueinander. Berechnungen des Vfs. an einer größeren Zahl von Stoffen (näheres siehe die Tabellen des Originals) zeigen, daß für die Lage der Schmelzkurven zueinander das von RAMSAY u. YOUNG für Dampfdruckkurven aufgestellte Gesetz annähernd gültig ist, besonders wenn man sich bei ihrer Anwendung auf miteinander verwandte Stoffe beschränkt. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 403–38. 4/3. 1913. [27/11. 1912.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

J. D'Ans, Zur Kenntnis der sauren Sulfate. VII. Saure Sulfate und Pyrosulfate des Natriums, Kaliums und Ammoniums. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 225; C. 1909. II. 1119.) Es werden nun die Unterss. über die Löslichkeit der sauren Sulfate bei 25° zu einem gewissen Abschluß gebracht. Die Unters. ist bis zu stark SO_3 -haltigen Lsgg. ausgedehnt worden. — Hinsichtlich der Ausführung der Verss. wird Neues nur über die Methodik der Entnahme der zu analysierenden Proben aus den „rauchenden“ Lsgg. mitgeteilt.

Bezüglich der Isotherme vgl. Fig. 33. Bei Natriumsulfat wurden als Bodenkörper gefunden die Verb. $NaHSO_4$, Verb. $NaH_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 4,5H_2SO_4$ und $NaHS_2O_7$. Nicht ganz einwandfrei u. feststehend ist die Zus. der Verb. $Na_2SO_4 \cdot 4,5H_2SO_4$. Neu dürften die Verb. $NaHS_2O_7$ u. $Na_2SO_4 \cdot 4,5H_2SO_4$ sein. Nicht nachweisbar waren die in der Literatur angegebenen Verb. $NaH_2(SO_4)_2$, $Na_2SO_4 \cdot 4H_2SO_4$, H_2O , $6NaHSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 16H_2O$, $5NaHSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 8H_2SO_4$. — Bei Kaliumsulfat wurden als

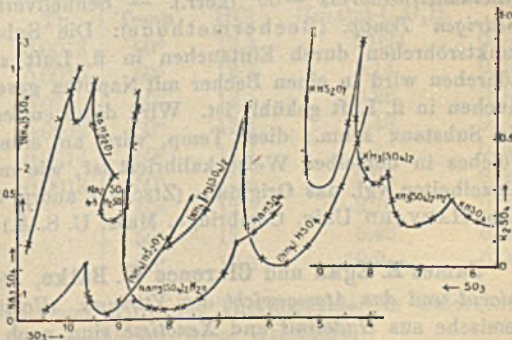


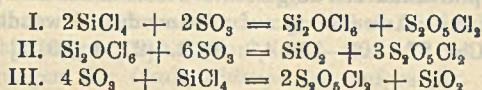
Fig. 33.

Bei Kaliumsulfat wurden als

Bodenkörper gefunden die Verbindungen $KHSO_4$, $KH_3(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $KH_5(SO_4)_2$ und KHS_2O_7 . Nicht nachweisbar waren die in der Literatur angegebenen Verb. $2KHSO_4$, $3H_2SO_4$, $3,5H_2O$ und $K_2SO_4 \cdot 6H_2SO_4$. — Bei Ammoniumsulfat sind als Bodenkörper angetroffen worden die Verb. $(NH_4)HSO_4$, sowie als neue Verb. $(NH_4)H_3(SO_4)_2$ und $NH_4HS_2O_7$. — Zum Schluß wird noch eine kurze Zusammenstellung über die wichtigsten Ergebnisse der Unters. des Vfs. der Isothermen 25° der ternären Systeme *Alkali-SO₃-H₂O* in Form von Dreiecksdiagrammen u. Tabellen gegeben. Das einfachste Diagramm ist das des Systems $(NH_4)_2O-SO_3-H_2O$ mit fünf Bodenkörpern, das komplizierteste das des Systems $Na_2O-SO_3-H_2O$ mit elf Bodenkörpern. Auffallend ist, daß für eine relativ große Zahl von in der Literatur angegebenen Verb. bei 25° kein stabiles Existenzgebiet gefunden wurde. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 235—45. 8/4. [19/2.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Darmstadt.)

BLOCH.

Charles Robert Sanger und Emile Raymond Riegel, *Die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Siliciumtetrachlorid*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 79; C. 1912. II. 683.) Die Rk. zwischen Schwefeltrioxyd und Kohlenstofftetrachlorid ergibt als Prodd. Phosgen, $COCl_2$, und Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_6Cl_2$. Wegen der Ähnlichkeit der beiden Elemente Kohlenstoff und Silicium wurde die Einw. von SO_3 auf $SiCl_4$ studiert. Die Resultate der Unters. sind die folgenden: Geschmolzenes SO_3 und $SiCl_4$ sind miteinander mischbar. Bei längerem Stehen oder bei 6—10-stündigem Erhitzen auf 50° findet die Rk. I. statt. Ein Überschuß an SO_3 veranlaßt die



weitere Rk. II. Das wichtigste Ergebnis in bezug auf das Verhältnis von Kohlenstoff zu Silicium ist, daß *Siliciumoxychlorid*, Si_2OCl_6 , nicht aber Silicophosgen, $SiOCl_2$, gebildet wird. — Die von DAMMER (Handb. d. anorg. Chemie I. 667) aus GUSTAVSONS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 332) Bemerkung konstruierte Rk. III. tritt nicht ein. Sie wäre eine Kombination der Rkk. I. und II.; aber die Rk. II. findet nur in begrenztem Umfang statt u. folgt stets der Rk. I. — Es ist eine schwache Andeutung dafür vorhanden, daß das Destillat eine lose Verb. von *Pyrosulfurylchlorid* und *Siliciumoxychlorid* enthält, welche sich unter dem Einfluß der Wärme bildet. Ein Gemisch der beiden krystallisiert leicht beim Kühlen und schm. bei -40 bis -38° (bei ungefähr derselben Temp. wie die Bestandteile). — *F. des Siliciumtetrachlorids* — 69° (korr.). — Schnellverf. zur Best. der Schmelzpunkte bei niedrigen Temp. (Bechermethode): Die Substanz wird in kleinen Schmelzpunktröhrchen durch Eintauchen in fl. Luft zur Krystallisation gebracht; das Röhrchen wird in einen Becher mit Naphtha gesetzt, welche gleichfalls durch Eintauchen in fl. Luft gekühlt ist. Wird diese entfernt, so erwärmt sich das Bad, bis die Substanz schm.; diese Temp. wird an einem Pentanthermometer abgelesen, welches in derselben Weise kalibriert ist, wie man es benutzt. — Bezüglich aller Einzelheiten vgl. das Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 252—76. 8/4. [2/1.] Chem. Lab. HARVARD Univ. Cambridge, Mass. U. S. A.)

BLOCH.

James E. Egan und Clarence W. Balke, *Studie über seltene Erden. Yttriumchlorid und das Atomgewicht des Yttriums*. (Vorläufige Mitteilung.) Seltene Erdenmische aus *Gadolinit* und *Xenotime* sind nach verschiedenen Methoden fraktioniert. Die Wirksamkeit der Chromatmethode ist an verschiedenen Fraktionen der Bromatmethode studiert. Es ist gefunden, daß diese Methode sich für die Herst. kleiner Mengen von gutem Yttrium aus Mischungen, die Erbium, Holmium etc. in

kleinen Mengen enthalten, eignet. Dagegen ist die Methode ungeeignet beim Fraktionieren von Erdgemischen, die Didym und Gadolinium enthalten, wenn nicht diese Elemente vorher mittels der Kaliumsulfatmethode entfernt sind. Die Best. des Verhältnisses $Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$ ist zur Best. des At.-Gew. von *Yttrium* unzuverlässig. Man erhält Werte, die zu niedrig sind. Aus dem Verhältnis $Y_2O_3 : 2YCl_3$ sind sehr genau übereinstimmende Werte erhalten. Gewogene Mengen von Yttriumoxyd werden in einer Quarzflasche in wasserfreies Yttriumchlorid umgewandelt und gewogen. Drei zwischen 90,10 und 90,14 schwankende Werte sind erhalten. Durch sorgfältiges Studium der Einzelheiten kann die Fehlergrenze wahrscheinlich auf die Hälfte reduziert werden. Es ist ein Yttriummaterial hergestellt worden, dessen gesättigte Chloridlsg. in einer 10cm-Schicht nur ein sehr schwaches Spektrum gibt. Es wurde gefunden, daß nicht mehr als $\frac{1}{2}\%$ Erbium vorhanden war.

Aus der Oxydchloridmethode ergibt sich im Mittel für Yttrium ein At.-Gew. von 90,12. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 365—77. April. Univ. of Illinois, Chem. Lab.)

STEINHORST.

A. Colani, *Über die Löslichkeit des Thoriumoxalats*. (Vgl. WIRTH u. HAUSER, Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 174. 78. 75; C. 1912. II. 696; 1913. I. 10.) Studiert wurde die Einw. von HCl auf Thoriumoxalat in Ggw. oder Abwesenheit von Oxalsäure bei 17 und 50°. Bei etwas größeren HCl-Konzentrationen krystallisiert das Thoriumoxalat als Hydrat, $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, aus. Die Resultate (Tabelle I.) beziehen sich auf 100 g Lsg. Die Menge des gel. Oxalats ist bei diesen HCl-Konzentrationen unabhängig von der in Berührung mit der Fl. befindlichen Oxalatsmenge.

Tabelle I.

Temp.	HCl	Th	$Th(C_2O_4)_2$	Temp.	HCl	Th	$Th(C_2O_4)_2$
17°	0	0,0010	0,0017	50°	0	0,0010	0,0017
17°	1,2	0,0020	0,0035	50°	4,1	0,0058	0,010
12°	3,2	0,0027	0,0047	50°	8,4	0,016	0,028
17°	3,6	0,0035	0,0061	50°	12,4	0,033	0,057
17°	4,6	0,0054	0,0094	50°	16,1	0,059	0,103
17°	8,4	0,010	0,017	50°	18,0	0,077	0,134
17°	13,1	0,016	0,028	50°	19,9	0,097	0,169
17°	16,2	0,022	0,038	50°	21,6	0,133	0,232
17°	19,8	0,037	0,064				

Tabelle II.

Temp.	HCl	Gesamt- $C_2O_4H_2$	Th	Temp.	HCl	Gesamt- $C_2O_4H_2$	Th
17°	1,2	0,71	0,0013	50°	12,4	0,024	0,033
17°	4	0,71	0,0020	50°	12,3	0,14	0,012
17°	8,5	0,71	0,0018	50°	12,4	0,28	0,0054
17°	13,2	0,71	0,0022	50°	12,4	0,43	0,0048
17°	13,2	1,44	0,0014	50°	12,4	1,37	0,0033
17°	13,3	2,63	0,0013	50°	12,4	2,06	0,0025
				50°	12,3	2,76	0,0026
				50°	12,4	5,49	0,0026
				50°	12,3	10,9	0,0017

Bei stärkeren HCl-Konzentrationen wird das Thoriumoxalat in Chlorooxalat verwandelt, unter gleichzeitiger Abspaltung von freier Oxalsäure.

Die Ggw. von freier Oxalsäure vermindert die Löslichkeit des Thoriumchlorooxalats sehr. Die Löslichkeit des Thoriumoxalats in Oxalsäure ist stets sehr gering und scheint ein Minimum zu passieren. Man findet bei 50°:

$H_2C_2O_4$	1,7	6,5	9,3	23,0
Th	0,0002	0,0007	0,001	0,003.

Die Löslichkeit des Thoriumoxalats in HCl wird durch die Ggw. selbst ziemlich geringer Mengen von Oxalsäure sehr vermindert; bei einem Gehalt zwischen 1 u. 2% scheint sie, wenn die Zus. der festen Phase sich nicht ändert, nahezu konstant zu werden (s. Tabelle II.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1075—76. [7/4.*].) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Entwässerung und Zersetzung der Hydrate des Uranyl-nitrats. Bildung eines Monohydrats.* (Vgl. MARKÉTOS, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 210; C. 1912. II. 1189.) Wird das Hexahydrat über H_2SO_4 unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum getrocknet, so beobachtet man deutlich, daß die Entwässerung in zwei Phasen verläuft. Zunächst entweichen verhältnismäßig rasch 3 Mol. W., worauf langsam eine weitere Abnahme des Wassergehaltes bis zum Dihydrat erfolgt. — Das Dihydrat geht in einem CO_2 -Strom bei 160° in ein orangegelbes, in W. noch ohne Rückstand l. Prod. von der Zus. $UO_2(NO_3)_2 + 2UO_3$ über. Bei $125-130^\circ$ verliert das Dihydrat in 4—5 Stdn. 1 Mol. W. (B. von Monohydrat), um sich bei weiterem Erhitzen in 55—60 Stdn. in ein schwach orangegelb gefärbtes Prod. von der Zus. $UO_3(NO_3)_2 + \frac{1}{7}UO_3 \cdot H_2O$ zu verwandeln. Bei 98° erreicht man den Verlust von 1 Mol. W. in ca. 150 Stdn.; die Zus. des Prod. entspricht alsdann der Formel $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O + \frac{1}{76}UO_3 \cdot H_2O$. — Die Entwässerung des Dihydrates bei 165° in einem mit Salpetersäuredämpfen beladenen CO_2 -Strom führt in ca. 3 Stdn. zum Monohydrat, in etwa 12 Stdn. zu einem hellgelben Prod. von der Zus. $UO_2(NO_3)_2 + \frac{1}{28}UO_3 \cdot H_2O$. Ein Prod. von nahezu derselben Zus. entsteht bei 155° . Das von MARKÉTOS bei 175° erhaltene Prod. war demnach mit ca. 3% UO_3 verunreinigt. Ein wasserfreies, nur Spuren von UO_3 enthaltendes Uranyl-nitrat kann man nur durch mehr als 60stündiges Erhitzen des Dihydrats in einem mit Salpetersäuredämpfen beladenen CO_2 -Strom auf $125-130^\circ$ darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1044—48. [7/4.*].) DÜSTERBEHN.

G. Wyronbow, *Einige Beobachtungen zur Mitteilung von Feytis über den Magnetismus der wasserfreien und wasserhaltigen Salze.* Vf. legt dar, daß die Beobachtungen von FEYTIS (S. 1577) eine direkte Bestätigung der von ihm schon früher entwickelten Theorien über die Konstitution der Salze seien, daß aber andererseits keine physikalische Eigenschaft mit Sicherheit Aufschluß über den eigenartigen Charakter der tiefgehenden Unterschiede zwischen den Hydraten und Anhydriden der allgemein als Salze bezeichneten Verbb. geben könne. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1072—74. [7/4.*].) DÜSTERBEHN.

Werner Mecklenburg, *Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.* Besprechung der Änderungsbedingungen der Leitfähigkeit und ihrer praktischen Verwertungsmöglichkeit. (Die Naturwissenschaften 1. 381—84. 18/4. Clausthal i. H.) FÖRSTER.

Organische Chemie.

Paul Lebeau und Marius Picon, *Über die Einwirkung der Mononatrium-Verbindung des Acetylens auf die Alkyljodide. Darstellung der wahren Acetylenkohlenwasserstoffe.* Die Darst. der wahren Acetylen-KW-stoffe gelingt ohne Schwierigkeiten, wenn man die Alkyljodide auf die Lsg. des Acetylnatriums in fl. NH_3 -Gas einwirken läßt. Dargestellt wurden auf diese Weise *Allylen* aus C_2H_5Na u. CH_3J

und n. Hexin aus C_6HNa und n. Butyljodid. Das Hexin bildet eine farblose Fl., Kp_{765} 71,5—72°, D^0 0,736. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1077—79. [7/4.*])

DÜSTERBEHN.

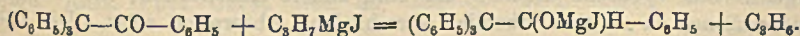
Rasik Lal Datta, *Die Doppelplatin- und Cuprijodide substituierter Ammoniumbasen*. Durch Fällung der Alkali- und Ammoniumjodide mit Platinchlorid wurden folgende Doppeljodide erhalten: *Rubidiumplatinjodid*, Rb_2PtJ_6 , schwarzer, kristallinischer Nd., zl. in W. — *Caesiumplatinjodid*, Cs_2PtJ_6 , schwarzes Pulver, swl. in W. — *Methylammoniumplatinjodid*, $(CH_3N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzer Nd., ll. in W. mit tieferer Farbe, wl. in A. + Ä. — *Äthylammoniumplatinjodid*, $(C_2H_7N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzer Nd., l. in W. — *Allylammoniumplatinjodid*, $(C_3H_7N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzes Pulver, zl. in W. mit dunkelroter Farbe. — *Dimethylammoniumplatinjodid*, $(C_2H_7N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzes Pulver, l. in W. mit roter Farbe. — *Diäthylammoniumplatinjodid*, $(C_4H_{11}N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzer Nd. — *Trimethylammoniumplatinjodid*, $(C_3H_9N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzer Nd. — *Triäthylammoniumplatinjodid*, $(C_6H_{15}N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzes Pulver, wl. in W. — *Tetramethylammoniumplatinjodid*, $(C_4H_{12}N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, schwarzer Nd., wl. in W. mit weinroter Farbe. — *Tetramethylammoniumjodid*, aus CH_3J und wss.-methylalkoh. NH_3 bei kurzem Schütteln. — *Tetraäthylammoniumplatinjodid*, $(C_8H_{20}N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, roter Nd., swl. in W. — *Pyridiniumplatinjodid*, $(C_5H_6N)_2 \cdot H_2PtJ_6$, roter Nd. — Die Salze des Na und der Metalle der alkal. Erden sind so ll., daß sie nicht gefällt werden können.

Die aus Cuprichlorid u. Ammoniumjodiden dargestellten Doppeljodide werden durch W. sehr leicht in Cuprojodid, Jod und das entsprechende Ammoniumjodid zers.; je schwerer die NH_4 -Gruppe substituiert ist, um so beständiger werden die Doppeljodide. — *Tetraäthylammoniumkupferjodid*, $2C_8H_{20}NJ \cdot CuJ_2$, brauner Nd. aus konz. Lsgg. wird beim Waschen mit W. durch freies Jod schwarz. — *Tetrapropylammoniumkupferjodid*, $C_{12}H_{28}NJ \cdot CuJ_2$, roter Nd., ziemlich beständig. — *Pyridiniumkupferjodid*, $2C_5H_5N \cdot 2HJ \cdot CuJ_2$, Nd., wird schon durch wenig W. zers. — *Chinolinumkupferjodid*, $2C_8H_7N \cdot 2HJ \cdot CuJ_2$, roter Nd., wird durch W. zers. (Journ. Chem. Soc. London 103. 426—32. März. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

Jitendra Nath Rakshit, *Über die Maximalausbeute an Aminen bei der Reduktion der Alkylcyanide*. Vf. löst 5 ccm Nitril in 75 ccm absol. A. 5 g frisch geschnittenen Na werden in einen 500 ccm-Kolben gegeben und die Lsg. des Nitrils in Portionen von 5 ccm bei 50—60° zugefügt. Das überdestillierende Amin wird in verd. HCl aufgefangen. Das Hydrochlorid desamins wird auf dem Wasserbade eingedampft u. mit 15 ccm absol. A. u. 10 ccm absol. Ä. extrahiert. Man erhält so das reine Hydrochlorid desamins frei von NH_4Cl . Die mit obigem Verf. erhaltenen Resultate sind folgende: (5 ccm Nitril sind stets verwendet.) *Methylcyanid*: Mit 50 ccm A. sind 3,8 g Hydrochlorid erhalten, Theorie 7,9 g, mit 75 ccm A. 7,6 g und mit 100 ccm 7,58 g. — *Äthylcyanid*: Mit 50 ccm A. sind 4,36 g erhalten, Theorie 7,0 g; mit 75 ccm A. 6,4 g. — *Propylcyanid*: Mit 75 ccm sind 6,1 g erhalten; Theorie 6,3 g, und mit 100 ccm A. 6,0 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 444—46. April. [14/2.] Calcutta, Chem. Lab., Presidency College.) STEINHORST.

A. Gorski, *Zur Reduktionswirkung magnesiumorganischer Verbindungen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 581; C. 1912. H. 1527.) Aus dem Reaktionsprod. zwischen β -Benzpinakolin, Propyljodid und Mg in Toluol konnte der *Benzpinakolinalkohol*, $C_{26}H_{32}O$, isoliert werden; F. 150—151°; die Rk. verläuft wohl noch komplizierter als nach folgender Reaktionsgleichung:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 163—69. 20/3. 1913. [28/11. 1912.] Moskau. Org.-Lab. d. Höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

A. Gorski, *Über das Dimethyl-(2,3)-butanol-4. Isopropylessigsäureäthylester*, $C_8H_{16}O_2$, aus der S. mit absol. A. und H_2SO_4 ; Kp_{-745} 148—150°, $D_{17.5}^{20}$ 0,8719 $D_{20}^{25.5}$ 0,8647, $n_D^{19} = 1,4048$. — *Dimethyl-2,3-butanol-4*, $C_8H_{14}O$, aus Isopropylessigsäureäthylester in alkoh. Lsg. u. metallischem Na durch 4-stdg. Erwärmen; Kp_{-761} 144—146°; dickfl., $D_{20.5}^{20.5}$ 0,8297, $n_D^{20.5} = 1,4195$. — *Urethanverbindung*, $C_{13}H_{18}O_2N$, aus Dimethyl-2,3-butanol-4 u. Phenylisocyanat in Lsg. von Lg.; F. 28—29°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 168—69. 20/3. 1913. [28/11. 1912.] Moskau. Organ.-Lab. der Höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

John Edward Purvis und Nial Patrick Mc Clelland, *Die Absorptionsspektren einfacher, aliphatischer Stoffe in Lösungen und als Dämpfe*. Teil II. *Ungesättigte Aldehyde und Ketone*. (Teil I: S. 97.) In Lsg. zeigen *Acrolein*, *Crotonaldehyd*, *Allylacetone*, *Methylallylketone* u. *Methylpropenylketone* je ein, *Citral* und *Mesityloxyd* je zwei Absorptionsbänder, *Allylbromid*, *Crotonsäure* u. *Allylalkohol* nur allgemeine Absorption. Bei den Dämpfen beobachtet man ähnliche Erscheinungen; nur beim *Acrolein* und *Crotonaldehyd* ist der weniger brechbare Rand eines breiten Bandes in zahlreiche enge Bänder aufgelöst. Verglichen mit dem Propionaldehyd erscheint die Absorption des *Acroleins* stark nach Rot verschoben, so daß sich die Doppelbindung ähnlich einem zweiten Carbonyl wie ein selbständiges Schwingungszentrum verhält, dessen Absorption in Äthylenverb. jenseits der Empfindlichkeitsgrenze der photographischen Platte liegen dürfte. Dieses zweite Band wird erst nachweisbar, wenn die Molekel wie bei *Mesityloxyd*, *Citral* und *Phoron* hinreichend beschwert ist, was andererseits das Zusammentreten der engen Dampfbander zu einem breiten Band veranlaßt. Hiernach läßt sich auch die Farbe der *Chinone* erklären. (Journ. Chem. Soc. London 103. 433—44. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

A. v. Lebedew, *Über die Veresterung von Dioxyaceton mit Phosphaten*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß seine Mitteilung über die *Veresterung des Dioxyacetons*, die von EULER und JOHANSON (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 205; C. 1912. II. 1880) zitiert ist, bereits an einem früheren als dem von ihnen angegebenen Orte nämlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 136; C. 1911. II. 976) angeführt ist. Vf. hat also seine Verss. selbständig weitergeführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 305. 15/4. [14/2.] Nowotscherkask. Agrikulturchem. Lab. d. Donauer Polytechnikums.) FÖRSTER.

Forsyth James Wilson und Isidor Morris Heilbron, *Beiträge zur Kenntnis der Semicarbazone*. Teil II. *Semicarbazone des Mesityloxyds*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 101. 1482; C. 1912. II. 1637.) *Mesityloxydsemicarbazone* (RUPE, KESSLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4503; C. 1910. I. 158) verwandelt sich in Chlf. bei 30-stdg. Belichten mit einer Quarzquecksilberlampe (Abstand 10 cm) zu ca. 30% in eine stereoisomere β -Form; aus der Lsg. des Prod. in Bzl. krystallisiert zuerst unverändertes α -Semicarbazone und dann das leichter l. β -Semicarbazone, $C_7H_{13}ON_3$, weiße Krystalle aus Bzl., ll. in A., h. W., wl. in Bzl.; wird durch verd. HCl leicht hydrolysiert. Die B. erfolgt in einem Gleichgewicht, da die Ausbeute in längerer Zeit nicht vermehrt wird, u. die Rk. umkehrbar ist. Oberhalb F. geht die β -Form ebenfalls in die α -Form über und liefert bei der Dest. dasselbe stabile, cyclische Isomere, F. 129°, wie die α -Form, in die sie wohl zuvor unter teilweiser Zers. übergeht. Das cyclische Isomere hat eine andere Konstitution, als die beiden Semicarbazone, da es eine erheblich verschiedene Absorption zeigt. Die beiden

Semicarbazone sind weder phototrop, noch wird ihre Absorption durch Alkali nach Rot hin verschoben, wozu anscheinend neben der N-Stereoisomerie eine gleichzeitige C-Stereoisomerie nötig ist. (Journ. Chem. Soc. London 103. 377—80. März. Glasgow. The Royal Technical College. Chem. Department.) FRANZ.

F. Bodroux, *Katalytische Esterifizierung in verdünnter Lösung: Darstellung von Äthylacetat.* Wird ein Gemisch von Eg., A. und verd. H_2SO_4 unter Zuhilfenahme eines langen Fraktionieraufsatzes in der Weise destilliert, daß in einer Minute 25 Tropfen übergehen, so erzielt man folgende Ausbeuten an Äthylacetat:

In 50 ccm W. sind enthalten:	A.	Eg.	Äthylacetat
1% H_2SO_4	30 ccm	25 ccm	49,1%
2 „ „	30 „	25 „	59,4 „
5 „ „	35 „	25 „	82,2 „
10 „ „	35 „	25 „	88,7 „
5 „ „	70 „	50 „	87,9 „
10 „ „	70 „	50 „	92,1 „
1 „ „	50 „	50 „	69,1 „
5 „ „	100 „	100 „	76,8 „

Die anderen SS. liefern analoge Resultate. Bei Verwendung von 50 ccm Katalysatorlg., 50 ccm Eg. und 70 ccm A. erhält man:

In 100 ccm W. sind enthalten:	Äthylacetat	In 100 ccm W. sind enthalten:	Äthylacetat
10 ccm reine HCl des Handels	88,9%	5 g Jodsäure	68,2%
5 ccm reine HNO_3 des Handels	86,1 „	5 g Pikrinsäure	72,9 „
10 ccm H_3PO_4 , D. 1,7	63,3 „	5 g Oxalsäure	46,2 „

Bei dem Vers. mit Jodsäure wurde diese völlig zers., wobei neben Äthylacetat Acetaldehyd entstand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1079—81. [7/4.*].)

DÜSTERBEHN.

S. Fokin, *Über das Tungöl.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. stellte Unterss. an zum Zwecke der Feststellung möglicher Beziehungen zwischen Eigenschaften und Struktur dieses Öles, speziell der darin vorkommenden Elaeomargarinsäure. Die bekannte Polymerisation desselben, vergrößerte Refraktion, Umwandlung durch Licht in ein höher schmelzendes Prod., alles erklärt sich durch Annahme einer konjugierten Doppelbindung oder von zwei Doppelbindungen an einem Kohlenstoffatom. Vf. nimmt folgende Struktur für die *Elaeomargarinsäure* an: $CH_2(CH_2)_5CH:CH:CH(CH_2)_9COOH$. Bei der Oxydation der S. mit $KMnO_4$ entsteht ein leichtzersetzliches Produkt von der Zus.: $C_{18}H_{32}O_6$; beim Kochen mit Alkalien entsteht *Ameisensäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 283—85. 20/3. [17/1.] Nowotscherkask.) FRÖHLICH.

S. Fokin, *Das Verhalten einiger ungesättigter Säuren zur selenigen Säure.* (Vorläufige Mitteilung.) Ungesättigte SS., noch besser Glyceride (z. B. Ricinusöl), geben beim Erwärmen mit konz. Lsg. von seleniger S. auf 100° während einiger Stdn. eine kautschukartige Verbindung; unl. in A., Ä., Bzl., Pyridin; wird beim Kochen mit Essigsäure zersetzt; Alkalien verseifen die Verb. Beim Behandeln mit Ä. oder A. quillt das Prod., das nach folgendem Trocknen sich pulverisieren läßt. Verseifungszahl (168,5) u. Jodzahl (59,0) sind geringer als beim Ricinusöl selbst. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 285—86. 20/3. [17/1.] Nowotcherkask.)

FRÖHLICH.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Synthese der Alkylgalaktoside mit Hilfe von Emulsin. β -Methylgalaktosid und β -Allylgalaktosid.* (Vgl. S. 604. 1013. 1188.) Zur Darst. des β -Methylgalaktosids läßt man 2 g Mandelemulsin 20 Tage lang bei gewöhnlicher Temp. auf 950 ccm einer 1%ig. Lsg. von Galaktose in 85%ig. Methylalkohol einwirken, filtriert, dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne, vergärt die überschüssige Galaktose nach Zusatz von Glucose durch untergärrige Hefe u. krystallisiert das Galaktosid aus absol. A. um. Farblose, schwach süß schmeckende Nadeln, F. 178° (MAQUENNEScher Block), l. in W. u. A., unl. in Essigester, optisch inaktiv, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch Emulsin langsam hydrolysiert. — In analoger Weise erhält man das β -Allylgalaktosid, farblose Nadeln aus Aceton + Ä., $[\alpha]_D = -12^\circ,5$ (in W., $p = 2,7426$), Geschmack fade, schwach bitter, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch Emulsin langsam hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1104—6. [7/4.*]) DÜSTERB.

C. E. Bolser und L. B. Richardson, *Ein Ester der Hydrokobaltcyan säure.* ZWENGER hat (LIEBIGS Ann. 62. 157) die *Hydrokobaltcyan säure* (Kobaltcyanwasserstoffsäure) beschrieben. Vff. haben den *Äthylester dieser S.* aus dem Silbersalz in A. suspendiert und Äthyljodid hergestellt. Zur Vervollständigung der Rk. wird für eine Stunde gekocht. Die Einw. muß in kleinen Mengen vor sich geben, da die Ausbeute an Ester sonst zu gering ist. Die Krystallisation erfolgt aus W. unter vermindertem Druck. Der gereinigte Ester gibt in W. eine sehr schwach opaleszierende Lsg. Die Analyse ergab die Zus. $C_2H_5 \cdot H_2Co(CN)_6 \cdot H_2O$. Der Ester ähnelt in mancher Hinsicht der zugehörigen S. Aus konz. wss. Lsgg. in Form einer gelblichweißen Masse erhalten. Über 100° geht der Gehalt an Krystallwasser verloren unter Umschlag der Farbe in Blau. Die wasserfreie Verb. ist sehr hygroskopisch. Der Ester ist ll. in W., Ä, Aceton und anderen Lösungsmitteln. Die Lsg. in absol. A. ist grün, aus derselben erhält man die Verb. im amorphen Zustande. Die große Löslichkeit, sowie vor allem die leichte Zersetzlichkeit machen eine Reindarstellung sehr schwierig. Der beste Beweis für völlige Reinheit ist die Löslichkeit in W., je reiner das Prod. ist, um so geringer ist die Opalescenz der Lsg. — *Silbersalz des Esters* $Ag_2C_2H_5CO(CN)_6$. Aus dem Ester und $AgNO_3$; weiße, amorphe M., die durch Waschen schwer zu reinigen ist und beim Trocknen hornartig wird. Der Ester gibt beim Befeuchten mit NaOH Äthylisocyanid, woraus folgt, daß wenigstens in einigen Molekülen die C_2H_5 -Gruppe mit N verkettet ist, während die Wahrscheinlichkeit dafür spricht, daß in anderen Molekülen die C_2H_5 -Gruppe anderweitig gebunden ist. Verss., den entsprechenden Äthylester der Ferricyanwasserstoffsäure herzustellen, sind fehlgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 377—81. April [28/2.] Hanover, N. H. Dortmund College.) STEINHORST.

E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, *Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf die Ester der Isothiocyan- und Isocyan säure. Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäure.* Bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf eine Verb. mit dreifacher Kohlenstoffbindung wird in der ersten Phase der Rk. die Acetylenbindung gelöst unter B. eines Azids. Dieses lagert sich in der zweiten Phase der Rk. unter Reduktion der noch vorhandenen Äthylenbindung in eine heterocyclische Verb. um. Hat dagegen der Ausgangskörper nur eine Äthylenbindung, so liegen theoretisch zwei Möglichkeiten vor. Entweder bleibt die Rk. in der ersten Phase (B. eines Azids) stehen, oder aber es findet direkte Addition unter B. von Oso-triazolen statt. Jedoch ist es Vff. nicht gelungen, eine Kondensation bei solchen Körpern, wie Vinylbromid, Zimtsäure, Styrol etc., zu erreichen. Eine Rk. trat erst bei Anwendung von Körpern mit Zwillingsdoppelbindungen ($X=C=CY$) ein.

So wurde als einziges Prod. der Rk. erhalten: Aus Äthylisocyanat das

schlechter Ausbeute 4-Phenyltetrazolthiol-(3) (VIII.), welches Vf. in Übereinstimmung mit FREUND und STEMPEL für ein Isomeres, nicht Tautomeres des Ausgangsprod. halten. — *Triphenylisomelamin*. B. beim Erhitzen von Phenylthiotetrazolin in Xylol. Krystalle aus A., F. 190°. Chloroplatinat, $C_{21}H_{18}N_6 \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4$. Nd. — *Verb. C, H, N, S* (VI.). B. aus Phenylsenföl und HN_3 in Ä. bei 60–70°. Weiche, glänzende Schuppen aus Chlf., F. 158–159°. L. in A. u. h. W., unl. in Ä. und Lg. Beim Kochen mit konz., wss. Kali (1 : 1) entsteht Senföl und HN_3 , durch alkoh. NaOH wird neben HN_3 Phenyltetrazolthiol (F. 150°) erhalten. (Gazz. chim. ital. 43. I. 304–15. 23/4. 1913. [23/9. 1912.] Palermo. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.)

CZENSNY.

P. Snow, *Daten über die Verbrennungswärme cyclischer Verbindungen*. 2. Mitteilung. (Vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 33. 708; C. 1902. I. 161.) Die Messungen wurden mit der BERTHELOTSchen Bombe unter früher beschriebenen Bedingungen ausgeführt. In folgender Tabelle gibt die erste Zahl die molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen an, die zweite bei konstantem Druck.

Kohlenwasserstoffe.

C_4H_{10}	Methylcyclobutan . . .	790,5	792,0	$C_{10}H_{20}$	Caromenthan . . .	1527,0	1529,9
	Cyclopentan . . .	789,9	791,4	C_8H_{10}	Dimethylmethylen-		
C_6H_{12}	Methylcyclopentan . . .	945,7	947,4		cyclopropan . . .	905,6	907,1
	Cyclohexan . . .	943,4	945,1		Cyclohexen . . .	898,9	900,4
C_7H_{14}	1,3-Dimethylcyclo-			C_7H_{12}	Methyl-1-cyclo-		
	pentan . . .	1099,5	1101,5		hexen-1 . . .	1049,8	1051,5
	Methylcyclohexan . . .	1100,8	1102,8		Methyl-1-cyclo-		
	Cycloheptan . . .	1096,3	1098,3		hexen-3 . . .	1052,4	1054,1
C_8H_{16}	1,2,4-Trimethylcy-				Methylencyclohexan	1052,9	1054,6
	clopentan . . .	1255,7	1258,0		Bicycloheptan . . .	1049,1	1050,8
	1,1-Dimethylcyclo-				Cyclohepten . . .	1058,7	1060,4
	hexan . . .	1252,8	1255,1	C_8H_{14}	1,1,2-Trimethyl-		
	1,3-Dimethylcyclo-				cyclopenten-2-		
	hexan . . .	1248,1	1250,4		(Isolauren) . . .	1203,4	1205,4
	1,4-Dimethylcyclo-				Lauren . . .	1202,8	1204,8
	hexan . . .	1238,9	1241,2		1,3-Dimethylcyclo-		
	Methylcycloheptan	1254,8	1257,1		hexen-3 . . .	1204,6	1206,6
C_9H_{18}	Methyl-1-propyl-3-			$C_{10}H_{18}$	Fenchan . . .	1515,3	1517,9
	cyclopentan . . .	1412,9	1415,5	$C_{14}H_{26}$	Hexahydrodi-		
	1,2,3-Trimethyl-				tolyl-(m) . . .	2123,5	2127,3
	cyclohexan . . .	1407,3	1409,9	C_8H_8	Dihydrobenzol Δ 1,3	840,6	841,8
	1,3,3-Trimethyl-			C_8H_{10}	1,3-Dimethyldihy-		
	cyclohexan . . .	1406,0	1408,6		drobenzol . . .	1158,2	1159,9
	Äthylcycloheptan	1418,3	1420,9	$C_{10}H_{16}$	l-Limonen . . .	1469,7	1472,0
$C_{10}H_{20}$	Methyl-1-propyl-3-				l-Pinen . . .	1485,7	1488,0
	cyclohexan . . .	1563,6	1566,5		d-Pinen . . .	1484,4	1486,7

Alkohole.

$C_4H_{10}O$	Cyclobutylcarbinol	754,2	755,4	$C_7H_{14}O$	1,3-Dimethyl-		
$C_6H_{12}O$	Methyl-1-cyclo-				cyclopentanol-2	1039,2	1040,9
	pentanol-3 . . .	895,1	896,6		1,3-Dimethyl-		
	Cyclohexanol . . .	897,3	898,8		cyclopentanol-3	1042,7	1044,4
$C_7H_{14}O$	Äthyl-1-cyclopen-				Cyclohexylarbinol	1056,0	1057,7
	tanol-2 . . .	1047,7	1049,4				

$C_7H_{14}O$	Methyl-1-cyclohexanol-3 . . .	1047,2	1048,9	$C_8H_{16}O$	Methyl-1-cycloheptanol-1 . . .	1199,4	1201,4
	Cycloheptanol . . .	1059,3	1060,7	$C_9H_{18}O$	Methylmethylecyclohexylcarbinol . . .	1353,4	1355,7
$C_8H_{16}O$	1,3-Dimethylcyclohexanol-2 . . .	1206,0	1208,0		Methyläthyl-1,3-cyclohexanol-3 . . .	1333,5	1335,8
	1,3-Dimethylcyclohexanol-3 . . .	1205,5	1204,5	$C_8H_{16}O$	1,3,5-Trimethylecyclohexen-6-ol-5 . . .	1305,9	1307,9
	1,3-Dimethylcyclohexanol-5 . . .	1193,1	1195,1	$C_6H_{10}O_2$	Dimethylole cyclopropan . . .	714,2	715,1

Ketone.

C_6H_8O	Acetylcyclopropan	697,5	698,4	$C_8H_{16}O$	Äthylcyclohexylketon . . .	1300,7	1302,7
$C_8H_{10}O$	Acetylcyclobutan	864,2	865,4		1,4-Methylacetylcyclohexan . . .	1278,8	1280,8
	Methyl-1-cyclopentanon-3 . . .	840,7	841,9		Methylmethylcyclohexylketon	1289,4	1291,4
$C_7H_{12}O$	Äthyl-1-cyclopentanon-2 . . .	998,9	1000,4	$C_8H_{12}O$	1,3-Dimethylcyclohexen-6-on-5 . . .	1111,8	1113,3
	1,3-Dimethylcyclopentanon-2 . . .	998,3	999,8	$C_9H_{14}O$	1,1,3-Trimethylcyclohexen-3-on-5 . . .	1259,2	1260,9
	Methyl-1-cyclohexanon-3 . . .	1003,4	1004,9	$C_{10}H_{16}O$	Dihydrocarvon . . .	1424,7	1426,7
	Cycloheptanon . . .	1005,1	1006,6		Caron . . .	1409,2	1411,2
$C_8H_{14}O$	1,3-Dimethylcyclohexanon-2 . . .	1139,5	1141,2				

Säuren.

$C_4H_6O_2$	Trimethylencarbonsäure . . .	488,3	488,6	$C_8H_{14}O_2$	Octansäure, Kp. 100—105° . . .	1098,6	1100,1
$C_5H_8O_2$	Cyclobutancarbonsäure . . .	645,1	645,7		Octansäure, Kp. 100—102° . . .	1091,1	1092,6
$C_7H_{12}O_2$	Cyclohexancarbonsäure . . .	942,5	943,5		Cycloheptancarbonsäure . . .	1096,3	1097,8
$C_8H_{14}O_2$	Hexahydro-m-toluylsäure . . .	1095,6	1097,1				

Ester.

$C_8H_{10}O_2$	Cyclobutancarbonsäuremethylester . . .	816,4	817,3				
$C_{11}H_{18}O_2$	Methyläthyl-1,4-cyclobutanon-3-carbonsäure-4-äthylester . . .	1478,8	1480,5				
$C_{15}H_{20}O_2$	Tricyclobutyryn . . .	1862,1	1863,3				
$C_{18}H_{22}O_2$	Tricyclovalerin . . .	2329,8	2331,8				

Furanderivate.

$C_8H_{12}O$	Dimethyl-4,4-tetrahydrofuran . . .	905,9	907,4				
--------------	------------------------------------	-------	-------	--	--	--	--

Stickstoffhaltige Verbindungen.

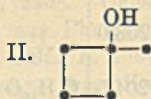
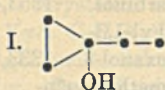
$C_5H_{11}N$		830,2	831,5	$C_9H_{15}N$		1440,1	1442,6
$C_7H_{15}N$		1128,0	1129,9	$C_9H_{17}NO$		1375,3	1377,2

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 240—51. 20/3.)

FRÖHLICH.

N. Demjanow und M. Dojarenko, *Das Vinyltrimethylen und seine Derivate.*
(1. Mitteilung.) *Über den tertiären Alkohol $C_6H_{10}O$ aus Vinyltrimethylen und den*

Kohlenwasserstoff C_5H_{10} . Es wurden von den Vf. ältere experimentelle Arbeiten aufgenommen, mit dem Zweck, die Struktur des Alkohols aufzuklären, der aus Vinyltrimethylen erhalten wird. In Betracht kämen I. und II. Der fragliche

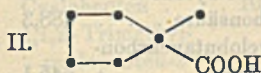


Alkohol, Kp. 117,5—118,5°, wurde allmählich in bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure unter Kühlung eingetragen, 4 Stdn. stehen gelassen und nach üblicher Bearbeitung destilliert: *Verbindung* C_5H_9J , Kp.₇₅ 50°, D.¹⁸ 1,603. — Bei der Reduktion dieses Jodids mit Zinkstaub in Eisessigsig., anfangs unter Kühlung, später unter Erwärmung, erhält man ein Prod., aus dem sich eine Fraktion vom Kp.₇₅ 34—35° erhalten läßt: *Verbindung* C_5H_{10} (III.), D.⁰ 0,6973, D.⁴ 0,6971, D.¹⁷ 0,6805, $n_D^{17} = 1,3814$. — *Verbindung* $C_7H_{14}O_2$ — Essigsäureester des Alkohols $C_5H_{10}O$ —, Kp. 130 bis 132,5°, D.²⁰ 0,9351, $n_D^{20} = 1,419$, entsteht als Nebenprod. bei der Reduktion des Jodids.

Bei der katalytischen Reduktion des Vinyltrimethylens mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz erhält man eine *Verbindung* C_5H_{10} (III.), Kp.₇₅ 35—36°, D.⁴ 0,7135, D.¹⁵ 0,6976, D.¹⁹ 0,6950, D.²⁰ 0,6931, $n_D^{15} = 1,386$, $n_D^{18} = 1,3846$, $n_D^{20} = 1,3836$; die Eigenschaften dieses KW-stoffs decken sich mit den Eigenschaften des oben erhaltenen KW-stoffs. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 176—84. 20/3. Moskau. Lab. d. Landw. Inst.)

FRÖHLICH.

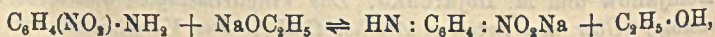
A. Tschitschibabin, Methyl-1-cyclopentan-1-carbonsäure. *Methyl-1-cyclopentanol-1*, Kp.₈₀ 75—78°, aus Cyclopentanon, Mg und Jodmethyl nach GRIGNARD; als Nebenprod. entsteht eine *Verbindung* vom Kp. 246—248°, die nicht näher untersucht wurde. — *Methyl-1-cyclopentan-1-carbonsäure*, $C_7H_{12}O_2$ (II.), aus dem Chlorid



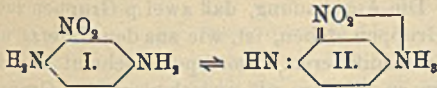
I. mit Mg und CO_2 nach GRIGNARD; Kp. 219—219,5°, D.²⁰ 1,0218, D.⁴ 1,0392; wl. in W., l. in A., Ä. — *AgC₇H₁₁O₂*, Nadeln aus h. W. — *Cd(C₇H₁₁O₂)₂*, Plättchen, aus W. — *Methylester des Methyl-1-cyclopentan-1-carbonsäure*, $C_8H_{14}O_2$, Kp.₇₁₁ 159,5°, D.²⁰ 0,9641, D.⁴ 0,9850, $n_D^{18,5} = 1,43727$. — *Amid*, $C_7H_{13}ON$, aus der S. mit PCl_5 und darauffolgender Behandlung des Chlorids in Bzl.-Lsg. mit NH_3 ; F. 124—125°, aus h. Bzl., wl. in PAe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 184—88. 20/3. [5/1.] Moskau. Techn. Hochschule.)

FRÖHLICH.

Arthur George Green und Frederick Maurice Rowe, Chinoide Salze von Nitroanilinen. Die Existenz chinoider Salze von Nitroaminen (S. 1275) wird dadurch bewiesen, daß alle o- u. p-Nitroamine in w. Bzl. mit Alkoholen gefärbte Mononatrium- oder -kaliumderivate liefern, die durch W. sofort zersetzt werden. p-Nitroanilin liefert zunächst ein rotes Na-Salz, das bei Eintritt der Alkalinität sofort gelb wird; da Monoäthyl-p-nitroanilin nur ein der gelben Form entsprechendes Salz bildet, könnte man dem roten Salz die Formel $Na \cdot N : C_6H_4 : NO_2H$, dem gelben Salz die Formel $HN : C_6H_4 : NO_2Na$ geben; dann müßte man aber auch die Existenz eines Dinatriumsalzes erwarten, das jedoch nicht erhalten wurde; hiernach wird es wahrscheinlich, daß der Farbunterschied ein Fall sterisch begründeter Chromoisomerie ist. Die B. der Salze erfolgt in einem Gleichgewicht:



das beim Kp. fast ganz nach links, bei gewöhnlicher Temp. ganz nach rechts verschoben ist. Nitro-*p*-phenyldiamin zeigt ebenfalls die Tendenz der Nitroamine zur B. chinoider Salze, indem es rote wss. und alkoh. Lsgg. bildet und ebenso Wolle färbt und sich in Bzl., Toluol u. Xylol mit gelber



Farbe löst, während die Lsgg. in Chlf. oder Ä. rötlichgelb, in Aceton oder Nitrobenzol orange gefärbt sind, was darauf hinweist, daß in den Fl. mittlerer Ionisationskraft Gleichgewichte zwischen I. und II. bestehen.

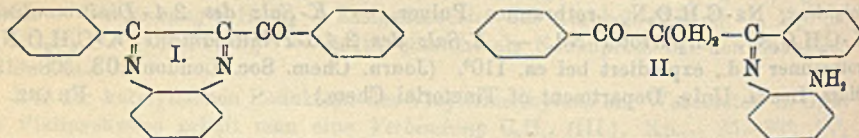
Na-Salz des *o*-Nitroanilins, $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, rotbraunes Pulver. — *Na*-Salz des *p*-Nitroanilins, $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, orangeroter Nd., in Ggw. von überschüssigem *p*-Nitroanilin, oder gelber Nd., in Ggw. von überschüssigem Natriumäthylat. — *Na*-Salz des *p*-Nitroäthylanilins, $\text{Na} \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, orangegelber Nd. — *Na*-Salz des *m*-Nitro-*p*-toluidins, $\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$, rotbraunes Pulver. — *K*-Salz des 2,4-Dinitroanilins, $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, purpurroter Nd. — *K*-Salz des 2,4,6-Trinitroanilins, $\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$, rotbrauner Nd., explodiert bei ca. 110°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 508—13. März. Leeds. Univ. Department of Tinctorial Chem.) FRANZ.

N. Waljaschko, *Absorptionsspektren und Konstitution von Benzolderivaten. III. Phenol, Methoxy-, Aldehydo- und Nitrophenole in alkalischen Lösungen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 961; C. 1910. II. 1752.) Vf. gibt in dieser Mitteilung die experimentellen Daten seiner Unterss., deren Resultate und Schlüsse früher mitgeteilt worden sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 199—239. 20/3. [10/1.] Charkow.) FRÖHLICH.

H. D. Gibbs und D. S. Pratt, *Die Absorptionsspektren von o- und p-Nitrophenol und p-Nitrosophenol.* — *Neue Beweise für die chinoider Struktur dieser Verbindungen in alkalischer Lösung.* BALE, EDWARDS, STEWART (Journ. Chem. Soc. London 89. 514; C. 1906. I. 1820) haben die Absorptionsspektren der Nitraniline und Nitrophenole studiert und kommen zum Ergebnis, daß diese Verb. in alkal. Lsgg. in chinoider Form vorliegen. Weitere Unterss. von BALE, TUCK u. MARSDEN (Journ. Chem. Soc. London 97. 571; C. 1910. I. 1701) führen zu dem Resultat, daß selbst erhebliche Verschiebungen im Spektrum keineswegs durch Veränderung der Konstitution bedingt sein müssen. Da derartige Verschiebungen bereits durch den Einfluß eines Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum eines Körpers, dem die Möglichkeit der Umlagerung in ein Chinon fehlt, hervorgerufen werden können, so folgern BALE und Gen., daß die Annahme einer chinoiden Konfiguration der Nitroaniline und Nitrophenolate überflüssig und den Tatsachen nicht entsprechend ist. Vf. sind der Meinung, daß die Annahme von BALE und Gen. nicht richtig ist. Aus den Unterss. der Verf. folgt, daß die Absorptionsspektren des *o*- und *p*-Nitrophenols und des *p*-Nitrosophenols in absol. alkoh. alkal. Lsg. für eine chinoider Struktur sprechen. Ein chemisches Gleichgewicht bildet sich zwischen der benzol- und der chinoiden Form, dieses ist abhängig von der Konzentration an Alkali oder S. Bei dem Studium der Phthaloxime (im Erscheinen) zeigt sich in alkal. Lsg. ein Absorptionsband, welches in saurer Lsg. fehlt. Dieses Band fällt in das Gebiet des Chinonbandes, u. es ist daher eine chinoider Struktur anzunehmen. Das Absorptionsband der Phthaloxime ist in manchen Punkten mit dem der Nitroaniline, der Salze der Nitrophenole und des *p*-Nitrosophenols identisch. Die Beständigkeit des Absorptionsbandes, wie die Tiefe der Färbung der Verb. hängt in gewissen Grenzen von der Konzentration an Alkali ab. Werden nach und nach äquivalente Mengen von Natriumäthylat zu den neutralen Lsgg. des *o*- und *p*-Nitrophenols, sowie des *p*-Nitrosophenols gegeben, so wird ein Absorptionsband im sichtbaren

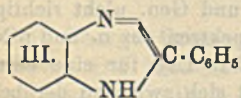
Teil des Spektrums sichtbar, es nimmt bei steigender Konzentration an Alkali an Breite und Beständigkeit zu; diese Tatsache kann als Maß für die Umwandlung der Benzolform in die chinoide dienen. Die Anschauung, daß zwei p-Gruppen zueinander in engerer Beziehung als zwei o-Gruppen stehen, ist, wie aus den Unterss. über o- und p-Nitrophenole hervorgeht, zu modifizieren. Isorropesis scheint zwischen zwei o-Gruppen schneller hervorgerufen zu werden, als zwischen zwei p-Gruppen. (The Philipp. Journ. of Science. 7. A. 371—80. (Dezember 1912.) Manila, P. J., Lab. of Org. Chem., Bureau of Science). STEINHORST.

C. Gastaldi und F. Cherchi, *Über das Verhalten des Diphenyltriketons gegenüber von Aminverbindungen*. Bei der Einw. von o-Phenylendiamin auf Diphenyltriketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht *Benzoylphenylchinoxalin* (I.) u. *Triphenylketon-o-phenylendiamin* (II.). Die Konstitution des ersteren folgt aus der Tatsache,



daß es auch aus dem Acetat des Bromodibenzoylcarbinols, $(C_6H_5 \cdot CO)_2C(Br)O \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht. Verss., durch Rk. mit den Ketogruppen 1,3 eine Verb. mit heterocyclischem Siebenring zu erhalten, schlugen fehl, vielmehr entstand statt dessen *Phenylbenzimidazol* (III.). Da diese Verb. von WALTHER u. PULAWSKI (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 59. 251; C. 99. I. 1189) durch Erhitzen von Benzoesäure mit o-Phenylendiamin erhalten wurde, nehmen Vf. an, daß bei der Rk. intermediär Benzoesäure (etwa durch Säurespaltung des Diphenyltriketons) entstehe, obwohl unter den Versuchsbedingungen aus Benzoesäure selbst kein Benzimidazol entsteht.

Experimenteller Teil. Wird *Diphenyltriketon* — erhalten nach NEUFVILLE und PECHMANN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3375) aus Dibenzoylmethan (Krystalle aus Lg.; F. 68°) — in alkoh. Lsg. unter Kühlen mit einer alkoh. Lsg. von o-Phenylendiamin versetzt, so scheidet sich nach 12 Stdn. *Benzoylphenylchinoxalin*, $C_{21}H_{14}ON_2$ (I.), ab; leicht gelbliche Schuppen aus A., F. 153°; unl. in der Kälte in Ä., PAe., Lg., Chlf. u. A.; zwl. in der Wärme in A. u. Lg. — Aus der Mutterlauge erhält man durch Fällen mit W. *Diphenyltriketon-o-phenylendiamin*, $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (II.); weiße Krystallrosetten aus A., F. 155°; unl. in der Kälte in Ä., PAe., Chlf. u. Lg.; zwl. in der Wärme in Bzl. u. A. — Vollzieht sich die Rk. in der Wärme oder in Ggw. von etwas Essigsäure, so wird fast ausschließlich *Benzoylphenylchinoxalin* (I.) erhalten. Wird *Diphenyltriketon-o-phenylendiamin* in verd. wss. A. (1:1) mit etwas konz. HCl auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht *Phenylbenzimidazolchlorhydrat* (HCl-Salz der Formel III.), Nadeln aus W. + A., F. 343°, daraus durch NH_3 die freie Base; weiße Nadeln aus Bzl., F. 294°. Dasselbe Salz



wird auch durch 12-stdg. Erwärmen von Dibenzoylmethan in A. + W. (1:1) mit einer alkoh. Lsg. von o-Phenylendiamin erhalten. (Gazz. chim. ital. 43. I. 299—303. 23/4. [Febr.] Sassari. Chem.-pharm. Inst. d. Kgl. Univ.) CZESENSKY.

J. Schöttle und P. Petrenko-Kritschenko, *Über die Einwirkung von Salzsäure und Ätzkali auf das Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 173—75. — C. 1913. I. 163.) FRÖHLICH.

William Jackson Pope und John Read, *Eine neue Methode zur Spaltung von d,l-Aminen: Derivate des d- und l-Oxymethylencamphers*. (Vgl. S. 1118.) d-Orz-

methylencampher, Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = +198 \rightarrow +187^\circ$ (0,3027 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); Dispersionen: Hg grün | D. 1,224; Hg gelb | D. 1,058. — *l-Oxymethylencampher*, $[\alpha]_D^{20} = -195 \rightarrow -185^\circ$ (0,3023 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); Dispersionen: 1,226; 1,061. — *d,l-Oxymethylencampher*, F. 80—81°. — *d-Bromoxymethylencampher*, $[\alpha]_D^{20} = +73,2 \rightarrow +71,6$ (0,3564 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); Dispersionen: 1,170; 1,043. $[\alpha]_D^{20} = +80,6^\circ$ (0,2549 g in 30 ccm Lsg. in Bzl.), keine Mutarotation. — *l-Bromoxymethylencampher* verhält sich analog. — *d,l-Bromoxymethylencampher*, rhombische Tafeln aus A., F. 46,5°.

l-Oxyhydrindamino-d-methylencampher, $C_{20}H_{26}O_2N = C_{10}H_{14}O : CH \cdot NH \cdot C_6H_5O$, aus *d-Oxymethylencampher* in A. und *l-Oxyhydrindamin* in 50%ig. Eg. bei kurzem Erwärmen; man versetzt mit verd. NaOH; farblose, sechseckige Tafeln aus wss. A., F. 122°, sll. in organischen Fl. außer PAe.; zeigt starke Mutarotation; Enddrehungen: $[\alpha]_D^{20} = +99,1^\circ$ (0,1552 g in 30 ccm Lsg. in Bzl.); Dispersionen: 1,322; 1,078. $[\alpha]_D^{20} = +145^\circ$ (0,1490 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); Dispersionen: 1,273; 1,080. $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$ (0,0974 g in 30 ccm Lsg. in Eg.); Dispersionen: 1,248; 1,053. Auf Zusatz von Br zur alkoh. Lsg. scheidet sich *l-Oxyhydrindaminhydrobromid*, $C_{10}H_{11}ON \cdot HBr$, farblose Nadeln, $[\alpha]_{Hg\text{grün}} = -31,8^\circ$ (0,1556 g in 30 ccm wss. Lsg.), ab. — *d-Oxyhydrindamino-d-methylencampher*, $C_{20}H_{26}O_2N$, Nadeln aus wss. A., F. 122° nach dem Erweichen bei 115°, zeigt starke Mutarotation; Enddrehungen: $[\alpha]_D^{20} = +153^\circ$ (0,1545 g in 30 ccm Lsg. in Bzl.); Dispersionen: 1,241; 1,066. $[\alpha]_D^{20} = +302^\circ$ (0,1555 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); liefert mit Br u. A. *d-Oxyhydrindaminhydrobromid*, $[M]_{Hg\text{grün}} = +73,0^\circ$ in W. — Aus der wss.-alkoh. Lsg. des Prod. der Kondensation von *d,l-Oxyhydrindamin* mit *d-Oxymethylencampher* scheidet sich reiner *l-Oxyhydrindamino-d-methylencampher* ab, der mittels Br u. A. gespalten wird.

l-α-Phenyläthylamino-d-oxymethylencampher, F. 145—148°, früher (Journ. Chem. Soc. London 95. 172; C. 1909. I. 1330) als *d-Verb.* beschrieben, wird leicht in A. durch Br zers.; man gießt in W., zieht mit Bzl. aus und behandelt die wss. Lsg. mit Benzoylchlorid u. NaOH, wobei *Benzoyl-l-α-phenyläthylamin*, Nadeln aus wss. A., F. 119,5°, erhalten wird; $[\alpha]_D^{20} = -40,1^\circ$ (c = 3,004 in Bzl.); Dispersionen: 1,203; 1,046; die Drehung hängt sehr von der Konzentration ab. — *d-α-Phenyläthylamino-d-methylencampher*, F. 112—114,5°, liefert keine optisch ganz reine *d-Base*, die besser mittels *l-Oxymethylencampher* erhalten wird.

d-α-Camphylamin, Kp. 202—204°, D.²⁰ 0,8688, $[\alpha]_D^{20} = +3,83^\circ$. Dispersionen: 1,099; 1,023; kondensiert sich in verd. Eg. mit *l-Oxymethylencampher* in A. zu *d-α-Camphylamino-l-methylencampher*, $C_{21}H_{28}ON = C_{10}H_{14}O : CH \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$, farblose Nadeln aus Aceton, F. ca. 140°; zeigt geringe Mutarotation; $[\alpha]_D^{20} = -235^\circ$ (0,1065 g in 30 ccm alkoh. Lsg.) nach 1 Stde.; Dispersion: 1,252; 1,063. — *d-α-Camphylamino-d-methylencampher*, $C_{21}H_{28}ON$, Nadeln aus Aceton, F. 155—158°, zl. in w. Aceton, unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = +197^\circ$ (0,1000 g in 30 ccm alkoh. Lsg.) nach 1 Stde.; Dispersionen: 1,259; 1,057. — Das Prod. der Kondensation von *d-α-Camphylamin* mit *d,l-Oxymethylencampher* ist ein Gemisch zweier Stereoisomeren, das sich wegen der sehr ähnlichen Löslichkeit der Komponenten nicht trennen läßt.

Die recht schwierige Trennung von *d-Bornylamin* u. *d-Neobornylamin* (FORSTER, HART-SMITH, Journ. Chem. Soc. London 77. 1152; C. 1900. II. 967; vgl. auch Journ. Chem. Soc. London 97. 987; C. 1910. II. 311) gelingt schnell, wenn man die gemischten Basen in die *d-Methylencampher*derivate umwandelt und diese aus Aceton krystallisiert. Es scheidet sich *d-Bornylamino-d-methylencampher*, $C_{21}H_{28}ON$, Nadeln aus verd. A., F. 230°, zl. in h. A., fast unl. in Aceton, ab; Endwert der Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = +330^\circ$ (0,1058 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); Dispersionen: 1,245; 1,054; liefert mit Br in A. *d-Bornylaminhydrobromid*, $C_{10}H_{19}N \cdot HBr$, farblose Prismen aus A. + Ä., sll. in A., W., ll. in Aceton; $[\alpha]_D^{20} = +17,6^\circ$ (0,7396 g in 30 ccm wss. Lsg.); Dispersionen: 1,172; 1,046. $[\alpha]_D^{20} = +18,9^\circ$ (1,4792 g in 30 ccm

alkoh. Lsg.). $[\alpha]_D^{20} = +26,0^\circ$ (0,2018 g in 30 ccm Lsg. in Chlf.); Dispersionen: 1,229; 1,029. — *Benzoyl-d-bornylamin*, Nadeln aus wss. A., F. 138,5°, $[\alpha]_D^{20} = -21,6^\circ$ (1,2080 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); Dispersionen: 1,216; 1,052. Weiteres d-Bornylaminderivat scheidet man durch Krystallisation des Rückstandes aus PAe. ab; schließlich krystallisiert man den sl. Anteil fraktioniert aus k. verd. A. und erhält *d-Neobornylamin-d-methylencampher*, $C_{11}H_{23}ON$, gelbliche Schuppen aus verd. A., F. 212°, sl. in A., Aceton, PAe.; Endwert der Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -78,0^\circ$ (0,1009 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); Dispersionen: 1,238; 1,048; läßt sich nicht hydrolysieren; liefert mit Br und A. *d-Neobornylaminohydrobromid*, $C_{10}H_{19}N \cdot HBr$, Krystalle aus A. + Ä., sl. in W., A., Chlf., zl. in Aceton; $[\alpha]_D^{20} = -31,4^\circ$ (0,7410 g in 30 ccm wss. Lsg.); Dispersionen: 1,181; 1,035. *d-Neobornylamin* wurde so nicht ganz rein erhalten; es wird richtig sein, dieses Material nach FORSTER weiter zu behandeln. Die Anwendung von 1-Oxymethylencampher bietet keinen Vorteil. (Journ. Chem. Soc. London 103. 444—61. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

H. A. Torrey und C. M. Brewster, *Hydrazone von Oxyaldehyden und Ketonen. Alkaliunlösliche Naphthole*. (Vgl. TORREY, BREWSTER, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1322; C. 1910. I. 650.) Aus den früheren Unterss. über *alkaliunl. Phenole* folgt, daß die Methyl-, Methoxyl-, Äthoxyl-, Acetoxyl-, Benzoylgruppe, sowie die Gruppierung $CH_3C \equiv NNHC_6H_5$ und $C_6H_5C \equiv NNHC_6H_5$ die Unlöslichkeit in wss. Alkalien bedingt. Analog wirkt die $C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C$ -Gruppierung des Naphthalins. Nach den vorliegenden Unterss. ist diese Gruppierung diejenige, welche am stärksten hindernd auf die Alkalilöslichkeit der Naphthole wirkt.

Experimenteller Teil. *Derivate von 2-Acetonaphthol-1*. Durch Kochen des Phenylhydrazons des 2-Acetonaphthol-1 mit Hydroxylaminhydrochlorid resultiert glatt das Oxim des 2-Acetonaphthols-1. — *2-Acetonaphthol-1- α -naphthylhydrazon*, $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6OHC(NNHC_{10}H_7)CH_3$. Durch Erhitzen des Acetonaphthols mit dem Hydrazin auf dem Wasserbade ($\frac{1}{2}$ Stde.), es wird etwas mehr als 1 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. des Naphthols angewandt. F. der fast weißen, krystallinischen Substanz 179—180°. L. in A., Chlf., CCl_4 , Bzl., Lg. und Eg., fast unl. in Ä. Konz. H_2SO_4 gibt eine tief olivegrüne Färbung, nach dem Verdünnen fällt ein hellgelber Nd. aus. $FeCl_3$ gibt mit einer k., verd. Lsg. eine dunkelgelbe Färbung, die beim Stehen blutrot wird. Unl. in einer kochenden Lsg. von NaOH. — *2-Acetonaphthol-1- β -naphthylhydrazon*, $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6OHC(NNHC_{10}H_7)CH_3$. Analog der α -Verb. hergestellt, doch ist die Einw. schwieriger und auch die Ausbeute viel geringer. F. der gelbbraunen Krystalle 174—176°. L. in A., Bzl., Lg. u. Eg. Konz. H_2SO_4 gibt tief orangerote Lsg. Unl. in w. 10%ig. wss. NaOH-Lsg. — *2-Acetonaphthol-1-benzylphenylhydrazon*, $C_{25}H_{20}ON_2 = C_{10}H_6OH \cdot (NNC_7H_7C_6H_5)CH_3$. Durch Kochen der Reagenzien für $\frac{1}{2}$ Stdn. Nicht in Rk. getretenes Acetonaphthol wird durch verd. NaOH entfernt. F. der aus A. erhaltenen feinen, gelben Nadeln 130—132°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. ein wenig dunkler. In einer kochenden 10%ig. NaOH-Lsg. unl. — *2-Acetonaphthol-1-azin*, $C_{24}H_{20}O_2N_2 = (C_{10}H_6OH \cdot CCH_3)_2N_2$. Aus 1 Mol. Hydrazinsulfat (wss. Lsg.) und 2 Mol. Naphthol (in alkoh. Lsg.) und festem NaOH (2 Mol.). Das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Aus frisch destilliertem Anilin glänzende, hellorangefarbene Krystalle, die sich erst bei hoher Temp. zers. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unl. L. in kochendem Anilin. Konz. H_2SO_4 gibt eine hellrote Lsg., die Färbung verschwindet beim Erwärmen. Beim Kochen mit verd. SS. sogar bei Ggw. von A. tritt keine Zers. ein. Unl. in h. NaOH-Lsg. — *2-Acetonaphthol-1-azinmonoacetat*, $C_{26}H_{22}O_3N_2$. 1,5 g Azin werden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 3 g Natriumacetat (geschm.) erhitzt. Aus Bzl. +

Lg. F. 169—170°. — *2-Acetonaphthol-1-benzidin*, $C_{36}H_{30}O_2N_2 = (C_{10}H_6OH \cdot CCH_3)_2 N_2(C_6H_5)_2$. Aus dem Naphthol, Benzidin u. geschm. Zinkchlorid; 10—20 Min. wird bei 150° erhitzt. Hellrotes, amorphes Pulver, welches sich bei 210° zers. Unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Anilin, Nitrobenzol oder Eg. wird die Verb., die in 10- oder 30%ig. NaOH-Lsg. unl. ist, in eine in Alkali l. Verb. umgewandelt. — *2-Acetonaphthol-1-semicarbazon*, $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_6OH \cdot C(NNHCONH_2)CH_3$. Eine alkoh. Lsg. des Naphthols wird mit der molekularen Menge Semicarbazidchlorhydrat und einem geringen Überschuß an NaOH 1 Stde. erhitzt. Schwach gelbes Pulver vom F. 245—250°. Swl. in A., Bzl. und Eg. FeCl₃ ruft in wss. Lsg. eine tiefgrüne Färbung hervor. In k., wss. NaOH ll. — *2-Acetonaphthol-1-β-naphthylamin*, $C_{22}H_{17}ON = C_{10}H_6 \cdot OHC(NC_{10}H_7)CH_3$. Aus gleichen Mengen Naphthol und β-Naphthylamin, die mit ZnCl₂ 15 Min. auf 200° erhitzt werden. Hellgelbes, amorphes Pulver. F. 161—162°. Mit FeCl₃ gibt die Verb. keine Farbenrk. Unl. in h. NaOH. — *2-Acetonaphthol-1-p-aminophenol*, $C_{18}H_{15}O_2N_2 = C_{10}H_6OHC(NC_6H_4OH)CH_3$. Aus gleichen Mengen der beiden Komponenten, die mit ZnCl₂ 2—3 Stdn. auf 180—200° erhitzt werden. Dunkelgrüne, glänzende Schuppen, die sich zwischen 210—220° zers. Swl. in h. A., l. in Eg., ll. in k. NaOH. — *1,5-Diphenyl-3-α-naphtholpyrazolon*, $C_{25}H_{20}ON_2 = C_{10}H_6OH \cdot C_4H_5N_2 \cdot (C_6H_5)_2$. Benzalacetonaphthol wird mit Phenylhydrazin in molekularen Mengen in essigsaurer Lsg. 24 Stdn. gekocht. Das Reaktionsprod. wird sehr langsam durch Zusatz von W. ausgefällt. Aus h. Eg. oder Bzl. + A. hellgelbes, körniges Prod., welches sich bei 189° zers. L. in Bzl., Lg., h. Eg., wl. in A. Mit FeCl₃ gibt die alkoh. Lsg. eine hellgelbe Färbung, die leicht nachdunkelt. Eine Reduktion mit Natriumamalgam ist nicht erreicht, beim Kochen mit verd. HCl u. A. tritt keine Hydrolyse ein. Unl. in wss. NaOH. Die Lsg. in konz. H₂SO₄ gibt mit FeCl₃ oder NaNO₂-Lsg. die charakteristische Blaufärbung der Pyrazolone.

Monobrom-2-acetonaphthol-1-acetat, $C_{14}H_{11}O_4Br = C_{10}H_5BrOC_2H_5O \cdot COCH_3$. Aus Bromacetonaphthol (5 g), 18 g Essigsäureanhydrid und 5 g geschm. Natriumacetat, die 1½ Stdn. gekocht werden, und zwar bis eine Probe mit FeCl₃ keine Grünfärbung mehr gibt. Fast farblose Krystalle aus A. vom F. 95—96°. L. in A., Ä., Bzl., unl. in k. NaOH, beim Erwärmen tritt Zers. ein. — *Monobrom-2-acetonaphthol-1-α-naphthylhydrazon*, $C_{22}H_{17}ON_2Br = C_{10}H_5BrOHC(NNHCC_{10}H_7)CH_3$. Analog der unbromierten Verb. herstellbar. Aus A. hellbraune Krystalle. F. 175—176° (unter Zers.). Unl. in kochender NaOH. — Das analog hergestellte *Monobrom-2-acetonaphthol-1-β-naphthylhydrazon*, $C_{22}H_{17}ON_2Br = C_{10}H_5BrOHC(NNHCC_{10}H_7)CH_3$, ergibt aus A. schwach rote, körnige Krystalle, die unter Zers. bei 184—186° schm. Unl. in w. NaOH. — *Monobrom-2-acetonaphthol-1-benzylphenylhydrazon*, $C_{25}H_{21}ON_2Br = C_{10}H_5BrOHC(NNC_6H_5C_6H_5)CH_3$. Herst. analog der nichtsubstituierten Verb. Hellgelbe Krystalle vom F. 125—126°. FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. etwas dunkler. Unl. in wss. NaOH. — *Monobrom-2-acetonaphthol-1-oxim*, $C_{12}H_{10}O_2NBr = C_{10}H_5BrOHC(NOH)CH_3$. Eine alkal. Lsg. von Bromacetonaphthol wird mit einem Überschuß von Hydroxylaminhydrochlorid (in wss. Lsg.) vermischt, 1½ Stdn. stehen gelassen. Aus A. oder Bzl. + Lg. schwach gelbe Krystalle vom F. 189—190° (unter Zers.). Die Verb. wird im Sonnenlicht tiefbraun. FeCl₃ gibt mit einer k., alkoh. Lsg. eine intensive Grünfärbung. Mit NaOH resultiert ein grünes Salz, welches außerordentlich schwer l. ist. — *Monobrom-2-acetonaphthol-1-semicarbazon*, $C_{12}H_{12}O_2N_3Br = C_{10}H_5BrOHC(NNHCONH_2)CH_3$. Analog der nichtsubstituierten Verb. herstellbar. Schwach gelbes, amorphes Pulver, welches sich bei hoher Temp. zers. Swl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Konz. H₂SO₄ gibt eine orangefarbene Lsg., verd. HCl zers. das Semicarbazon erst bei Ggw. von A. FeCl₃ gibt eine dunkelgrüne Färbung. Ll. in verd. Alkali. — *Monobrom-2-acetonaphthol-1-azin*, $C_{24}H_{18}O_2N_4Br = (C_{10}H_5BrOHCCH_3)_2N_2$. Analog der nichtsubstituierten

Verb. hergestellt. Aus frisch destilliertem Anilin feine, hellorange Nadeln, die sich bei hoher Temp. zers. Swl. in Chlf. und CCl_4 , unl. in A., Ä., Aceton, Bzl. oder Lg., l. in h. Anilin. Mit konz. H_2SO_4 scharlachrote Färbung, die beim Erwärmen verschwindet. Unl. in 10%ig., h. Alkali.

4-Nitro-2-acetonaphthol-1-phenylhydrazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{OHC}(\text{NNH}\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$. Aus frisch gepulvertem Acetonaphthol durch Übergießen mit 30- bis 50%ig. HNO_3 erhält man die Nitroverb. (nach 10–12 Stdn. wird verarbeitet), das erhaltene Nitroacetonaphthol wird in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin 1 Stde. gekocht. Aus Eg. rote Nadeln, die bei 221° sintern und unter Zers. bei $222\text{--}223^\circ$ schm. Beim Kochen mit verd. HCl und A. für 4 Stdn. tritt Zers. ein. FeCl_3 gibt nach längerem Stehen eine rotbraune Färbung. Mit einer 10%ig., k. NaOH -Lsg. tritt Rotfärbung, beim Erwärmen tritt allmählich Lsg. ein. Mit SS. aus der Lsg. in unverändertem Zustande ausfällbar. Unl. in 30%ig. NaOH -Lsg., beim Kochen damit tritt Zersetzung ein. — *4-Nitro-2-acetonaphthol-1-phenylacetylhydrazonacetat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{NNOCCH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$. 2 g des Hydrazons werden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 3 g Natriumacetat (geschm.) 1 Stde. erhitzt. Aus verd. A. feine Krystalle, die bei 196° sintern und ohne Zers. bei $197\text{--}198^\circ$ schm. Ll. in Aceton, swl. in Bzl. u. A., unl. in Lg. und CCl_4 . — *4-Nitro-2-acetonaphthol-1-p-bromphenylhydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{OHC}(\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{Br})\text{CH}_3$. Analog der nichtsubstituierten Verb. herstellbar. Dunkelrote, nadelförmige Krystalle unter Zers. von $257\text{--}258^\circ$ schm. Wl. in A., Aceton, CCl_4 und Eg. Mit konz. H_2SO_4 resultiert eine tiefblauschwarze Lsg. In k., wss. Alkalien unl., beim Erwärmen tritt Lsg. ein. — *4-Nitro-2-acetonaphthol-1- α -naphthylhydrazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{OHC}(\text{NNC}_{10}\text{H}_7)\text{CH}_3$. Aus 1 Mol. des Naphthols in alkoh. Lsg., die wenig Eg. enthält, u. 1 Mol. Hydrazin durch 2-stdg. Kochen. Dunkelrote Krystalle, die sich bei hoher Temp. zers. L. in Aceton, Bzl. und Anilin, unl. in A., Eg. und CCl_4 . Konz. H_2SO_4 gibt eine tiefgrüne Lsg., durch Verdünnen tritt Ausfällung eines grünen, flockigen Nd. ein. Unl. in k., wss. Alkali, beim Erwärmen wird die Lsg. gelb. — *4-Nitro-2-acetonaphthol-1- β -naphthylhydrazon*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{OHC}(\text{NNC}_{10}\text{H}_7)\text{CH}_3$. Analog der α -Verb. erhalten. Hellroter Körper, der sich bei 240° zers. Swl. in Eg., A., Lg. u. Bzl. Mit konz. H_2SO_4 tritt Zers. ein, beim Verdünnen fällt ein brauner Nd. aus. Unl. in k. NaOH , beim Erhitzen tritt Zers. ein.

Unlöslichkeit des β -Hydroxynaphthylaldehydphenylhydrazons, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ (HORLACHER, GATTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 286; C. 99. I. 608). Die Verb. ist unl. in NaOH und ist daher als alkaliuml. Naphthol anzusp. — *p-Bromphenylhydrazon des β -Hydroxynaphthylaldehyds*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br})$. Aus äquivalenten Mengen des Aldehyds u. Hydrazins. Aus Eg. oder Aceton glänzende, gelbe Krystalle, die bei $194\text{--}195^\circ$ unter Zers. schm. Swl. in A., Bzl., CCl_4 und Chlf., wl. in Aceton und Eg., unl. in kochender, 10%ig. NaOH . — *Benzylphenylhydrazon des β -Hydroxynaphthylaldehyds*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{N}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$. Aus molekularen Mengen in A, nach Zusatz von 20% Eg. wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus Eg. kleine, schwach grüne Krystalle. F. $152\text{--}153^\circ$. Swl. in A., wl. in Eg., ll. in Bzl., unl. in NaOH . Ein Acetat dieser Verb. konnte nicht erhalten werden. — *Benzidin des β -Hydroxynaphthylaldehyds*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$. 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Benzidin in alkoh. Lsg. werden erwärmt. Scharlachrote Verb., die sich bei hoher Temp. zers. Swl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit Anilin oder Nitrobenzol löst sich die Verb. unter teilweiser Zers. Unl. in kochender, 10%ig. NaOH . — *Semicarbazon des β -Hydroxynaphthylaldehyds*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{N}\cdot\text{NHCONH}_2)$. Analog dem Semicarbazon des Acetonaphthols herstellbar, aus A. schöne, glänzend gelbe Nadeln, die bei $217\text{--}218^\circ$

sintern und unter Zers. über 240° schm. L. in A., Eg., Bzl. und Ä., unl. in CCl_4 , Chlf. und Lg., ll. in 10% ig., wss. NaOH, etwas weniger l. in NH_4OH . — *Monoacetat des Phenylhydrazons des β -Hydroxynaphthylaldehyds*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. 2,5 g des Hydrazons werden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 2,6 g geschm. Natriumacetat 1 Stde. erhitzt. Aus 60% ig. A. lange, weiße, seidenartige Nadeln vom F. $164-165^{\circ}$. Unl. in Lg., l. in A., Bzl., Methylalkohol und CCl_4 . Beim Kochen mit NaOH tritt Zers. ein, ein schwacher Geruch von Phenylisocyanid ist dabei bemerkbar. — *Monoacetat des β -Hydroxynaphthylaldehydazins*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NN} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$. Analog der vorstehenden Verb. herstellbar. Aus h. A. schwachgelbes, krystallinisches Prod. vom F. $183-185^{\circ}$. — *Oxim des β -Hydroxynaphthylaldehyds*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NOH}$. Bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid (3 Mol.) auf 1 Mol. des Phenylhydrazons des Aldehyds in A. und 9 Mol. NaOH in wss. Lsg., die 4 Stdn. gekocht werden, resultiert das Oxim in Form gelbbrauner Nadeln (aus A.) vom F. $148-150^{\circ}$. Dies Oxim ist identisch mit dem von HORLACHER (l. c.) erwähnten. Aus den Mutterlaugen resultiert ein zweites isomeres Oxim vom F. $158-160^{\circ}$. Die Ausbeute des lachsfarbenen Nd. beträgt 30% der Gesamtausbeute. Es differiert in bezug auf Farbe, Krystallform, Löslichkeit und F. vom ersten Oxim.

Benzal-2-aceto-1-naphtholtribromid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zu einer Lsg. von Benzalacetophenol in CCl_4 oder CS_2 wird ein Überschuß von Brom gegeben. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene gedampft u. in Bzl. aufgenommen. Das Tribromid wird mit A. ausgefällt. Die gleiche Verb. resultiert beim Bromieren von Benzalacetophenol. Hellgelbe Nadeln, F. 199° . L. in CS_2 , CCl_4 , Ä., Bzl. und Chlf., wl. in A. In h. 10% ig. NaOH swl., unl. in kochender 30% ig. NaOH. Beim Erhitzen tritt Abspaltung von HBr ein. — *Piperonal-4-brom-2-aceto-1-naphthol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CH}_2$. 10 g Bromacetophenol in 60 g A. werden mit 6 g Piperonal u. 20 g einer 40% ig. NaOH-Lsg. 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Reinigung durch Ausziehen mit h. A. und h. Bzl. Hellrote, amorphe M. vom Zersetzungspunkt $209-214^{\circ}$. L. in Ä. u. Chlf., fast unl. in A., Bzl., Lg. und Eg., wl. in h. 10% ig. NaOH-Lsg., unl. in kochender 30% ig. NaOH. In konz. H_2SO_4 mit leuchtender Purpurfarbe l. — *Furfurol-4-brom-2-aceto-1-naphthol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br} = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. Analog dem Piperonalderivat herstellbar. Dunkelrotbraune Nadeln. F. $154-155^{\circ}$. L. in Ä., CCl_4 und Bzl., unl. in A., wl. in h. 10% ig. NaOH, unl. in h. 30% ig. NaOH. Die Krystalle geben mit k. konz. H_2SO_4 eine blutrote Lsg. — *p-Nitrobenzal-4-brom-2-aceto-1-naphthol*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NBr} = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Analog der vorstehenden Verb. erhalten. Orangefarbene Krystalle vom F. $194-195^{\circ}$. Wl. in 10% ig. NaOH, unl. in 30% ig. NaOH.

Löslichkeit des Phenylhydrazons des o-Hydroxyacetophenons, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$. Um zu zeigen, daß die Ggw. von Substituenten im Benzolring von wesentlichem Einfluß auf die Alkaliunlöslichkeit ist, ist diese nicht subst. Verb. untersucht. Das o-Hydroxyacetophenon ist nach FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1080; C. 97. II. 854) hergestellt, das Phenylhydrazon ergibt in essigsaurer Lsg. fast weiße Krystalle vom F. $109-110^{\circ}$. Die Verb. ist in verd. NaOH ll. — *Benzylphenylhydrazon des Acetylsalicylaldehyds*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Durch Acetylierung des Benzylphenylhydrazons des Salicylaldehyds in Pyridinlsg. (MINUNNI, Gazz. chim. ital. [2] 27. 239; C. 97. 899). Aus verd. A. dünne, weiße, glänzende Platten. F. $137-139^{\circ}$. — *Unlöslichkeit des Benzidibis-salicylaldehyds*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{CH})_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$. Nach SCHIFF u. VANNI (LIEBIGS Ann. 258. 374) hergestellt. Schwachgelbe Krystalle vom F. 260° . Unl. in A., swl. in h. Bzl., unl. in k. 10% ig. NaOH u. in NH_4OH . Mit k. verd. HCl tritt Trieforange-färbung ein; durch Erwärmen mit HCl tritt Hydrolyse ein. Das Azin nach CAJAR

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2807; C. 99. I. 38) hergestellt, ist in Alkalien l. — 5-Bromsalicylaldehydphenylacetylhydrazonacetat, $C_{17}H_{15}O_3N_2Br = C_6H_5BrOOCCH_2 \cdot CH \cdot N \cdot N \cdot (COCH_3)C_6H_5$. Das Phenylhydrazon wird in Pyridin gelöst u. mit Acetylchlorid behandelt. Nach 24 Stdn. wird die tiefrote M. verarbeitet. Aus 80%ig. A. fast farblose Krystalle, die bei 132° sintern u. bei 135—136° schmelzen. — 5-Bromsalicylaldehydazin, $C_{14}H_{10}O_3N_2Br = (C_6H_5Br \cdot OH \cdot CH)N_2$. Aus 5-Bromsalicylaldehyd in A. u. der äquivalenten Menge Hydrazinsulfat in W. Kleine gelbe Nadeln, die bei 301° sintern u. bei 305—307° schmelzen. Aus h. Nitrobenzol mit A. ausfällbar. Beim Erwärmen auf 100° tritt Orangefärbung ein, beim Abkühlen wird die helle Farbe wieder angenommen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln swl. L. in k. 10%ig. NaOH und in Ammoniak. Mit $FeCl_3$ wird keine Farbenk. erhalten.

Einwirkung von Licht auf die Hydrazone. Das Phenylhydrazon des Salicylaldehyds wandelt seine Farbe im zerstreuten Sonnenlichte von Schwachgrün in Rosa um, das des 5-Bromsalicylaldehyds färbt sich ebenfalls rosa. Die hellgelben Phenylhydrazone des Acetonaphthols und des Bromacetonaphthols färben sich im direkten Sonnenlichte braun. Die Ggw. oder Anwesenheit von Luft beeinflussen die Farbenänderung nicht. Nach F. D. CHATTAWAY (Journ. Chem. Soc. London 89. 462; C. 1906. I. 1244. 1823) wird angenommen, daß das Licht eine Umlagerung in die Azoform hervorruft. Diese Hypothese ist durch die vorliegende Arbeit insofern bestätigt, als bei Ersatz des H der Imidogruppe durch Phenyl — oder Benzyl — keine Lichtempfindlichkeit mehr zu konstatieren ist. Die Benzylphenylhydrazone des Salicylaldehyds, 5-Bromsalicylaldehyds, Acetonaphthols und Bromacetonaphthols sind nicht lichtempfindlich. — Hydrolyse der Hydrazone. Beim Kochen der Hydrazone mit verd. HCl tritt Hydrolyse ein beim Phenylhydrazon des Salicylaldehyds u. o-Hydroxyacetophenons, zwei alkalilöslichen Verbb. Keine Hydrolyse tritt bei den alkaliumlöslichen Phenylhydrazonen des Acetonaphthols, Brom- u. Nitroacetonaphthols, sowie des β -Naphtholaldehyds ein. Werden letztere jedoch in Ggw. von A. erhitzt, tritt auch hier Hydrolyse ein. Die Benzidinderivate sowohl des Salicylaldehyds, wie auch des Acetonaphthols werden hydrolysiert, obgleich es alkaliumlösliche Verbb. sind. Die Azinverbb. des Salicylaldehyds, Acetonaphthols und β -Naphtholaldehyds bleiben selbst bei Ggw. von A. unangegriffen. Diese Verbb. sind zum Teil in Alkali l., zum Teil unl. — Ersatz in der Hydroxylgruppe. Vers., die (OH)-Gruppe mit Phenylisocyanat, Dimethylsulfat oder Methyljodid nachzuweisen, waren ohne Erfolg. Beim Oximieren des Phenylhydrazons des Acetonaphthols werden die Oxime des Acetonaphthols gebildet. — Färbung mit $FeCl_3$. Salicylaldehyd u. 5-Bromsalicylaldehyd geben eine intensive violette Färbung, Acetonaphthol und Bromacetonaphthol eine tiefgrüne. Die Phenylhydrazone dieser Verbindungen geben in alkoh. Lsg. nur eine schwachgelbe Färbung. Die Lsgg. der alkaliuml. Naphthole geben nach $\frac{1}{2}$ Stde. tiefrotbraune Färbungen, schneller beim Erwärmen. Das Phenylhydrazon des Salicylaldehyds gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 426—44. April. [21/1.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. der HARVARD-UNIV.) STEINHORST.

Frederick Belding Power und Arthur Henry Salway, *Die Identifizierung des Ipuranols und einiger verwandten Verbindungen als Phytosterinlucoside*. Das zuerst in *Ipomoea purpurea* (Amer. Journ. Pharm. 80. 264; C. 1908. II. 887) und dann in zahlreichen anderen Pflanzen (vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 904; C. 1908. II. 256) gefundene *Ipuranol* zerfällt in Amylalkohol bei 2-stdg. Kochen mit wss.-alkoh. HCl in ein *Phytosterin* von der Zus. des Sitosterins, $C_{27}H_{46}O$, Blättchen aus A. + Essigester, F. 136°, $[\alpha]_D = -35,2^\circ$ (0,2649 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.), und *d-Glucose*; es ist demnach ein Vertreter einer neuen Körperklasse,

der *Phytosteringlucoside*, die *Phytosteroline* genannt werden. Hieraus folgt ferner für das *Ipuranol* anstatt der bisherigen Formel $C_{33}H_{40}O_4$ die neue Formel $C_{33}H_{56}O_8$, für das *Acetylderivat* die neue Formel $C_{33}H_{52}O_6(C_2H_3O)_4$ und für das *Benzoylderivat* $C_{33}H_{52}O_6(CO \cdot C_6H_5)_4$. Analog erhält man aus *Citrullol* (Journ. Chem. Soc. London 97. 102; C. 1910. I. 1153) ein *Phytosterin*, Nadeln aus A. + Essigester, F. 145 bis 149°, aus *Bryonol* (Journ. Chem. Soc. London 99. 943; C. 1911. II. 220) ein *Phytosterin*, Blättchen aus A. + Essigester, F. ca. 90—100°, oder Nadeln aus A., F. 105°, nach dem Sintern bei 90°, und aus *Cluytanol* (S. 1289) ein *Phytosterin*, Blättchen, F. 136°. Hierzu ist noch zu bemerken, daß neben diesen Alkoholen stets auch *Phytosterine* mit wechselnden Eigenschaften in den Pflanzen gefunden wurden. Offenbar gehören *Trifolianol* (Journ. Chem. Soc. London 97. 249; C. 1910. I. 1267), *Calabarol* (Journ. Chem. Soc. London 99. 2155; C. 1912. I. 503), *Ipurganol* (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 7; C. 1909. II. 984), *Gründelol*, *Anonol* (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 743; C. 1912. I. 268) und *Cucurbitol* (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 36; C. 1910. I. 1623) ebenfalls zu den *Phytosterolinen*; ihrer Zus. nach gehören sie entweder zu den *Sitosteringlucosiden*, $C_{33}H_{56}O_8$, oder zu den *Stigmasteringlucosiden*, $C_{36}H_{80}O_8$; letztere bilden die *Acetylderivate* $C_{36}H_{80}O_6(C_2H_3O)_4$ und die *Benzoylderivate* $C_{36}H_{80}O_6(CO \cdot C_6H_5)_4$. (Journ. Chem. Soc. London 103. 399 bis 406. März. London. The WELLCOME Chem. Research Labb.)

FRANZ.

N. Krassowski, *Über das Rhamnoxanthin aus Rhamnus cathartica und das Frangulin aus Rhamnus frangula*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1510; C. 1909. I. 773.) Nach neueren vergleichenden Unterss. des Vf. sind *Rhamnoxanthin* und *Frangulin* identisch miteinander. Besonders gereinigtes *Frangulin* (vgl. das Original) schmilzt bei 239—241° lufttrocken; bei 242—243° nach sorgfältigem Trocknen. Durch geringe Mengen eines beigemengten Körpers vom F. 72° wird der Schmelzpunkt des *Frangulins* beträchtlich erniedrigt; es ist aber sonst in allen Eigenschaften mit dem *Rhamnoxanthin* gleich. Die früheren Beobachtungen, daß *Frangulin* mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisiert, sind zu berichtigen: es krystallisiert ganz wie das *Rhamnoxanthin* mit 1 Mol. H_2O : $C_{31}H_{40}O_9 \cdot H_2O$; die gefundenen Abweichungen erklären sich durch die Art des Trocknens. — *Acetylfrangulin*, F. 149°, kleine Nadeln aus Eg. — Beim Kochen mit 12%ig. Salzsäure zerfällt *Frangulin* ebenfalls in *Rhamnose* und *Emodin*: $C_{31}H_{40}O_9 + H_2O = C_{16}H_{10}O_6 + C_6H_{12}O_6$. — Vf. schlägt vor, für das früher beschriebene *Rhamnoxanthin* den alten Namen *Frangulin* zu geben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 188—93. 20/3. 1913. [22/12. 1912.] Charkow. Pharm. Lab. der Univ.)

FRÖHLICH.

N. Demjanow, *Neue Daten über das Oxyd des Pentamethylenglykols*. Aus reinem *Pentamethylenbromid*, Kp_{750} 218—220°, wurde nach bekanntem Verf. das *Oxyd des Pentamethylenglykols*, $C_5H_{10}O$ (I.), hergestellt; Kp_{743} 86,5—87,5° (früher wurde gefunden 81—82°); $D_{18,5}^{20}$ 0,8830, D_{20}^0 0,9000, $n_D^{18,5} = 1,4195$; bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,4) entsteht hauptsächlich *Bernsteinsäure*, F. 184°. Die Eigenschaften des Oxyds decken sich völlig mit dem von HARRIES erhaltenen β -*Methyltetrahydrofuran* (II.), so daß die Möglichkeit vorliegt, daß das *Pentamethylenglykoloxyd* (I.) durch *Isomerisation* in das *Furanderivat* übergeht oder umgekehrt. Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 169—73. 20/3. Moskau. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Inst.)

FRÖHLICH.

Bernardo Oddo, *Über die basischen Eigenschaften der Indole und ihrer Polymeren*. IV. Mitteilung. *Über die Indolgruppe*. (III. Mitteilung s. Gazz. chim.

ital. 42. I. 361; C. 1912. II. 193[†] vgl. auch Gazz. chim. ital. 41. I. 221; C. 1911. I. 1852.) Vf. hat Verss. angestellt über das Verhalten des Indols, Methylketols und Skatols gegenüber von HCl. Wird ein trockener HCl-Strom durch eine absol. äth. Lsg. des Indols geleitet, so erhält man das Chlorhydrat des Diindols, $(C_8H_7N)_2HCl$, welches gleichzeitig mit Vf. von K. KELLER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 726) auf ähnlichem Wege dargestellt worden ist. Derselbe Körper entsteht auch, wenn die Base mit verd. wss. HCl (5%) längere Zeit in Berührung bleibt, oder sofort mit rauchender HCl. Das Indol geht nicht in Lsg., sondern wandelt sich allmählich in ein krümeliges Pulver um. Wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in Bzl., Lg., Ä. und PAe. Zers. sich teilweise beim Unkrystallisieren selbst in absol. A. Man befreit von unangegriffenem Indol durch längeres Kochen in absol. Ä. Man erhält so ein mkr. Pulver, F. 180°, zu einer gelben Fl. Schwemmt man das Salz in W. auf, erwärmt auf 50° und fügt zur besseren Lsg. des Prod. A. hinzu, so kann man die HCl quantitativ abspalten, und man erhält neben geringen Mengen Indol, die man mit Wasserdampf abtreibt, ein Prod. mit höherem F. als Indol (wahrscheinlich Diindol?). — Auf analoge Weise erhält man das Chlorhydrat des α -Methylindols (Methylketols), $C_8H_7(CH_3)NH \cdot HCl$, als ein zähes, nicht krystallisierendes Öl, nur ist dieses im Gegensatz zu dem vorhergehenden in absol. Ä. l. Wird von W. leicht hydrolysiert.

Ferner hat Vf. auf die äquimolekularen Mengen von Indol, Methylketol und Skatol gleiche Volumina HCl von verschiedenen Konzentrationen (5%, 10%, 20%, ig und rauchende S.) einwirken lassen und die filtrierten Lsgg. mit einigen Alkaloidreagenzien gefällt. Von den Resultaten (s. Original) ist hervorzuheben, daß das Indol als HCl-Salz des Diindols in Lsg. geht, während die beiden anderen unverändert wieder gewonnen wurden. Das Chlorhydrat des Diindols ist nicht vollkommen unl. in W. In verd. HCl sind alle drei merklich l. Einen weiteren Beweis der wenn auch schwachen basischen Natur der Indole hat Vf. aus kryoskopischen Bestst. (vgl. PATERNO, PERATONER, Gazz. chim. ital. 21. I. 119) der Indole in verd. HCl gewonnen. Für das Indol wurde bei größeren Konzentrationen eine abnorm große Gefrierpunkterhöhung festgestellt, wobei der Bodenkörper sich in das krümelige Diindolchlorhydrat verwandelt hatte. Methylketol wies gegenüber von Skatol einen etwas erhöhten E. auf, die Werte erreichten bald ein Maximum, das auch bei höheren Konzentrationen, wobei freilich der Überschuß ungel. blieb, sich nicht mehr änderte. (Gazz. chim. ital. 43. I. 385—94. 13/4. [14/3.] Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Arthur Henry Salway, Untersuchungen über die Konstitution des Physostigmins. Teil II. Die Synthese des 3-Dimethylaminoacetyl-2-methylindols und des 2- α -Dimethylamino- γ -oxypropylindols. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 101. 978; C. 1912. II. 1033.) Wenn das Eserolin, das wichtigste Abbauprod. des Physostigmins, ein Indolderivat ist, da es bei der Zinkstaubdest. 2-Methylindol liefert, so käme von der Formel $C_{13}H_{18}ON_2$ die Gruppe C_6H_5N auf den Methylindolkomplex, während der Rest C_6H_5ON in $C_3H_5(OH)(NCH_3)$ aufzulösen wäre. Je nachdem letzterer eine aliphatische Seitenkette des Indolkernes ist oder selbst einen Ring bildet, kämen für das Eserolin die beiden als Typen anzusehenden Formeln I. u. II. in Frage. Zur Vorbereitung der Aufklärung der Eserolinkonstitution sollen nun Verb. der beiden Typen synthetisiert werden. Zunächst werden die zum Typus I. gehörigen beiden Verb., 3-Dimethylaminoacetyl-2-methylindol (III.) und 2- α -Dimethylamino- γ -oxypropylindol (IV.), beschrieben, die jedoch in ihren Eigenschaften so sehr vom Eserolin abweichen, daß der Typus I. wohl aus der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden kann.

Experimentelles. 3-Chloracetyl-2-methylindol, $C_{11}H_{10}ONCl$, aus 2-Methyl-

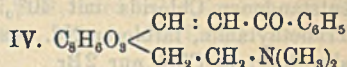
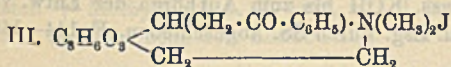
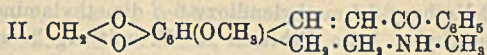
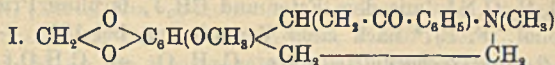
in *Cinchotoxin* bei der katalytischen Einw. von Essigsäure in großem Überschuß ist für zwei Konzentrationen an Essigsäure bestimmt. Das Reaktionsverhältnis ist monomolekular in bezug auf das Alkaloid, und die Katalyse ist monomolekular in bezug auf die nicht dissoziierte Essigsäure. Das Acetation hat wenig oder gar keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen ist der retardierende Einfluß derselben ein äußerst kleiner. Das Reaktionsverhältnis für jede Stärke des Katalysators ist $-d(c)/dt = K(c)$, wo c die Konzentration des Alkaloids zur Zeit t ist und K das spezifische Reaktionsverhältnis ausdrückt. K hängt von der Konzentration an freier Essigsäure und an Wasserstoffionen in der Lsg. ab. Durch Integration dieser Gleichung erhält man den Wert für das spezifische Reaktionsverhältnis: (I.) $K_1 = 1/t \log c_0/c_1$, wo t die Zeit ist und c_0 die Konzentration des Alkaloids zu Beginn des Experimentes und c_1 die Konzentration nach der Zeit t . \log ist der Logarithmus auf der Basis 10. Wird die Berechnung von K anstatt zur Zeit des Reaktionsbeginnes zu zwei verschiedenen Zeitintervallen ausgeführt, so ist: (II.) $K_2 = 1/t_2 - t_1 \log c_1/c_2$. In der Formel ist c_1 die Konzentration nach der Zeit t_1 und c_2 die nach der Zeit t_2 . Die Rotationsstärke der Lsgg. von Cinchonin- und Cinchotoxinsalzen ist eine Funktion ihrer Zuss., daher kann dieselbe in den Formeln des Reaktionsverhältnisses direkt verwendet werden. Ersetzt man die Konzentrationen durch die Ablesungen am Polarisationsapp., so wird Gleichung (I.): $K_1 = 1/t \log \alpha_0 - \alpha_\infty / \alpha_1 - \alpha_\infty$ und Gleichung (II.): $K_2 = 1/t_2 - t_1 \log \alpha_1 - \alpha_\infty / \alpha_2 - \alpha_\infty$. α_0 ist die Ablesung für 0,10-molare Cinchonindiacetatslg., α_1 und α_2 die Ablesungen für die Lsg. nach der Zeit t_1 und t_2 , α_∞ ist die Ablesung für 0,10-molare Cinchotoxinlsgg.

Wenn die Katalyse monomolekular in bezug auf den Katalysator ist, ist das spezifische Reaktionsverhältnis direkt proportional der Konzentration des Katalysators, vorausgesetzt, daß die Rk. nicht in einem merklichen Verhältnis vor sich geht, wenn der Katalysator fehlt. Geht die Rk. dagegen beim Fehlen des Katalysators vor sich, ist das spezifische Reaktionsverhältnis nicht direkt proportional der Konzentration des Katalysators, sondern eine lineare Funktion desselben, vorausgesetzt, daß die anderen Bedingungen der Lsg., wie die Konzentration der Wasserstoffionen, unverändert sind. In bezug auf die Einzelheiten der Ausführung muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 418—26. April. [17/2.] Berkeley, Calif. Chem. Lab. of the Univ. of California.)

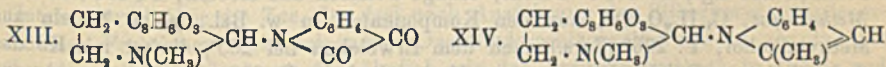
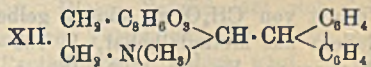
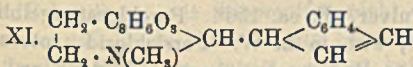
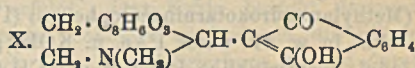
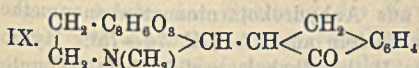
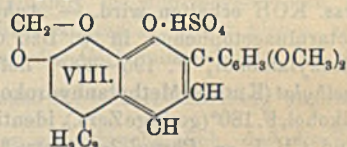
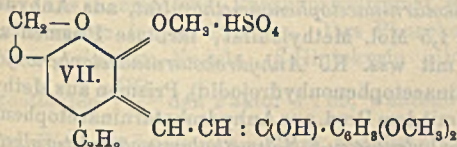
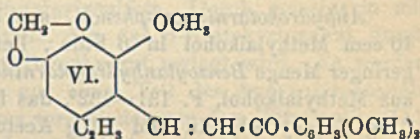
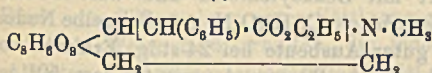
STEINHORST.

Edward Hope und Robert Robinson, *Synthetische Versuche in der Gruppe der Isochinolinalkaloide*. Teil III. *Die Konstitution des Anhydrokotarninacetophenons usw. und ein Bericht über einige neuen Kondensationsprodukte des Kotarnins*. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 99. 2114; C. 1912. I. 263.) Die Unters. der Rk. zwischen Anhydrokotarninacetophenon und Methyljodid bestätigte im wesentlichen die Resultate von KROPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2744; C. 1904. II. 545), deren Deutung aber wohl so gegeben werden muß, daß Anhydrokotarninacetophenon ein Tetrahydroisochinolin (I.) ist, das mit Benzoylchlorid und Methyljodid in der tautomeren Form (II.) reagieren kann. In der Kälte bleibt der Ring bei der Rk. mit CH_3J erhalten, so daß das Jodmethylat III. entsteht, das KROPF für das Hydrojodid des Methylanhydrokotarninacetophenons (IV.) gehalten hat, das aber ganz andere Eigenschaften hat. Der Übergang von III. in Methylanhydrokotarninacetophenon (IV.) bei Einw. von Alkali ist eine normale Aufspaltung quartärer Ammoniumderivate des Tetrahydroisochinolins. Beim Anhydrokotarninphenyllessigsäureäthylester (V.) ist die cyclische Struktur so beständig, daß weder ein Benzoyl- noch ein Nitrosoderivat dargestellt werden konnten. Einige weitere Kondensationsprodd. des *Kotarnins* mit 1-Hydrindon, 1,3-Diketohydrinden, Inden, Fluoren, Isatin und α -Methylindol wurden dargestellt, deren Konstitution aus der

Stellung der aktiven H in den zweiten Komponenten folgt; Diphenylamin und Carbazol kondensieren sich nicht mit Kotarnin, obwohl sie aktive, mit GRIGNARDSchen Verbb. reagierende H enthalten.



V.



Experimentelles. *Benzoylanhydrokotarninphenylessigsäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 13 g Benzoylkotarnin, 16 g Natriumphenylacetat und 26 g Acetanhydrid bei 130–135° in 3 Tagen, farblose Tafeln aus A., F. 205–206°; läßt sich nicht hydrolysieren; die doppelte Bindung scheint sterisch geschützt zu sein, da KMnO_4 nicht entfärbt wird und Br nicht leicht aufgenommen wird. — *Anhydrokotarninphenylacetonitril*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$, aus 10 g Kotarnin und 5 g Phenylacetonitril in 20 ccm Methylalkohol in $\frac{1}{2}$ Stde., farblose Prismen aus Essigester, beginnt bei 135° sich zu zers. und schm. bei 153–155° zu einer roten Fl., wl. in A.; zerfällt in h. Eg. in die Komponenten. — *Methylanhydrokotarninphenylacetonitril*, aus dem krystallinischen Methosulfat des Anhydrokotarninphenylacetonitrils u. wss. NaOH, farbloses Öl. — Pikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 169–170°. — *Anhydrokotarninphenylessigsäureäthylester* (V.), aus molekularen Mengen Kotarnin und Phenylessigsäureäthylester in k. A., liefert zwei verschiedene Pikrate; aus Methylalkohol krystallisieren zuerst hexagonale Tafeln, F. 124–126°, und dann Stäbchen, F. 138–142°. — *Anhydrokotarninphenylessigsäureäthylesterjodmethylat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2\text{J}$, aus dem Ester und CH_3J beim Erhitzen in 15 Minuten, gelbliche Prismen, F. 173–174°, liefert bei Einw. von wss. Pikrinsäure zwei Pikrate, Tafeln aus Methylalkohol, F. 119–120°, und Tafeln mit Krystallmethylalkohol, F. 110–114° u. F. 162–163° nach dem Wiedererstarren. Durch Erhitzen des Jodmethylats in W. mit AgCl wird das Chlorid erhalten, das mit NaOH 2-Methoxy-3,4-methylenedioxy-6-β-dimethylaminoäthyl-α-

phenylzimtsäureäthylester, $C_{23}H_{27}O_5N = C_8H_9O_3[\cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$, zähes Öl, liefert; $(C_{23}H_{27}O_5N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, fast farbloser Nd., F. 208—209°; Pikrat, $C_{23}H_{27}O_5N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 195—196°. *Jodmethylat*, $C_{24}H_{30}O_5NJ$, aus dem Ester und CH_3J , farblose Prismen mit $1CH_2O$ aus Methylalkohol, F. 197° nach einer Veränderung bei 183°. — *2-Methoxy-3,4-methylenedioxy-6-vinyl- α -phenylzimtsäure*, $C_{16}H_{16}O_6 = C_6H_5O_3(\cdot CH : CH_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus 2-Methoxy-3,4-methylenedioxy-6- β -dimethylaminoäthyl- α -phenylzimtsäureäthylesterjodmethylat beim Erhitzen in W. mit AgCl und Kochen des entstandenen Chlorids mit 40%ig., wss. KOH bis zum Aufhören der Entw. von Trimethylamin, farbloser Nd. aus alkal. Lsg. durch SS. abgeschieden, F. 144—146°, absorbiert in Chlf. nur 2Br.

Anhydrokotarninacetophenon, aus 31,6 g Kotarnin und 16 g Acetophenon in 40 ccm Methylalkohol in 6 Stdn., liefert mit Benzoylchlorid und wss. KOH in geringer Menge *Benzoylanhydrokotarninacetophenon*, $C_{27}H_{25}O_6N$, grünlichgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 131—132°, das in guter Ausbeute bei 24-stdg. Erhitzen von 2,5 g Benzoylkotarnin und 1,1 g Acetophenon in 20 ccm A. mit 0,3 ccm 50%ig., wss. KOH erhalten wird. — *Anhydrokotarninacetophenonmethosulfat*, aus Anhydrokotarninacetophenon in w. Bzl. und 1,5 Mol. Methylsulfat, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 195—200°, liefert mit wss. KJ *Anhydrokotarninacetophenonjodmethylat* (KROFFS Methylanhydrokotarninacetophenonhydrojodid), Prismen aus Methylalkohol, F. 180° (geringe Zers.), identisch mit dem Prod. aus Anhydrokotarninacetophenon und CH_3J , — *Phenyl-2-methoxy-3,4-methylenedioxy-6- β -dimethylaminoäthylstyrylketon* (Methylanhydrokotarninacetophenon) (IV.), aus Anhydrokotarninacetophenonmethosulfat in w. W. unter PAe. u. KOH, gelbe Nadeln aus PAe., F. 74—75°. Hydrojodid, rechtwinklige Prismen mit CH_2O aus Methylalkohol, zerfällt bei 100° unter Verlust von CH_2O zu einem gelben Pulver, F. ca. 156°. Perchlorat, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 133—135°, swl. in h. W. Ferriehlorid, rotbraune Prismen aus Eg., F. 176°. Pikrat, orange Prismen aus Aceton, F. 196°, swl. — *Methosulfat*, $C_{23}H_{29}O_6NS$, aus den Komponenten in w. Bzl., gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 236° (Zers.) nach dem Erweichen bei 205°, liefert mit KJ das *Jodmethylat*, gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 238—239°, das auch aus Methylanhydrokotarninacetophenon und CH_3J entsteht. — *Phenyl-2-methoxy-3,4-methylenedioxy-6-vinylstyrylketon* (Kotarnonidenacetophenon), $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5O_3(\cdot CH : CH_2) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Phenyl-2-methoxy-3,4-methylenedioxy-6- β -dimethylaminoäthylstyrylketonchormethylat bei 24-stdg. Stehen mit n. NaOH oder aus 3 g Kotarnon und 3 g Acetophenon in 30 ccm Methylalkohol beim Erhitzen mit 6 ccm 30%ig., wss. KOH in 10 Min., gelbliche Prismen aus A., F. 103°. — *Kotarnonidenresacetophenondimethyläther* (VI.), aus Kotarnon und Resacetophenondimethyläther in A. in Ggw. von KOH, gelbe Prismen aus A., F. 117°; die rote Lsg. in H_2SO_4 (VII.) wird schnell orange unter B. eines Pyrryliumsulfats (VIII.).

Anhydrokotarnin-1-hydrindon, $C_{31}H_{31}O_4N$ (IX.), aus 10 g Kotarnin und 6 g 1-Hydrindon in 20 ccm Methylalkohol beim Stehen in 1 Woche, farblose Prismen aus Essigester, F. 126°, wl.; die Salze sind in W. beständig; beim Kochen mit Eg. wird 1-Hydrindon abgespalten. — *Anhydrokotarnin-1,3-diketohydrinden*, $C_{31}H_{19}O_8N$ (X.), aus 1,9 g 1,3-Diketohydrinden beim Verreiben mit einer Lsg. von 3,8 g Kotarnin in 20 ccm Methylalkohol, kanariengelbe, mkr. Nadeln, F. 188° (lebhaft Zers.), wl.; l. in k., verd. KOH und h., wss. Na_2CO_3 mit oranger Farbe; wird beim Kochen mit verd. Eg. und Natriumacetat zers. — *Anhydrokotarninininden*, $C_{31}H_{21}O_5N$ (XI.), aus 7 g Inden und 14 g Kotarnin in 30 ccm Methylalkohol in 3 Tagen, Nadeln aus Methylalkohol, F. 136°, ll. in vielen organ. Fl., wl. in k. Methylalkohol; Pikrat, $C_{31}H_{21}O_5N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 170° (Zers.). — *Anhydrokotarnin-fluoren*, $C_{25}H_{23}O_3N$ (XII.), aus 7 g Fluoren und 10 g Kotarnin in 50 ccm Methyl-

alkohol; man erhitzt dreimal nach je 24 Stdn. zwecks Auflösung des Fluorens, farblose Prismen aus A., F. 143° (geringe Zers.), wl. in neutralen Fl., ll. in verd. HCl. Pikrat, kanariengelbe Prismen aus Aceton, F. 183°. — *Anhydrokotarninisatin*, $C_{20}H_{18}O_5N_2$ (XIII.), aus 7 g Kotarnin u. 4 g Isatin beim Übergießen mit 25 cem Methylalkohol, orangerote Prismen aus Aceton, F. 146° (Zers.), wl. in A., Bzl., Ä., wird durch verd. SS. in die Komponenten zers. — *Anhydrokotarnin- α -methylindol*, $C_{21}H_{22}O_5N_2$ (XIV.), aus 7 g α -Methylindol und 12 g Kotarnin in 25 cem Methylalkohol beim Stehen in 12 Stdn., harte M. von mkr. Prismen aus Methyläthylketon + Methylalkohol, F. 182°, wl., l. in verd. HCl, wird beim Kochen mit SS. zers. (Journ. Chem. Soc. London 103. 361—77. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

M. Siegfried, *Zur Kenntnis des β -Glutokyrinsulfats*. Durch gemeinsam mit Todorowic angestellte Verss., wurde ermittelt, daß das β -Glutokyrinsulfat durch Einw. von Silbersalzen unter Sättigung mit Barythydrat zerlegt wird. Es werden auf diese Weise Ndd. erhalten, die jedoch nur einen Teil des Ausgangsmaterials enthalten. Das Niederschlagssulfat (I.) ist ganz verschieden von dem Filtratsulfat (II.). Das aus I. erhaltene Phosphorwolframat krystallisiert in wohlausgebildeten abgestumpften langen Prismen. Das Phosphorwolframat aus II. bildet kleine, sehr dünne, einzelne Nadeln; β -Glutokyrin gibt bei der Carbaminoreaktion für den Quotienten $\frac{CO_2}{N}$ den Faktor 1 : 30, während es nach der Silberbehandlung ungefähr den Wert 1 : 5,5 liefert. Diese Resultate machen es wahrscheinlich, daß die Zerlegung durch eine Spaltung des Kyrins erfolgt. Das Kyrin besteht demnach nicht aus einem Gemenge von Verbindungen, sondern wird durch die Silberbarytmethode in einfachere Komplexe zerlegt. Der formoltitrierbare N wird durch die Behandlung mit Silbersulfat nicht erhöht. Dieser Befund läßt sich dahin deuten, daß Kyrin entweder ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, oder aber, daß eine Spaltung eintritt, wobei keine Peptidbindung gelöst wird. — Die Untersuchung über die Zus. der drei nach Ausführung der Silberbarytmethode erhaltenen Fraktionen ergab folgendes: Das Niederschlagssulfat sowohl wie das aus ihm dargestellte *Pikrolonat*, das, ähnlich wie das Argininpikrolonat, in kugel- und beerenförmigen Krystallen erhalten wird und den Zersetzungspunkt 242° hat, geben bei der totalen Hydrolyse *Arginin* und *Lysin*; in dem Pikrolonat liegt vielleicht eine Verb. vor, die bei der totalen Hydrolyse in 2 Mol. Arginin und 1 Mol. Lysin zerfällt (Diarginyllysyl?). *Glutaminsäure* ist nur in Spuren oder nicht vorhanden. Im Filtratsulfat wurde fast nur Arginin als der durch Phosphorwolframsäure fällbare Teil der Zersetzungsprodd. erhalten. Auch in dem in der alkoh. Mutterlauge verbliebenen Teil des Filtratsulfates findet sich Arginin; das Lysin scheint hier jedoch vorzuherrschen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 288—99. 15/4. [10/3.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Lucius L. van Slyke und Alfred W. Bosworth, *Darstellung von aschefreiem Casein und Paracasein*. Man löst das rohe Prod. in verd. NH_3 , filtriert durch Watte, fällt mit verd. Essigsäure wieder aus, filtriert den Nd. ab, löst ihn wiederum in verd. NH_3 , fällt nochmals mit Essigsäure, wiederholt dies Verf. noch 3—4 mal, versetzt mit starker NH_3 -Lsg. und gesättigter NH_4 -Oxalatlg., läßt 12 Stdn. stehen, zentrifugiert, filtriert, fällt mit verd. HCl aus, wäscht den Nd. mit W., verreibt mit 95%ig. A., absol. A. und schließlich mit Ä., saugt ab und trocknet über H_2SO_4 im Vakuum. (Journ. of Biol. Chem. 14. 203—6. April. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Alfred W. Bosworth und Lucius L. van Slyke, *Darstellung und Zusammensetzung von basischem Calciumcaseinat und -paracaseinat*. Durch Behandlung von

aschefreiem Casein und Paracasein mit CaCO_3 , sowie durch Auflösen von Casein und Paracasein in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Neutralisieren mit HCl unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, wurden basisches Ca-Caseinat u. -paracaseinat dargestellt. Bei erstgenanntem Verf. wurde die durch das Protein verdrängte CO_2 -Menge bestimmt und die resultierende Verb. auf ihren Ca-Gehalt analysiert; bei dem zweiten Verf. wurde die resultierende Verb. isoliert, gereinigt und ihr Ca-Gehalt ermittelt. Die Bestst. lehren, daß die Verb. ca. 2,5% CaO oder 1,8% Ca enthält, und daß 1 g Casein oder Paracasein sich mit 0,0009 g-Äquivalent Ca verbindet. (Journ. of Biol. Chem. 14. 207—9. April. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Lucius L. van Slyke und Alfred W. Bosworth, *Darstellung und Zusammensetzung ungesättigter oder saurer Caseinate und Paracaseinate*. Durch Auflösen von Casein u. Paracasein in $\frac{1}{50}$ -n. NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, vorsichtiges Zusetzen von $\frac{1}{50}$ -n. HCl bis zur Entstehung eines Nd., Dialysieren u. Fällen mit A. wurden saure Caseinate und Paracaseinate von NH_4 , Na , K , Ca , Sr und Ba dargestellt. Es zeigte sich, daß 1 g Casein lösl. Verb. mit 0,00011 bis 0,000115 g-Äquivalenten NH_4OH , NaOH oder KOH eingeht, bzw. daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4OH , NaOH oder KOH sich mit 0,87—0,91 g Casein verbindet. Die entspr. Paracaseinate enthalten die doppelte Menge des basischen Elements. Mit Ca , Sr und Ba bilden Casein und Paracasein zwei Reihen von Verb. In den zweibasischen Caseinaten, welche löslich sind, ist 1 g Casein mit 0,000225 g-Äquivalenten $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verbunden; diese Verb. werden durch l. Ca-, Sr- und Ba-Salze leicht ausgefällt. In den einbasischen Caseinaten, welche unl. sind, ist 1 g Casein mit 0,0001125 g-Äquivalenten $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verbunden. In den Paracaseinaten, die im übrigen die gleichen Eigenschaften besitzen, ist die doppelte Menge Base enthalten; 1 g Paracasein verbindet sich mit 0,00045 g-Äquivalenten $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu zweibasischen, und mit 0,000225 g-Äquivalenten zu einbasischen Verb. Die einbasischen Caseinate und Paracaseinate des Ca , Sr und Ba sind unl. in W., aber l. in w. 5%ig. NaCl , NH_4Cl - oder KCl -Lsg.; die Löslichkeit beruht auf doppelter Umsetzung. (Journ. of Biol. Chem. 14. 211—25. April. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Lucius L. van Slyke und Alfred W. Bosworth, *Die Valenz der Moleküle und das Molekulargewicht des Caseins und Paracaseins*. Aus den vorstehend referierten Arbeiten kann man schließen, daß das Mol.-Gew. des Caseins 8888, das des Paracaseins 4444 beträgt. Die Valenz des Proteinmoleküls in basischen Caseinaten ist 8, in basischen Paracaseinaten 4. (Journ. of Biol. Chem. 14. 227—30. April. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Lucius L. van Slyke und Alfred W. Bosworth, *Zusammensetzung und Eigenschaften der salzlöslichen Verbindung im Käse*. 1 kg feingeriebener Cheddarkäse wurde bei 55° bis zur Entfernung aller löslicher Verb. mit H_2O extrahiert u. der Rückstand wiederholt mit w. 5%ig. NaCl -Lsg. behandelt. Durch Zusatz von verd. Essigsäure zu dieser Lsg. wurde Paracasein erhalten, und die in verd. NaCl -Lsg. l. Substanz erwies sich als *Mono-Ca-Paracaseinat*, in welchem 1 g Paracasein mit 0,000225 Äquivalenten Ca verbunden ist. Die Verb. entsteht im Käse aus Ca-Paracaseinat dadurch, daß das Ca des letzteren partiell von Milchsäure fortgenommen und an diese gebunden wird; die Milchsäure ihrerseits entsteht bei der Käsebereitung als Prod. der Einw. der Milchsäurebakterien auf den Milchzucker. (Journ. of Biol. Chem. 14. 231—36. April. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Über die Geschwindigkeit der Extraktion eines Eiweißkörpers (des Salmins) aus getrocknetem Gewebe mittels eines wässrigen Lösungsmittels.* Getrocknetes Sperma von *Oncorhynchus tshawytscha* wurde mit HCl extrahiert; in bestimmten Intervallen wurde die Extraktionsflüssigkeit mittels der refraktometrischen Methode auf ihren Gehalt an Salmin untersucht. Die Bestst. lehren, daß die Geschwindigkeit der Extraktion des Salmins aus getrockneten Spermatozoen mittels verd. S. durch die Formel $x = Kt^m$ ausgedrückt werden kann; dabei bedeutet x die Menge des extrahierten Salmins, t die Extraktionszeit, und K u. m sind Konstanten. — Die Geschwindigkeit der Extraktion des Salmins aus getrockneten Spermatozoen durch verd. S. wird durch capillare Kräfte bestimmt. Die begleitenden chemischen Prozesse (Zers. von Verb. des Salmins innerhalb des Gewebes, B. von Salminchlorhydrat usw.) vollziehen sich verhältnismäßig sehr rasch u. beeinflussen die Extraktionsgeschwindigkeit nicht. (Journ. of Biol. Chem. 14. 237—40. April. Univ. of California.) HENLE.

P. A. Levene und C. J. West, *Über Cerebronsäure. II. Mitteilung.* (Forts. von LEVENE und JACOBS, Journ. of Biol. Chem. 12. 381; C. 1912. II. 1671.) Die folgenden Derivate der *i-Cerebronsäure* wurden dargestellt: Na-Salz, $\text{NaC}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_3$; 100 ccm CH_3OH lösen bei 0° 0,45 g, bei Siedetemp. 1,5 g; 100 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lösen bei 0° 0,16 g, bei Siedetemp. 2,06 g. — Li-Salz, $\text{LiC}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$; 100 ccm CH_3OH lösen bei 0° 0,235 g, bei Siedetemp. 3,46 g; 100 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lösen bei 0° 0,39 g, bei Siedetemp. 1,42 g. — Äthylester, $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_3$, Krystalle aus Aceton oder Essigester, F. 52° , ll. in Essigester. — Acetat des Äthylesters, $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}_4$ (durch Erhitzen des Äthylesters mit Essigsäureanhydrid), farblose Krystalle aus PAe., F. $55-57^\circ$, E. 53 bis 55° . — Methylester, $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_3$, farblose Krystalle aus Aceton, F. $59-60^\circ$, E. 57 bis 58° . — Acetylcerebronsäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4$ (durch Erhitzen von Cerebronsäure mit Essigsäureanhydrid), Krystalle aus PAe., F. 56° , E. $53-54^\circ$, ll. in organischen Lösungsmitteln.

Die durch Oxydation der Cerebronsäure mit KMnO_4 in alkal. Lsg. zu gewinnende Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (Lignoerinsäure?) liefert ein Na-Salz von der Zus. $\text{NaC}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2$ (100 ccm CH_3OH lösen bei 0° 0,243 g, bei Siedetemp. 2,186 g; 100 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lösen bei 0° 0,08 g, bei Siedetemp. 1,87 g) und ein Li-Salz von der Zus. $\text{LiC}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2$. Letzteres erweicht bei 172° u. schm. bei $173-178^\circ$; 100 ccm CH_3OH lösen bei 0° 0,095 g, bei Siedetemp. 0,21 g; 100 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lösen bei 0° 0,06 g, bei Siedetemp. 0,244 g. — Die Reduktion der Cerebronsäure mit P und HJ ergibt *n-Pentakosan*, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}$, Krystalle aus Aceton, F. $53-54^\circ$; die Reduktion der S. $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ mit P und HJ ergibt neben anderen Prodd. *n-Tetrakosan*, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, Krystalle aus A., F. $51-52^\circ$. (Journ. of Biol. Chem. 14. 257—65. April. New York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) HENLE.

Physiologische Chemie.

E. C. Teodoresco, *Einwirkung höherer Temperaturen auf die getrockneten Nucleasen pflanzlichen Ursprungs.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 554; C. 1912. II. 1736.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten hat Vf. festgestellt, daß die getrockneten Enzyme der untersuchten Cryptogamen ihre Wirksamkeit gegenüber Natriumnucleat erst nach 30 Min. langem Erhitzen auf ziemlich hohe Temp. vollständig einbüßen. So wird die Nuclease von *Evernia prunastri* erst oberhalb 145° , diejenige von *Lycoperdon gemmatum* erst zwischen 141 und 156° , diejenige der Bierhefe erst oberhalb 153° und diejenige von *Sticta pulmonacea* erst

oberhalb 162° völlig unwirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1081—84. [7/4.*].) DÜSTERBEHN.

H. D. Gibbs u. F. Agcaoli, *Citrusfrüchte von den Philippinen: Die Handelsaussichten und eine chemische Studie der wichtigsten Varietäten*. WESTER u. BARRET (Phil. Agric. Rev. (1912) 5. 365) haben die *Citrusarten* der Philippineneinseln klassifiziert. Pomeranzen (*Naranjita*) *Citrus nobilis* Lour. Die Pomeranzen von Mandarinentypus enthalten ca. 52 cem Saft, dessen Dichte 1,0388—1,0470 beträgt. An festen Stoffen waren 9,12—11,8% vorhanden; Gehalt an Rohrzucker 4,18—7,11%, an reduzierenden Zuckern 2—4,58%, an Citronensäure 0,35—1,21%. Das Fruchtmark enthält ca. 0,5% Citronensäure neben 4,61% Rohrzucker und 1,94% reduzierender Zucker. Die Analyse der Asche des Fruchtmarks ergab 2,93% NaCl, 2,52% SO₄ und 85,75% K₂CO₃. Analoge Zahlen ergaben die Varietäten der californischen Orangen. Durch Gärung des Saftes mit Hefe für den Zeitraum von 72 Std. wird ein 5,58%ig. A. erhalten. Durch Rektifikation wird ein Branntwein von 48,4 (40,9) Volumprozenten hergestellt. Höhere Alkohole sind ziemlich viel vorhanden. Das Pomeranzenöl (mitbearbeitet von M. V. Rosario) ist aus den Schalen durch Petrolätherextraktion gewonnen. Die Eigenschaften sind äußerst schwankend. $D_{15}^{25} = 0,8416$ (0,8620, 0,8481), $\alpha_D^{30} = +58^\circ 90'$ ($+83^\circ 39'$, $+78^\circ 97'$), $n_D^{30} = 1,456$ (1,470, 1,468), E.Z. 13 (7, 10). Die Trester der Pomeranzenfrüchte dienen wegen des hohen Fasergehaltes zur Papierherstellung.

Cajel (*Dalandan*) (mitbearbeitet von E. R. Douy) ist eine saure Pomeranze, eine Varietät von *Citrus aurantium* L. Diese Varietät ist völlig wertlos. — *Citrone* (*Dayap*) *Citrus lima* Lunan. Das Fruchtmark enthält 12,37% feste Bestandteile, Rohrzucker 0,0%, reduzierende Zucker 0,5%, Protein 0,94%, Asche 0,66%, Citronensäure 4,24%. Die Asche besteht zu 1,34% aus NaCl, zu 3,47% aus Sulfaten als H₂SO₄ ber., u. zu 65,69% aus K₂CO₃. Der Saft enthält 7,77% Citronensäure. Der Gehalt wird durch Lagern nicht wesentlich beeinträchtigt. — Zum Schluß sind noch zwei Früchte *Calamansi* und *Calamondin*, Abarten des *Citrus mitis* Blanco, beschrieben, die aber von geringem Wert sind. (The Philipp. Journ. of Science 7. A. 403—14. (Dezember 1912.) Manila, P. J. Lab. of org. Chem. Bureau of Science.) STEINHORST.

G. Powarnin und A. Barabanow, *Untersuchung der Weidenrinde*. I. Mitteilung. Klassifikation der Weidenrinden auf Grund chemischer Reaktionen. Vf. gibt eine Zusammenstellung von den verschiedenartigsten Rkk. der Extrakte von Weidenrinden, im ganzen von 34 verschiedenen Arten. Es läßt sich bis zu gewissen Grenzen eine Einteilung in Klassen durchführen. Bezüglich der Tabellen und aller speziellen Rkk. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 267—71. 20/3. Bolchow. Unters.-Station an der Instruktor-schule für Ledergewerbe.) FRÖHLICH.

G. Powarnin und Shurawlew, *Untersuchung der Weidenrinde*. 2., vorläufige Mitteilung. *Über die Rinde der Salix alba × viminalis*. Vf. wollten: 1. feststellen, ob 2 Tannide vorkommen, entsprechend den beiden Mutterpflanzen dieser Hybride; 2. eine Methodik der Darstellung und Unters. dieser Tannide ausarbeiten. — Die Details der Abscheidung, der Fraktionierung, einzelner Rkk., der Hydrolyse durch Kochen mit verd. H₂SO₄, der trockenen Dest., der Oxydation und Reduktion usw. lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 45. 271—83. 20/3. Bolchow. Unters.-Station an der Instruktor-schule für Ledergewerbe.) FRÖHLICH.

W. Palladin und Z. Tolstaja, *Über die Sauerstoffabsorption durch die Atmungs-chromogene der Pflanzen.* (Biochem. Ztschr. 49. 381—97. — C. 1913. I. 1439.)

FRÖHLICH.

F. M. Mo Clenahan, *Die Entwicklung von Fett in der schwarzen Walnuß (Juglans nigra).* Teil II. (Teil I Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1093; C. 1909. II. 2018.) Stärke, Zucker, Tannin sind in keinem Entwicklungsstadium im Kern der schwarzen Walnuß vorhanden. Im Kerngewebe dagegen findet sich Tannin. Die Kerngewebe und Kerne sind weiter eingehend untersucht. Die Kerngewebe werden zur Extraktion mehrere Male mit fast sd. A. übergossen und der Rückstand getrocknet. Die das Fett enthaltenden Kerne werden 10—15 Stdn. mit 95%ig. A. im Soxhlet extrahiert und dann ca. 10 Stdn. mit absol. Ä. Die Rückstände werden zunächst im Dampfbade bei 80° und dann im Exsiccator über CaCl₂ getrocknet. Die Rückstände der Kerne sind bedeutend hygroskopischer als die der Kernhülsen. Die verschiedenen beschriebenen Fraktionen sind folgende:

F_1 = h. A.-h. Ä.-Extraktion	Fette und Phosphatide
F_2 = h. A.-h. Ä.-Extraktion	In W. l. Anteile von F_1
F_3 = h. W.-Extraktion	Salze
F_4 = Rückstand	Rohe Pflanzenfasern. Koagulierbare Proteine.

$F_1 F_2$ wird in einem graduierten Zylinder mit einer bestimmten Menge Chlf. und mit konz. HCl in mäßig angesäuertem W. emulsiert. Die zur Emulsion nötige Menge Chlf. hängt von dem Fett-Lipasegehalt ab; ein Überschuß an Chlf. ist zu vermeiden. Nach dem Absitzen werden pipettierte Mengen der wss. Lsg. bei 80° zur Konstante getrocknet. Aus dem gesamten wss. Volumen resultiert der Wert F_2 . $F_1 = F_1 F_2 - F_2$. F_1 und F_2 werden nach NEUMANN verascht zur Best. von P und K. Phosphor von F_1 ist als Lipase-Phosphor berechnet. Der Lipasegehalt von F_1 , von F_2 abgezogen, ergibt den Gehalt an wahren Fett. Der Fettgehalt der Kerne steigt von 7,7% am 24. Juli bis 56,83% am 4. September. Gegen Ende des Reifens ist die Zunahme des Fettgehaltes äußerst minimal. Dieses Ansteigen übertrifft unverhältnismäßig das Ansteigen, resp. die Verminderung irgend eines anderen Bestandteiles. Wie der Fettgehalt steigt, nehmen die in W. l. Anteile der A.-Ä.-Extraktion ab im gleichen Zeitraum von 40,56—3,72%. Der Gehalt an Phosphatiden nimmt in analoger Weise ab, wie auch der K₂O-Gehalt von 4,98—0,180%. Mitte August hört die schnelle Fettbildung im Kern auf, es folgt eine Periode langsamer Zunahme. Die Natur des Fettes ist während der Periode der Entw. nicht immer konstant. Wird das Fett vor Mitte August dauernd der Luft ausgesetzt, so wird es wachsartig, während es nach genanntem Termin an der Luft fl. bleibt. Die Phosphatide, die, solange der Kern noch eine klare Fl. ist, von relativer Wichtigkeit sind, können, wenn der Kern eine Gallerte ist, vernachlässigt werden. Auch der Kaliumgehalt ist nur im Anfangsstadium des Kernwachstums von Wichtigkeit. Ob der Tanningehalt der Kernhülle mit dem Aufbau des Fettes im Kern im Zusammenhang steht, ist weiteren pflanzenphysiologischen Unterss. vorbehalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 485—93. April. [29/1.] Maryville, Tennesee. Maryville Coll.)

STEINHORST.

Vl. Staněk, *Über die Lokalisation von Betain in Pflanzen.* Durch Feststellung der Verteilung des Betains in der Pflanze sollte dessen bisher rätselhafte Leistung im Pflanzenkörper aufzuklären versucht werden. Zur Darst. des Betains diente das frühere, in einigen Einzelheiten aber geänderte Verf. (STANĚK und DOMIN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 297; C. 1910. I. 1032). Es wurden 5—50 g der getrockneten Substanz mit der 10—20 fachen Menge absol. A. extrahiert, die Lsg. mit etwa 5% NaOH alkal. gemacht u. der A. abdestilliert. Der Rückstand wurde

in 100 ccm W. gelöst und die sd. Fl. mit CuCl_2 -Lsg. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. (Phenolphthalein) versetzt. Der Eiweißstoffe u. andere Stoffe enthaltende Nd. wurde mittels BÜCHNERSchem Filter abfiltriert, mit W. nachgewaschen, das Filtrat mit Soda schwach alkal. gemacht und zur Trockne eingedampft, wobei fast sämtliches Cu als Cu_2O ausfiel. Der Rückstand wurde in 50 ccm kaltgesättigter NaCl-Lsg. gelöst, die Lsg. filtriert, mit etwa 5% HCl angesäuert und mit überschüssigem Kaliumtrijodid gefällt. Die Perjodide schieden sich dabei meist kristallinisch ab, manchmal als Öl, das, namentlich beim Abkühlen kristallinisch erstarrte. Sie wurden 3 mal mit je 5 ccm gesättigter, wenn nötig gekühlter NaCl-Lsg. gewaschen, mit molekularem Cu etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade verrieben, mit W. verd. und filtriert; der Nd. wurde 10 mal mit je 5 ccm k. W. gewaschen, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit 10 ccm konz. HCl versetzt und wieder eingedampft. Dieser Rückstand wurde in 25 ccm W. gel. filtriert, das Filtrat (etwa 50 ccm mit Waschwasser) mit Soda neutralisiert und *Cholin* nach Zusatz von 1 g NaHCO_3 mit einer gesättigten Lsg. von Jod in 10%ig. JK-Lsg. gefällt. Nach 6 Stdn. wurde abfiltriert, das Filtrat (50 ccm) mit HCl angesäuert, mit NaCl gesättigt u. mit Kaliumtrijodid gefällt. Das Perjodid wurde nach 1 Stde. abfiltriert, 5 mal mit je 5 ccm gesättigter NaCl-Lsg. u. 2 mal mit je 2,5 ccm k. W. gewaschen, mit molekularem Cu und Cu-Carbonat zersetzt, vom Nd. abfiltriert u. das mit HCl angesäuerte Filtrat zur Trockene verdampft. Das *Betainchlorhydrat* wurde durch Best. seiner Acidität, des N-Gehaltes, und, wenn nötig, durch Überführung in das Chloraurat identifiziert.

Zu den eingangs erwähnten Verss. wurden nur normale, ausgereifte Pflanzen oder deren Organe verwendet, und zwar *Lycium barbarum* (1), Zuckerrübe (2), Weizen (3), *Atriplex canescens* (4) und *Amarantus retroflexus* (5). Es enthielten Betain in % der Trockensubstanz von 1. junge Blätter 3,91, alte Blätter 1,62, Blüte ohne Kelch 1,50, Triebe 1,55, Rinde der Ruten 0,49, Holz 0,12. — Von 2. Knäuel 1,20, reine Samen 0,18, Blattspreite 2,62, Blattstiele 1,38, Wurzel 0,95. — Von 3. in der Blütezeit: Blätter 0,81, Halme 0,30, Ähren 0,28, reife Früchte 0,09. — Von 4. alte Blätter 3,20, junge Blätter 5,40, Triebe 2,12, Rinde 2,82. — Von 5. reine Samen 0,22, Samenhülle 1,32, Blätter 2,16, Stengel 1,08, Wurzel 0,48. Wegen der Einzelheiten der Tabellen u. einiger weiterer Ergebnisse vervollständigter früherer Verss. (l. c.) vergl. Original. Die Ergebnisse zeigen, daß das Betain in Pflanzen sehr ungleichmäßig verteilt ist; auffallend ist die geringe Menge Betains in den von der Hülle befreiten Samen. Auch das Verhältnis zwischen Gesamt-N und Betain-N ist sehr wechselnd; es betrug z. B. bei der Zuckerrübe im reinen Samen 100 : 0,05, in der Blattspreite 100 : 7,7, und in den Blattstielen 100 : 14,4. Im allgemeinen häuft sich das Betain in den Blättern, als den Sitzen der größten physiologischen Tätigkeit, an, u. zwar findet es sich in größeren Mengen in den jungen, als in den alten Blättern. Es ist somit zu folgern, daß dem Betain in der N-Wirtschaft der Pflanze eine wichtige Rolle zukommt, allerdings nicht die eines N-haltigen Reservestoffes. (Vgl. auch Vf. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 577; C. 1912. II. 704 und J. URBAN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 17; C. 1907. II. 1853.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 385—90. Mai. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.)

RÜHLE.

Karl Landsteiner und Emil Prásek, *Über die bindenden und immunisierenden Substanzen der roten Blutkörperchen*. II. Mitteilung. *Über Blutantigene*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 13. 403.) Bei der Einw. von SS. und Basen auf Blutstromata erweist sich wieder die beträchtliche Widerstandsfähigkeit der bindenden Stoffe der roten Blutkörperchen; je nach der Art des angewendeten Agglutinins oder Lysins ist das Ergebnis der Einw. ein verschiedenes. Werden Tiere mit Stromata, die mit HNO_3 behandelt wurden, im-

munisiert, so bilden sich bei konz. S. keine Agglutinine und Lysine, wohl aber entstehen solche Stoffe, wenn auch in geringerer Menge, bei schwächeren Konzentrationen von HNO_3 . Behandlung der Stromata mit Agenzien, die von wesentlichem Einfluß auf das Bindungsvermögen der Proteinsubst. für Farbstoffe sind, nämlich die Einw. von Acetanhydrid oder saurem A., bewirkt auch die Inaktivierung des Vermögens, Agglutinin zu binden, und zwar stört die Einw. von Acetanhydrid die Bindung sowohl von Pflanzenagglutinin (Abrin), als auch von n. Serumagglutinin, die Behandlung mit saurem A. nur die Bindung von Serumagglutinin. Dadurch erscheint auf chemischem Wege eine Differenzierung verschiedener, die Agglutininbindung bedingender Strukturen gegeben. Bei der Behandlung eines auf Pferdeblut wirkenden Immunserums von Kaninchen mit osmierten Blutkörperchen wurde die hämolytische Wrkg. des Immunserums hochgradig reduziert. Nach eigenen Verss. nimmt im Gegensatz dazu der Agglutininwert nur wenig ab. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 363—77. 14/4. [6/2.] Wien. K. K. Wilhelminenspital.)
PROSKAUER.

W. Manchot, *Antwort auf die Arbeit von J. H. Burn: Über die Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffs.* (Vgl. S. 1440.) Polemik. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 306—8. 15/4. [19/3.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

H. E. Reeser, *Über Tetanusbacillen und Tetanustoxin.* Aus dieser Arbeit ist auf das Verf. hinzuweisen, *flüssiges Serum* behufs längerer Aufbewahrung zu trocknen. Man kann entweder aus dem Serum mit Ammoniumsulfat das Gift ausfällen oder das Serum im Vakuum eindampfen, was bei 25° geschehen muß. Die letztere Methode wird im holländ. Reichsseruminstitut befolgt. (Folia microbiologica. Holländ. Beiträge z. gesamt. Mikrobiologie 2. Heft 1. 1—13. April. Rotterdam. Reichsseruminst. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

R. Doerr und B. Pick, *Über den Mechanismus der primären Toxizität der Antisera und die Eigenschaften ihrer Antigene.* Die Organe des Pferdes, Meerschweinchens, des Hundes, der Katze, des Huhnes (und der Schildkröte) enthalten ein in biologischer Beziehung identisches Antigen. Dasselbe kommt in geringer Menge auch im Blutplasma (Serum) der genannten Tierspezies, sowie im Harne vor, fehlt dagegen in den Erythrocyten meist gänzlich. Dieses Antigen existiert auch in den Erythrocyten des Hammels u. der Ziege; in den Organen derselben ist es nicht nachweisbar. Beim Rind, Kaninchen, bei der Ratte, dem Schwein, Menschen, der Gans, Maus u. Taube fehlt das bezeichnete Antigen sowohl in den Erythrocyten, als auch in den Organgewebe. Das Antigen bewirkt im Kaninchen die Entstehung von lytischen Amboceptoren für Hammelerythrocyten und eines Antikörpers, der bei intravenöser Injektion auf Meerschweinchen, Hunde, Hühner als Noxe dient. Ob die Hammelblutamboceptoren mit dem toxischen Antikörper identisch sind, läßt sich zurzeit nicht sicher behaupten; doch werden beide in vitro durch das Antigen meist gleichzeitig gebunden. Die pathogene Wrkg. der Organantisera u. Hammelblutimmunsera ist als Anaphylaxie aufzufassen; das Antigen stellen die Organe der vergiftbaren Tiere dar, den Antikörper enthalten die Immunsera. Die Rk. vollzieht sich ohne Intervention des Komplementes.

Das Antigen ist gegen eiweißkoagulierende Agenzien (Erhitzen, absol. A.) widerstandsfähig. (Biochem. Ztschr. 50. 129—61. [24/2] Wien. Bakteriolog. Lab. der K. K. Militärsanitätskomité.)
PROSKAUER.

Ernst Nathan, *Über Anaphylatoxinbildung durch Agar.* Es gelingt mit großer Regelmäßigkeit durch Digerieren von Agar mit Meerschweinchenserum in Bestä-

tigung der Angaben BORDETS akut tödtliches Anaphylatoxin zu erhalten. Zur Darstellung des Toxins erwies sich die Kombination von 0,1 cem $\frac{1}{2}\%$ Agarlag. mit 5 cem Meerschweinchenserum als ausreichend. Ein tödtlich wirkendes Anaphylatoxin wurde bereits nach 1— $1\frac{1}{4}$ -stdg. Zusammenwirken von Agar mit Meerschweinchenserum erhalten. — Wenn auch manche Überlegungen für den Ursprung des durch Agar und Meerschweinchenserum entstehenden Anaphylatoxins aus dem Meerschweinchenserum sprechen, so erscheint es doch noch zweifelhaft, ob man in dem durch Agar erzeugten Anaphylatoxin einen hinreichenden experimentellen Beweis für diese Anschauung erblicken darf. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 17. 478—86. 14/4. [28/2.] Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therapie.

PROSKAUER.

Hermann Pfeiffer und M. de Crinis, *Zur Kenntnis der Hämolyisinvergiftung*. Vff. bestätigen die in einer früheren Arbeit von H. PFEIFFER u. A. JARISCH, sowie von MITA (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 6. 727; 16. 38 C. 1910. II. 819 u. S. 718) veröffentlichten Resultate und fanden, daß die Anreicherung an Spaltprod. im Serum von der Setzung der Hämolyisinvergiftung abhängt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 17. 459—78. 14/4. [27/2.] Graz. Inst. f. allgem. u. experim. Patholog. d. Univ.)

PROSKAUER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beiträge zur Muskelchemie. Der freie durch Formol titrierbare Aminosäurestickstoff und der Gesamtextraktivstickstoff im Muskelgewebe von hungernden Tieren*. Verss. an hungernden Hunden, die während 12 bis 25 Stdn. nur W. erhielten, zeigten, daß durch den Hunger keine bemerkenswerte Veränderung des Gesamtstickstoffs, eine geringe Zunahme des Gesamtextraktivstickstoffs und eine Zunahme des freien, durch Formol titrierbaren Aminosäurestickstoffs ungefähr um $\frac{1}{4}$ des Wertes für normal ernährte Tiere eintritt. Die Werte sind auf bei 105—110° getrocknete Muskelsubstanz bezogen. Die Vermehrung des freien Aminosäurestickstoffs ist nicht eine progressive, sondern hält sich nahezu auf gleicher Höhe; demnach besteht anscheinend die Tendenz, während des Hungerns das Verhältnis zwischen den 2 Arten des Stickstoffs konstant zu erhalten. Die an *Octopus vulgaris* angestellten Verss. zeigen sowohl eine Verminderung des Gesamtstickstoffs, des Extraktiv- und des freien Aminosäurestickstoffs. Die Vermehrung des freien Aminosäurestickstoffs während des Hungerns beim Hunde kann durch Zerfallerscheinungen der Proteine gedeutet werden, wodurch eine Vermehrung der sich normalerweise im Muskelgewebe findenden freien Aminosäuren herbeigeführt würde. Die Vermehrung der freien Aminosäuren kann aber auch Folge einer verminderten Oxydation dieser SS. sein. Wahrscheinlich wirken beide Faktoren zusammen. Die freien Aminosäuren des Muskels, die sich in vermehrter Menge während des Hungerns ansammeln, werden weniger als im normalen Zustand verwendet, da während des Hungerns eine Vermehrung der freien Aminosäuren im Harn stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 243—53. 15/4. [20/2.] Neapel. Chem.-physiol. Abteilung der Zoolog. Station.)

FÖRSTER.

Jacob Rosenbloom, *Die Lipine des Herzmuskels vom Ochsen*. Herzmuskel vom Ochsen wurde sowohl in der Kälte, wie auch bei Siedetemp. des Lösungsmittels mit A. und Ä. extrahiert; die Extrakte wurden auf ihren Gehalt an Phospholipinen untersucht. Der A.-Ä.-Extrakt bestand nur zu ca. 40% aus Phospholipinen; ob die Extraktion in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt war, machte keinen wesentlichen Unterschied. (Journ. of Biol. Chem. 14. 291—94. April. Pittsburgh, Pennsylvania. Biochem. Univ.-Lab.)

HENLE.

Mathilde L. Koch, *Beiträge zur chemischen Differenzierung des Zentralnervensystems. I. Vergleich des Gehirns der Albinoratte bei der Geburt mit dem des fötalen*

Schweines. Das Gehirn neugeborener Ratten und das von Schweineföten von 5, 10 und 20 cm Länge wurde auf seinen Gehalt an H_2O , Proteinen, Phosphatiden, Cerebrosiden, Sulfatiden, organischen Extraktivstoffen, anorganischen Bestandteilen, Schwefel u. Phosphor untersucht. Die Bestst. lehren, daß zwischen der chemischen Zus. des Gehirns eines 5 cm langen und der des Gehirns eines 10 cm langen Schweinefötus nur ein geringer Unterschied besteht, und daß das Gehirn der neugeborenen Albinoratte chemisch ebenso undifferenziert ist, wie das eines Schweinefötus von 5 oder 10 cm Länge. (Journ. of Biol. Chem. 14. 267—79. April.) HENLE.

W. Koch und Mathilde L. Koch, *Beiträge zur chemischen Differenzierung des Zentralnervensystems. II. Vergleich zweier Methoden der Konservierung von Nervengewebe für chemische Untersuchung.* Material, welches eine Woche lang bei 95° getrocknet und dann in A. gelegt war, wurde analysiert, und die Resultate der Analyse verglichen mit denen der Unters. ähnlichen Materials, welches sofort in A. gelegt worden war. Es zeigte sich, daß das Trocknen des Gehirns und Rückenmarks bei 95° die Resultate der Analyse stark beeinflusst, und daß besonders die Phosphatide durch das Trocknen zerstört und derart verändert werden, daß ein großer Teil des Lipoid-P in wasserlöslichen P umgewandelt wird. (Journ. of Biol. Chem. 14. 281—82. April.) HENLE.

Einar Hammarsten, *Einige Versuche über Katalase in Froschmuskeln.* Gegenstand der Unters. ist die Wrkg., welche einige Umsatzprodd. des normalen tierischen Stoffwechsels auf das System *Katalase- H_2O_2* ausüben. Als Enzymmaterial diente der Froschmuskel; die Methode entsprach der von SANTESSON (Skand. Arch. f. Physiol. 23. 99; C. 10. I. 47) angegebenen, mit einer im Original durch eine Abb. erläuterten Modifikation der Apparatur. Das Prinzip besteht in direkter Messung des Vol. des entwickelten Sauerstoffs. Die durch Kurven illustrierten Ergebnisse sind folgende: *Kreatinin*-Zusatz führt zu einer Steigerung der Rk.-Geschwindigkeit in den ersten 2—5 Minuten gegenüber den Normalverss., dann tritt, mit der schnell eintretenden Verminderung der H_2O_2 -Konzentration, eine relative Senkung ein. *Kreatin* in wss. gesättigter Lsg. bewirkt merkliche Verminderung der O-Entwicklung in den ersten 20 Min. Ein starkes Absinken der O-Kurve innerhalb der ersten 7 Minuten bewirkt auch die „*Phosphorleischsäure*“ von SIEGFRIED. *Cholinchlorid*, sowie *Muscarnin*-Platinchlorid ergaben eine sehr intensive Hemmung, die auch auf Zusatz von frischem H_2O_2 bestehen blieb; es ist daher eine direkte Schädigung des Enzyms anzunehmen. Die Verss. mit *Acetaldehyd*, die ebenfalls eine Senkung ergeben, zeigen eine besondere Eigentümlichkeit durch die Tatsache, daß der Aldehyd mit H_2O_2 reagiert, wobei an sich schon eine erhebliche Bindung des O stattfindet. *Harnstoff* und *Alkohol* sind ohne Wrkg. — Bemerkenswert ist die Verschiedenheit der Normalkurven in verschiedenen Jahreszeiten. Im Juli u. August war die Wrkg. der Froschmuskelkatalase in Stärke und Verlauf eine andere als in den Monaten Dezember bis Juni. — Bei der gleichzeitigen Einwrkg. mehrerer der untersuchten Substanzen liegt die O-Kurve in der Regel zwischen den Kurven der beiden für sich allein wirkenden Substanzen. (Skand. Arch. f. Physiol. 29. 46—59. Stockholm. Pharmakol. Abt. des Karolin. mediko-chirurg. Inst.) RIESSER.

A. Marie, *Nebennieren und Toxininfektionen. Natürliches oder synthetisches Adrenalin neutralisieren in vitro das Tetanustoxin.* Leicht oxydierende Substanzen stören die Neutralisation (Hämoglobin). Die Nebennieren in verschiedener Form, sei es als emulsiertes Pulver oder als Glycerinextrakt, üben trotz der Ggw. des Alkaloids keine Wrkg. auf das Tetanustoxin aus; außerdem stören diese Nebennierenauszüge die Neutralisation des Toxins durch das Adrenalin. Das Alkaloid

der Nebenniere neutralisiert auch das Diphtherietoxin. Diese neutralisierenden Wrkgg. werden nie in vivo beobachtet; sie verlangen eine Temp. von 37° u. einen dauernden Kontakt zwischen den beiden Substanzen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 17. 420—31. 14/4. [9/2.] Paris. Inst. PASTEUR.)

PROSKAUER.

Juho Hämäläinen, *Über die Einwirkung der Verdauungssäfte auf alicyclische Verbindungen.* (Vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 27. 141; C. 12. II. 854.) Schüttelt man Magensaft mit gewissen alicyclischen Verbb. bei 37—38° ca. 10 Stdn. lang, so tritt unter der Einwrkg. der Magen-HCl Hydratation ein, wenn auch in geringem Umfang. Hierbei sind die Kohlenwasserstoffe am empfindlichsten, die Ketone dagegen so gut wie unangreifbar. Eine H₂O-Aufnahme fand statt bei *Menthen*, *Limonen*, *Terpinolen*, *Pinen*, *Nopinen* und *Dihydrocarveol*, wobei die entsprechenden Hydratationsprodd.: *Menthanol*, *Terpin*, *Terpineol* (aus Terpinolen wie aus Pinen), ein nicht identifizierbarer Alkohol aus Nopinen u. *p-Menthandiol* (aus Dihydrocarveol), durch Siedepunkt u. Analysen charakterisiert, entstanden. Nur *Terpinen* u. *Fenchen* unter den Kohlenwasserstoffen erwiesen sich als resistent. (Skand. Arch. f. Physiol. 29. 60—67. Helsingfors. Physiol. u. Chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

M. Hindhede, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit einiger Brotsorten.* Eine besonders geeignete Versuchsperson konnte längere Zeit hindurch in 8—12-tägigen Versuchsperioden allein mit Brot unter Zugabe von etwas Fett (Butter, Margarine, Cocosfett) ernährt werden. Einige Male wurde täglich $\frac{1}{2}$ l Milch der Kost zugegeben, ohne wesentlichen Einfluß auf den Umfang der Brotausnutzung. Die lange Dauer der Versuchsperioden erschien besonders geeignet, über die Verwertbarkeit verschiedener, gut charakterisierter Brotsorten Aufschluß zu geben. Die Verss. zeigen zunächst, daß die Berechnung der Verdaulichkeit einer Brotsorte aus der Menge der nicht verdauten Trockensubstanz genau das gleiche Resultat ergibt wie die Berechnung aus der Menge der in den Exkrementen wiedererscheinenden, nicht verwerteten Calorien. In der Praxis genügt also die einfache Best. der Trockensubstanz.

Die scheinbare Ausnutzbarkeit der verschiedenen Brotsorten, sowie der Kartoffeln (vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 27. 277; C. 1912. II. 1379) wird in folgender Tabelle in Prozenten ausgedrückt.

	Trocken- substanz	N	Fett	Asche	Rest	Calorien
Schwarzbrot	86,9	65,3	90,7	50,2	90,4	86,7
Halbgesiebtes Roggenbrot. . .	92,3	71,7	95,2	69,0	94,4	92,8
Roggenbrot	95,6	86,3	95,3	74,7	97,5	95,4
Grahambrot	91,6	84,3	94,1	62,1	93,4	91,6
Weißbrot	97,8	93,7	96,7	75,4	99,1	97,6
Kartoffeln	97,2	81,0	96,0	88,1	99,1	96,9

Bringt man die Zahlen für die dauernd im Kot ausgeschiedenen Verdauungsssekrete in Anrechnung, so gelangt man zu den entsprechend höheren Ziffern der wahren Ausnutzbarkeit, die beim Weißbrot, wie bei den Kartoffeln, 100% erreichen.

Die praktisch wichtige Feststellung, daß auch die groben und billigen Brotsorten eine recht gute Verwertbarkeit aufweisen, steht im Widerspruch zu den Resultaten von PLAGGE u. LEBBIN (Untersuchungen über das Soldatenbrot, Berlin 1897), die zu dem Schluß kamen, daß nur gut gesiebtes Mehl ein genügend ausnutzbares Brot liefere. In seiner Kritik dieser Ergebnisse hebt Vf. hervor, daß die

kurze Dauer der Versuchsperioden, die dadurch bedingte Unsicherheit der Kotabgrenzung, der Wechsel der Versuchspersonen, endlich die Art der Ernährung, den Wert der Ergebnisse von PLAGGE und LEBBIN beeinträchtigen. Auf Grund neuerer Unterss. über Wert, bezw. Schädlichkeit von „poliertem“, d. h. von der Schale befreitem Reis und von feinstem Brot für Tiere und Menschen, spricht sich Vf. für den Wert des groben Brotes aus, da gewissen, noch nicht näher bekannten Bestandteilen der Körnerschale ein gesundheitsfördernder, vielleicht sogar uneutbehrlicher Wert zuzuschreiben sei. Die nunmehr festgestellte gute Ausnutzbarkeit auch der groben Brotsorten wird jedenfalls überall da von großer ökonomischer Bedeutung sein, wo, ebenso wie in Dänemark, das grobe, ungesiebte Brot erheblich billiger ist als die feineren Sorten. (Skand. Arch. f. Physiol. 28. 165—88. 30/4. 1913. [27/11. 1912.] Kopenhagen. Lab. f. Ernährungsuntersuchungen.) RIESSER.

Olaf Bergeim und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken*. Teil XIV. *Der verdauende Einfluß des Speichels der durch Verdünnung mit Wasser erhöht wird*. (Teil XIII. HOWE, HAWK, Journ. of Biol. Chem. 11. 129; C. 1912. I. 1479.) Aus den experimentellen Unterss. der Vff. folgt, daß die verdauende Wrkg. des normalen menschlichen Speichels steigt, wenn der Speichel verdünnt ist. Die optimale Verdünnung hängt von der Art des Verdünnungsmittels ab, für 0,3%ig. Kochsalzlg. sind es 4 Vol., für destilliertes oder abgestandenes W. 7 Vol. Weich gemachtes W. übt einen hemmenden Einfluß aus, was wahrscheinlich durch Magnesiumhydroxyde hervorgerufen wird. Die Tatsache, daß die Amylase des Speichels von größerer Wrkg. ist, wenn der Speichel verdünnt, ist ein weiteres Argument zugunsten des *Wassertrinkens bei den Mahlzeiten*. Der Einfluß der Verdünnung erklärt auch die bessere Verdauung von in den Magen eingeführten Kohlenhydraten, wenn dieselben von einer reichlichen Wassermenge begleitet sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 461—76. April. [20. Febr.] Univ. of Illinois and Jefferson Medical Coll. Lab. of Physiol. Chem.) STEINHORST.

N. Zuntz, R. von der Heide und Klein, *Zum Studium der Respiration und des Stoffwechsels der Wiederkäuer*. (Unter Mithilfe von v. Markoff, Fürst v. Dschandieri und Djakow.) Nach den in der Arbeit mitgeteilten Unterss. u. Erwägungen erfordert der rationelle Ausbau der Fütterungslehre eine genauere Erforschung der Stoffwechselvorgänge in ihrer Abhängigkeit von den Gärungsprozessen, von den Körperbewegungen und von der Art der jeweilig im Körper umgesetzten Substanzen. Um diesen Umsatz besser charakterisieren zu können, bedarf es einer Best. des Sauerstoffverbrauchs neben der N- und CO₂-Ausscheidung, wozu Vff. Methoden angeben. Eine Kontrolle der so gewonnenen Daten durch die direkte Wärmebilanz erscheint sehr wünschenswert. Der Stoffwechsel muß durch kurz dauernde Respiationsverss. in seine einzelnen Faktoren zerlegt werden. Da es nötig ist, die Gärungsprozesse in den Vormägen der Wiederkäuer genauer zu studieren, haben Vff. hierzu geeignete Methoden (cf. Original) ausgearbeitet. — Von weiteren Resultaten sei erwähnt, daß es gelang, einen erheblichen Einfluß der Verteilung der Nahrung im Tagesfutter auf die Verwertung desselben darzutun. — In Verss., bei denen Stärke durch die calorisch gleichwertige Menge A. ersetzt wurde, zeigte sich dieser um ca. 16% seines Brennwertes der Stärke überlegen. (Landw. Vers.-Stat. 79. u. 80. 781—814.) KEMPE.

H. D. Dakin, *Studien über den intermediären Stoffwechsel von Aminosäuren*. (Vgl. S. 947.) Phlorrhizinisierten Hunden injizierte man subcutan verschiedene Aminosäuren; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Glucose untersucht. Die von den Hunden ausgeschiedene Zuckermenge war gesteigert, wenn man ihnen

Serin, Cystein, Ornithin oder Arginin injiziert hatte; dagegen beeinflussten Valin, Leucin, Isoleucin, Lysin, Histidin, Phenylalanin und Tryptophan die Zuckerausscheidung wenig oder gar nicht. — Wurden überlebende Hundelebern mit Blut durchströmt, welchem Ornithin, Lysin, Arginin, Tryptophan oder Dijodtyrosin zugesetzt war, so wurde eine Steigerung der Acetessigsäurebildung in merklichem Maße nicht beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. 14. 321—33. April. New York. HERTER Lab.) HENLE.

Torsten Thunberg, *Studien über die Beeinflussung des Gasaustausches der überlebenden Froschmuskulatur durch verschiedene Stoffe*. 11. Mitteilung. *Die Einwirkung von aromatischen und anderen cyclischen Verbindungen*. (Vgl. Skand. Arch. d. Physiol. 25. 37; C. 1911. I. 1522.) Als Beitrag zur Lehre des Zusammenhangs von Konstituenten und Wrkg. wurde eine große Zahl von Benzolderivaten hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf den Gasaustausch der überlebenden Muskulatur untersucht. Einbasische Kerncarbonsäuren wie *Benzoessäure* und die *Toluylsäuren* setzen den Gasaustausch erheblich herab; auch *Hippursäure* wirkt giftig, wenn auch weniger stark. Die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe wirkt merklich entgiftend: *o-Phthalsäure* ist sehr wenig schädlich, *Iso-* und *Terephthalsäure* etwas mehr, und auch die *Mellitsäure* als dreibasische S. ist nur wenig giftig. Von SS., deren Carboxylgruppen in gesättigten Seitenketten stehen, scheint die *Hydrozimtsäure* der *Phenyllessigsäure* an Giftigkeit etwas nachzustehen. Steht die Carboxylgruppe in einer ungesättigten Seitenkette, so ist die schädliche Wrkg. erheblich verstärkt gegenüber den SS. mit gesättigter Seitenkette; *Zimtsäure*, *Allozimtsäure*, β -*Benzylidenpropionsäure*, *Phenylpropionsäure* u. *Benzolmalonsäure* dienen zu diesen Verss. Die *Salicylsäuregruppe* ist stärker schädlich als die *Benzoessäuregruppe*; der Eintritt einer OH-Gruppe scheint hierfür maßgebend zu sein; von den hier untersuchten 3 *Kresotinsäuren* ist die *Paraverb.* am wenigsten giftig. Die *Anissäure* als Methoxyverb. ist merklich weniger giftig als *p-Oxybenzoessäure*. Der Eintritt mehrerer OH-Gruppen (*Protokatechu-*, β -*Resorcyloxy-*, *Piperonylsäure*) verändert die Wrkg. kaum. Relativ unschädlich erwiesen sich die untersuchten Vertreter der Alkohol- u. Phenolalkoholsäuren: *Mandelsäure* u. *Phenylparaconsäure*. Die *Opiansäure*, eine Aldehydsäure mit 4 durch Seitenketten besetzten C-Atomen, ist, vielleicht infolge dieser starken Besetzung, weniger giftig, als man erwarten sollte. Die Phenole sind den Atmungsprozessen der Muskeln gegenüber durchaus nicht giftiger als *Benzoessäure*; dies gilt für das *Phenol* selbst wie für die sonst untersuchten *Verbb.* *Brenzkatechin*, *Resorcin* und *Phloroglucin*; letzteres ist sogar relativ wenig giftig.

Vff. ist der Anschauung, daß der Benzolring als solcher eine Giftwrkg. auf gewisse, die normale Atmung bedingende Bestandteile der Zelle ausübt. Zur Aufklärung dieser Wrkg. sollten Verss. dienen über die Möglichkeit einer Beeinflussung der Giftwrkg. durch Einführung von NO₂ oder SO₂-Gruppen. Während die Nitroverb. (*Mono-* und *Dinitrobenzoensäuren*) die Giftigkeit unverändert lassen oder gar steigern, scheint die Einführung von Sulfogruppen schützend zu wirken. Ganz im Gegensatz zu den Benzolderivaten ist der hydrierte 6-Ring im *Inosit*, der *Chininsäure* und der *Camphersäure* völlig unwirksam. Der Eintritt eines N-Atoms in den Benzolkern, bei den Pyridinverb., hebt die Giftigkeit zum großen Teil auf, wie die Verss. mit *Picolin*, *Nicotin* und *Chinolinsäure* erweisen. *Chinolin* dagegen ist stark giftig, wahrscheinlich, da es ja neben dem Pyridin- einen Benzolring enthält. *Furfuralkohol* u. *Brenzschleimsäure*, als Derivate eines Fünfrings, sind mäßig giftig, während beim *Furfurol* die Aldehydwrkg. im Sinne einer starken Schädigung hinzutritt. (Skand. Arch. f. Physiol. 29. 1—28. Lund. Physiol. Inst. der Univ.)

RIESSER.

Georg von Wendt, *Zur Frage über den physiologischen Wert des Eiweiß*. An der Hand theoretischer Erwägungen u. praktischer Verss. über den Calorienumsatz milchender Kühe werden die von RUBNER sowie von KELLNER aufgestellten Begriffe des *physiologischen Nutzwerts des Eiweiß* revidiert. Nach dem Vf. muß man als Nutzwert ganz allgemein die Eigenschaften eines Stoffes bezeichnen, die ihn als Nährstoff kennzeichnen, während RUBNERS rein energetisch gefaßte Bezeichnung „*physiologischer Nutzwert*“ nur einen Teil des Gesamtnutzwerts umfaßt. Beim Eiweiß muß man drei Wertarten unterscheiden: den Assimilationswert, den physiologischen Energiewert, den physiologischen Thesaurierungswert. Hinsichtlich der Ableitung u. genaueren Definition dieser Begriffe sei auf das Original verwiesen. (Skand. Arch. f. Physiol. 29. 217—33. Helsingfors. Haustierbiolog. Abt. der Agrikulturökonom. Versuchsanstalt u. Biochem. Lab. des Inst. f. Haustierlehre d. Univ.)

RIESSER.

Y. Airila, *Experimentelle Untersuchungen über zwei bromsubstituierte Acidylcarbamide: Das Bromural und das Adalin*. Vf. gibt eine pharmakologische Unters. der Bromurals, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ (*Monobromisovalerianylharnstoff*) u. des Adalins $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ (*Bromdiäthylacetylharnstoff*). Das allgemeine Wirkungsbild beider Substanzen im Kaninchenvers. ist im wesentlichen dasselbe, abgesehen von einer etwas stärkeren Wirksamkeit des Adalins. Die letale Dosis, unter möglichst identischen Versuchsbedingungen festgestellt, beträgt für das Bromural 1,0 g, für das Adalin 0,7 g pro Kilo. Die Hauptsymptome der Vergiftung mit Bromural sind die folgenden: Nach 6—40 Min. tritt Parese der hinteren Extremitäten ein, nach weiteren 20—50 Minuten Seitenlage, Herabsetzung der Schmerzempfindlichkeit und der Reflexe, Vermehrung der sekretorischen Prozesse, Trachealrasseln, Zittern, Abnahme der Lungenventilation, Sinken der Temp. Tod nach 5—24 Stdn. bei Anwendung der letalen Dosis; bei geringeren Gaben Erholung innerhalb 5—36 Stdn. Dasselbe Bild, mit kleinen zeitlichen Verschiebungen, bietet die Adalinvergiftung. Die einzelnen Symptome sind weiterhin Gegenstand besonderer Unterss. Das Verhalten der Körpertemp. u. der Atmung, die Wrkg. auf Blutdruck und Pulsfrequenz werden registriert, der Einfluß auf das überlebende Herz, die überlebenden Gefäße, den isolierten Darm gemessen. Die Hauptwrk. beider Substanzen ist die Erweiterung der Gefäße, die einen starken Abfall des Blutdrucks bedingt. Dagegen wird die Herzfunktion nicht geschädigt. Selbst im Durchströmungsvers. am überlebenden Herzen bedarf es relativ größerer Konzentrationen, um völligen Herzstillstand herbeizuführen. Leitet man dann aber sofort giftfreie Nährlsg. durch das Herz, so tritt vollständige Erholung ein. In geringeren Dosen, die aber noch stark gefäßerweiternd wirken, wird die Herzstätigkeit sogar verstärkt. Die Temp.-Erniedrigung ist eine direkte Folge der Gefäßerweiterung, die starke Verlangsamung der Atemfrequenz beruht wahrscheinlich auf einer direkten Beeinflussung des Atemzentrums. (Skand. Arch. f. Physiol. 28. 193—277. 30/4. [2/1.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

John E. Ekeley, *Über die Verteilung von vor dem Tode verabreichtem Arsen im menschlichen Körper*. Vf. hat die Leiche eines an Arsenvergiftung verstorbenen Menschen untersucht und findet die Verteilung im menschlichen Körper wie folgt: 60 g Mageninhalte enthielt 0,0177 g As ($= 0,02336 \text{ g As}_2\text{O}_3$), 72 g Magenwand 0,0124 g As ($= 0,01637 \text{ g As}_2\text{O}_3$); 821 g Leber 0,0598 g As ($= 0,07893 \text{ g As}_2\text{O}_3$); 763 g Eingeweide 0,0218 g As ($= 0,02877 \text{ g As}_2\text{O}_3$); 193 g Niere 0,0355 g As ($= 0,04686 \text{ g As}_2\text{O}_3$); 127 g Herz 0,0012 g As ($= 0,00158 \text{ g As}_2\text{O}_3$); 932 g Gehirn 0,0009 g As ($= 0,00118 \text{ g As}_2\text{O}_3$); 18 g Rückenmark Spuren; 100 g Schenkel 0,0003 g As ($= 0,00039 \text{ g As}_2\text{O}_3$); 82 g Zehen 0,0002 g As ($= 0,00026 \text{ g As}_2\text{O}_3$).

Insgesamt also 0,1498 g As (\equiv 0,19770 g As_2O_3). Die größten Mengen an Arsen sind in der Niere und im Magen, sowie der Leber vorhanden. Da auch in dem Schenkel und den Zehen Arsen aufgefunden wurde, ist anzunehmen, daß die Muskelgewebe die Beförderung durch den Körper ausführen. Da im Gehirn Arsen gefunden wurde, ist die Annahme ziemlich einwandfrei, daß es sich um keine Zufuhr von Arsenik nach dem Tode handelt (vgl. hierzu CHITTENDEN, Amer. Chem. Journ. 5. 8). (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 483—85. April. [18./2.] BOULDER. Univ. of Colorado.) STEINHORST.

T. Blandet und A. Weckman, *Über die systolische Druckschwankung und die Pulsform bei Vergiftung durch Adrenalin und Nitroglycerin*. Mit dem FRANKSchen Manometer wurde der Carotispuls von Kaninchen registriert, denen in Äthernarkose Adrenalin, bezw. Nitroglycerin intravenös oder intraarteriell injiziert wurde. Die Form des Pulses erleidet bei der durch Adrenalin bewirkten Gefäßverengung einerseits und der durch Nitroglycerin herbeigeführten Erweiterung andererseits charakteristische Veränderungen. Im ersten Falle ist der Anstieg jeder einzelnen Pulswelle etwa in der Mitte stufenartig unterbrochen, im zweiten Fall ist er ununterbrochen und besonders steil. Ferner ist im Adrenalinvers. die Dikrotie stark ausgeprägt, beim Nitroglycerinvers. dagegen schwach und ganz nahe an die tiefste Stelle des Wellentals verlagert. Der Umfang der Druckschwankung zeigt keine charakteristischen Unterschiede bei den beiden Vergiftungen. Er bestätigt indessen die bisher am lebenden Tiere bei natürlichem Kreislauf nicht beobachtete Tatsache, daß zum mindesten von einem Druck von 70 mg Hg aufwärts, der Elastizitätskoeffizient der Arterien bei zunehmendem inneren Druck, d. h. bei zunehmender Wandspannung, stetig ansteigt. (Skand. Arch. f. Physiol. 28. 278—97. 30/4. 1913. [19/11. 1912.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

M. Goldzieher, *Berichtigungen zu den Arbeiten von N. C. Borberg*: „Das Adrenalin und das chromaffine Gewebe“. Zurückweisung der Kritik, die BORBERG (Skand. Arch. f. Physiol. 27. 341; C. 1912. II. 1383) an den vom Vf. in seiner Monographie: Die Nebennieren, niedergelegten Ergebnissen geübt hat. (Skand. Arch. f. Physiol. 28. 189—92. 30/4. 1913. [21/11. 1912.] Budapest. Pathol. anatom. Inst.)

RIESSER.

Howard B. Lewis, *Das Verhalten einiger Hydantoinderivate beim Stoffwechsel*. II. 2-Thiohydantoin. (Vgl. S. 830.) Kaninchen erhielten per os oder subcutan 2-Thiohydantoin, 2-Thio-4-methylhydantoin, 2-Thiohydantoin-4-essigsäure und Dithiodimethylpiperazin. 2-Thiohydantoin u. Dithiodimethylpiperazin wirkten bereits in Dosen von 0,125—0,18 g, 2-Thio-4-methylhydantoin in Dosen von 0,6 g pro kg Körpergewicht tödlich. Die Verabreichung von 2-Thiohydantoin-4-essigsäure hatte keine toxischen Wrkkg. zur Folge; bei diesen Verss. wurde der Harn der Tiere auf seinen Gehalt an Gesamt-N, an Harnstoff + NH_3 , an Gesamt-S und an H_2SO_4 untersucht. Die Bestst. lehren, daß der Thiohydantoin-S im Organismus nicht oxydiert, sondern die Thiohydantoin unverändert im Harn wieder ausgeschieden werden. (Journ. of Biol. Chem. 14. 245—56. April. New Haven, Connecticut. YALE University.)

HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

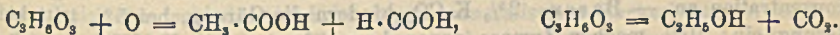
Th. Messerschmidt, *Was leisten die von W. Pfeiler und W. Lentz angegebenen Nährböden in der Praxis?* Die beiden Genannten ersetzen das zu den bisherigen

Nährböden gebräuchliche Fleischwasser durch die RINGERSche Lsg. Diese enthält 10 g NaCl, 0,2 g KCl, 0,2 g CaCl₂, 0,1 g NaHCO₃ und 1 g Traubenzucker im Liter. In dieser Lsg. werden zur Herst. des Agars 10 g Pepton und 20 g Agar-Agar, zur Herst. von Gelatine 10 g Pepton u. 150 g Gelatine unter Kochen gel. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 68. 122). Auf diesem Agar wachsen nach Vf. die pathogenen Bakterien viel schlechter, als auf Fleischextraktagar (30 g Agar-Agar, 10 g LIEBIGS Fleischextrakt, 5 g NaCl, 10 g Pepton Witte in 1 l W.). Zu den Spezialnährböden nach ENDO, nach CONRADI-DRIGALSKI und nach LÖFFLER (Malachitgrünagar) eignet sich der von PFEILER u. LENTZ angegebene Agar nicht, da das Wachstum der Typhusbacillen zu spärlich ist. Als „Nährböden“ für allgemeine Zwecke der bakteriologischen Unterss. eignet sich der erwähnte Agar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 69. 107—11. 3/5. Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ. Abt. f. Typhusbekämpfung.) PROSKAUER.

W. Palladin und S. Lwow, *Der Einfluß von Atmungschromogenen auf die alkoholische Gärung*. Neue experimentelle Unterss. führten zu folgenden Resultaten. 1. Die Vergärung von Pflanzensaft durch abgetötete Hefe im Luftstrom ist von einer Oxydation des Atmungschromogens in Pigment begleitet, welches die Wrkg. der Zymase stark zurückhält; abgekochter Saft übt keine Wrkg. aus; 2. beim Durchleiten von Wasserstoff ist keine Pigmentbildung u. also auch keine Giftwrkg. zu beobachten; 3. die hemmende Wrkg. des Pigments ist ebenfalls an der B. von CO₂ zu konstatieren; 4. ähnliche, störende Prozesse wurden bei der Atmung abgetöteter Pflanzen beobachtet; 5. der bei der Gärung auftretende Alkohol ist nicht nur ein Produkt des Zerfalles, sondern es kommen auch synthetische Prozesse in Betracht, für deren nähere Aufklärung weitere experimentelle Arbeiten ausgeführt werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 241—52. 15/3. [6/2].)

FRÖHLICH.

Mazé, *Alkoholische Gärung der Milchsäure*. Es gelang dem Vf., mit Hilfe einer in ihren physiologischen Eigenschaften dem B. *ithacetosuccinicus* von P. FRANKLAND sehr ähnlichen Mikrobe die alkoh. Gärung der Milchsäure zu verfolgen. Diese Mikrobe ist ein beweglicher Bacillus, der sich als Schleier auf der Oberfläche mineralischer, Milchsäure oder A. enthaltender Nährlsgg. entwickelt und Zucker und mehrwertige Alkohole vergärt. Als Nährlsg. diente eine Lsg. von 2,5 g Kaliumphosphat, 1 g MgSO₄, 0,1 g FeSO₄, je 0,02 g ZnSO₄, Kaliumsilicat und MnCl₂ in 1000 ccm W., der als N-Nahrung Ammoniumlactat zugesetzt wurde, wenn als Kohlenstoffnahrung Milchsäure benutzt wurde, während im anderen Falle NH₄Cl als N-Nahrung diente. Bei der Vergärung der Milchsäure durch die obige Mikrobe vollziehen sich gleichzeitig die beiden folgenden Prozesse:



Der A. wird sogleich zu Essigsäure oxydiert. Von den beiden SS. verschwindet die *Essigsäure* zuerst.

Wird die Milchsäure als Kohlenstoffnahrung durch A. ersetzt, so bildet sich nur wenig Essigsäure und keine *Ameisensäure*, woraus folgt, daß die letztere S. ihre B. der Milchsäure verdankt. Brenztraubensäure konnte als Oxydationsprod. der Milchsäure durch die eingangs erwähnte Mikrobe nicht aufgefunden werden. — *Mycoderma aceti* oxydiert die Milchsäure in der Hauptsache zu *Acetylmethylcarbinol*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1101—4. [7/4.*]) DÜSTERBEHN.

Lewis Knudson, *Gerbsäuregärung*. I. Es wurde die Einw. von Kulturen von *Aspergillus niger* und von *Penicillium* sp. auf Galläpfelextrakte, sowie auf synthetische, Gerbsäure und Gallussäure enthaltende Lsgg. untersucht; die syn-

thetischen Lsgg. wurden in der Weise bereitet, daß man 1 g KNO_3 , 0,5 g KH_2PO_4 und 0,25 g MgSO_4 in 1 l H_2O oder 0,5 g MgSO_4 , 0,1 g K_2HPO_4 , 0,5 g KCl und 2 g NaNO_3 in 1 l H_2O löste und diesen Lsgg. Gerbsäure oder Gallussäure oder beides und in einigen Fällen außerdem noch Rohrzucker zusetzte. *Aspergillus niger* erwies sich im Vergleich mit *Penicillium* sp. als der kräftigere gärungs-erregende Organismus. In Galläpfelextrakten verlief die Gärung rascher als in den synthetischen Lsgg. Ein Zusatz von 5% Rohrzucker schützte die Gallussäure nicht gegen die Einw. der Pilzkulturen, sondern förderte lediglich das Wachstum; ein Zusatz von 10% Rohrzucker schützte dagegen die Gallussäure vollständig. Wurden 5,5% Gallussäure und 10% Rohrzucker zugleich angeboten, so wurde der Rohrzucker ausgewählt, und die Gallussäure blieb in der Kulturlsg. zurück. Die Gärung erfolgte auch bei Luftabschluß; 0,001 g Mycel war hinreichend, um 2,706 g Gerbsäure in 10 Tagen zu vergären. — Verss., andere Organismen als *Penicillium* sp. und *Aspergillus niger* in gerbsäurehaltigen Lsgg. zu züchten, ergaben negative Resultate; mit Ausnahme von *Aspergillus flavus* und *Penicillium rugulosum* zeigten die untersuchten Pilze bereits in 10%ig. Lsgg. von Gerbsäure kein Wachstum mehr. (Journ. of Biol. Chem. 14. 159—84. April. Ithaca, New York. CORNELL University.) HENLE.

Lewis Knudson, *Gerbsäuregärung. II. Die Einwirkung des Nährsubstrats auf die Erzeugung des Enzyms Tannase.* Die Vergärung der Gerbsäure zu Gallussäure durch *Aspergillus niger* oder *Penicillium* sp. in Lsgg. von Rohrzucker und Gerbsäure ist der Einw. eines durch die Pilzkulturen erzeugten Enzyms, einer *Tannase*, zuzuschreiben. Es wurde nun untersucht, in welcher Weise die Erzeugung dieses Enzyms beeinflußt wird dadurch, daß man die der Nährlg. zugesetzten Mengen Gerbsäure und Zucker variiert, und ob das Enzym auch dann gebildet wird, wenn für die Pilzkulturen eine gerbsäurefreie Nährlg. verwandt wird. Die Verss. lehren, daß die B. von *Tannase* in den Organismen *Aspergillus niger* und *Penicillium* sp. mit steigender Gerbsäurekonzentration zunimmt, mit steigender Zuckerkonzentration aber abnimmt, und daß *Tannase* nur dann gebildet wird, wenn die Nährlg. Gerbsäure oder Gallussäure enthält. Die Ggw. von Gerbsäure in der Nährlg. ist für die Erzeugung der *Tannase* wesentlich günstiger als die Ggw. von Gallussäure. (Journ. of Biol. Chem. 14. 185—202. April. Ithaca, New York. CORNELL University.) HENLE.

Th. Bokorny, *Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Gärkraft (Gärungsgifte).* I. (Vgl. S. 641, 1298.) Die Übereinstimmung in der Wrkg. von Giften auf Hefeprotoplasma u. Zymase ist eine sehr weitgehende; schädlich wirken sie von einer gewissen Konzentration an. — Basen. 2% K_2CO_3 hindern die Gärung, bei 5% tritt keine Gärung ein, 10% machen Zymase dauernd unwirksam. 5% Na_2HPO_4 vermögen Zymase nicht abzutöten. Durch 1% KOH wird Hefe wie das Gärferment getötet. Bei NH_3 genügen noch geringere Konzentrationen. NH_3 besitzt größere Giftwrkg., als ihm nach seiner Basicität zukommt. — Säuren. Gegen 5% H_2SO_4 ist Zymase eine gewisse Zeit unempfindlich, während Hefezellen durch 0,5% vermehrungs-unfähig werden. 1% HCl ist für Zymase tödlich, ebenso 0,2% HF . (Allg. Brauer-u. Hopfen-Ztg. 53. 941—43. 14/4.) SCHÖNFELD.

Th. Bokorny, *Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Gärkraft (Gärungsgifte).* II. Die Wrkg. organischer SS. ist der geringeren Acidität entsprechend eine schwächere, mit Ausnahme der Protoplasmagifte, wie Ameisensäure u. Oxalsäure. 5% Milchsäure töten die Zymase, ebenso 5% Buttersäure. Dies ist in Anbetracht der mit H_2SO_4 erzielten Wrkg. sehr auffällig. 5% Essigsäure vernichten die Gär-

kraft. Oxalsäure oder Ameisensäure sind in 2%iger Konzentration tödlich für Zymase. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 53. 957—58. 16/4.) SCHÖNFELD.

Th. Bokorny, *Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Gärkraft (Gärungsgifte)*. III. Mit 10%igen Neutralsalzlösungen läßt sich die Gärkraft der Zymase nicht vernichten. Dagegen wird Zymase getötet beim Zusammenreiben der Hefe mit trockenem Rb_2SO_4 oder $CaCl_2$. 0,5% $CuSO_4$ vernichten die Gärkraft, 5% Zn -, Cd - und Fe -Sulfate vermögen dies nicht. 1% $KClO_3$ vernichtet nicht das Gärferment, wohl aber 1% $K_2Cr_2O_7$ oder 1% $CaOCl_2$. 0,1% Brom unterdrückt die Gärung. 1% $NaHSO_3$ hemmt vorübergehend die Gärung. 50% Äthylalkohol oder Methylalkohol töten Zymase. Ebenso 20% Propylalkohol, 5% Amylalkohol. Durch 1% Formaldehyd wird die Gärkraft vernichtet, durch 5% die Zymase getötet. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 53. 973—75. 18/4.) SCHÖNFELD.

P. Lindner und O. Schmidt, *Die Widerstandsfähigkeit eines bei verschiedenen Temperaturen herangezüchteten Hefenmaterials gegenüber verschiedenen Desinfektionsmitteln und der Einfluß der Temperatur während Einwirkung der letzteren*. I. Vf. verfolgte die Einw. von $HgCl_2$, Formalin, NH_4F u. Antiformin auf 4 verschiedene Hefen. Als Nährmedien dienten Würze und Würzengelatine. Die Wachstumstemperaturen waren 10, 15 u. 25°. Bei Vorversuchen bediente sich Vf. der gewöhnlichen Betriebshefe. Letztere wird der Wrkg. des Desinfektionsmittels ausgesetzt und dann auf das Nährmedium übertragen. Eine Nachwirkung des Desinfektionsmittels in der Würze wurde nicht beobachtet. (Webschr. f. Brauerei 30. 249—51. 26/4. Bot. Labor. des V. L. B.) SCHÖNFELD.

Alexander Kossowicz, *Über das Verhalten einiger Schimmelpilze zu Kalkstickstoff*. 2. Mitteilung. (1. Mitteilung, vgl. Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 1. 124; C. 1912. II. 1307.) Die Verss., die mit sterilisiertem Kalkstickstoff angestellt wurden, zeigten, daß einzelne Schimmelpilzarten in Kalkstickstofflösungen gedeihen können, während andere ungünstig beeinflußt werden und nicht zur Entw. kommen, daß aber der Nährwert, bezw. die Giftwirkung des Kalkstickstoffs in hohem Grade von der Menge und Art seiner Verunreinigungen abhängen, ein Umstand, der auch für den Düngewert des Kalkstickstoffs von Bedeutung zu sein scheint. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 2. 154—57. Sep. v. Vf.) KEMPE.

Alexander Kossowicz und Walter Loew, *Vorläufige Mitteilung über das Verhalten von Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen zu Jodverbindungen*. Die untersuchten Reinhefen schieden in KJ -haltigen mineralischen Zuckerlösungen kein J ab. Ebenso verhielten sich im Gegensatz zu der verallgemeinernden Angabe von RACIBORSKY (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1905/6. 693; C. 1906. II. 1442) die meisten geprüften Schimmelpilze. Eine Jodabscheidung bewirkten hingegen *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*, *Cladosporium herbarum* aber erst nach längerer Versuchsdauer. Den Verss. BOKORNYS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 35. 135; C. 1912. II. 1483) kommt für diese Frage geringer Wert zu, da sie mit bakterienhaltiger Hefe ausgeführt wurden. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allg., landw. u. techn. Mykologie 2. Heft 3. Sep. v. Vf.) KEMPE.

H. J. van Nederveen, *Beiträge zur Kenntnis der im Rotlaufbacillus enthaltenen Gifte*. Wie die übrigen Bakterien enthält auch der Rotlaufbacillus *Endotoxine*. Außer diesen sind für diesen Mikroben noch extracelluläre Giftsubstanzen anzunehmen, welche mehr oder weniger fest mit der Bakterienwand verbunden sind

u. aller Wahrscheinlichkeit nach in die Kulturbouillon übergehen können. Durch Abwaschen können diese Substanzen von dem Bacillus getrennt werden, worauf dieser in gewöhnlichen Dosen seine Pathogenität einbüßt. Dieser Verlust an Toxinen, zufolge der Abwaschung, wird bei weiterer Kultur bald wieder ausgeglichen. Durch die Abwaschung wird die Bakterienwandung permeabler gemacht, wodurch Fl. leichter in dieselbe eindringen können. — Hämolysinbildung kann in vitro für den Rotlaufbacillus nicht nachgewiesen werden.

Wegen der wachsartigen Hülle besitzt dieses Bakterium eine große Widerstandsfähigkeit gegen Auslaugung und Auflösung mittels Antiformin; es ist somit erst eine sehr starke Konzentration desselben zur Auflösung erforderlich. Durch Abwaschung mit physiologischer NaCl-Lsg. wird diese Resistenz gegen Antiformin erheblich herabgesetzt. (Folia microbiologica. Holländ. Beiträge z. gesamt. Mikrobiologie 2. Heft 1. 1—56. April. Rotterdam. Reichsseruminst. — Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

A. Osterwalder, *Milchsäurebildung durch Essigbakterien*. Zu den Verss. verwendete Vf. meist das Bakterium o, welches derselbe aus einem milchsäurestichigen Obstwein neben einer Bact. mannitopoeum angehörigen Art rein gezüchtet hatte, ferner ein aus nicht ganz rein schmeckendem Rotwein gezüchtetes Essigbakterium r. Diese beiden Essigbakterien bilden bei der Essigsäuregärung oft erhebliche Mengen Milchsäure als Nebenprod. Die von diesen Essigbakterien erzeugte Milchsäure tritt nur in Ggw. von A. auf und rührt von diesem her, sei es, daß sie direkt daraus entsteht, oder nachträglich aus der Essigsäure. Äpfelsäure wird von den genannten Essigbakterien angegriffen, vergoren, aber ohne B. von Milchsäure. Auf die Beurteilung der Weine wird die B. von Milchsäure durch Essigbakterien keinen Einfluß haben, weil stark essigstichige Weine als verdorben gelten und bei schwachstichigen die von Essigbakterien herrührende Milchsäure nicht in nennenswerten Mengen auftritt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 353—64. 30/A. [3/2.] Wädenswill. Schweiz. Versuchsanst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Schönfeld und K. Hoffmann, *Ozon als Desinfektionsmittel in der Brauerei*. Während das Ozonisieren der Gärkellerluft nur eine partielle Vernichtung der Keime zur Folge hatte, ließen sich kleinere Wassermengen mit geringem Keimgehalt durch Ozon vollständig sterilisieren. Die Verss. wurden in Flaschen ausgeführt. Bei der Ozonisierung größerer Wassermengen in offenen Gefäßen war absolute Sterilisation nicht zu erreichen. Bei größerem Keimgehalt war die desinfizierende Wrkg. keine ausreichende. Eine Hefenaufschlemmung konnte mit Ozon von vorhandenen Bakterien nicht vollständig befreit werden, ohne die Hefe selbst anzugreifen. (Wehschr. f. Brauerei 30. 261—65. 3/5. 276—79. 10/5. Berlin.) SCHÖNFELD.

L. Spiegel, *Bleivergiftungsgefahr in Betrieben und Vorkehrungen dagegen*. Kurze Besprechung. (Die Naturwissenschaften 1. 374—75. 18/4.) FÖRSTER.

H. D. Gibbs, F. Agcaoili und G. R. Shilling, *Über einige Nahrungsmittel der Philippinen-Inseln*. Bagoöny ist ein Gemisch von kleinen Fischen u. Salz, welches 3 Monate stehen bleibt. Einige Analysen dieses Nahrungsmittels, sowie einiger Abarten sind in dem Original einzusehen. — *Getrocknete Fische* (Daing, Tuyu, Tinapa) werden durch Trocknen in der Sonne (ca. 2 Tage) hergestellt. Als Material dienen in der Hauptsache Anchovis (*Anchovia commersoniana*) Heringe (*Harengula moluccensis* Bleeker, *H. gibbosa* Bleeker), ein Fisch der Trichiuridaeen, und ein Fisch

der Haemielidaefamilie, ferner Leiognathus splendens (Cluv.) neben anderen Fischen. — *Balut* besteht aus halbausgebrüteten Eiern. Die Eier werden künstlich durch Einlegen in warmen Reis bebrütet. Eine Reihe von Analysen über das Eieralbumen sind dem Original eingefügt. Der *Hämoglobingehalt* der Eier steigt durch die Dauer der Brutperiode von 0,14% am 11. Tage auf 0,23% nach 21 Tagen. Ein 8 Tage altes Kücken enthält 0,47% Hämoglobin. Was den Nährwert des Balut anbelangt; so übertrifft derselbe den von frischen Eiern nicht. — *Locusts* sind Insekten, die in einigen Teilen der Philippinen als Nahrungsmittel Verwendung finden. — *Bihon*, *Misua* u. *Mique* sind aus Pflanzen hergestellte Nahrungsmittel. *Bihon* wird aus gemahlenem Reis hergestellt und ähnelt den Macaroni, *Misua* und *Mique* sind sehr ähnliche Produkte, die aus Weizenmehl hergestellt sind. — *Toyo-Sauce* ist eine Würze, die aus der Sojabohne (*Glycine hispida Maxim*) hergestellt wird, u. die der Worcestershire-Sauce ähnelt. — *Schokolade* wird in verschiedenen Qualitäten von den Eingeborenen hergestellt. (The Philipp. Journ. of Science. 7. A. 383—400. Dez. 1912. Manila, P. I. Lab. of Org. Chem. Bureau of Science and of Health.)

STEINHORST.

A. J. J. Vandevelde, L. Bosmans, F. Lèperre, J. Masson und A. Revijn, *Studien über die Brotgärung*. Zusammenhängende Darst. der von den Vff. während der letzten 6 Jahre ausgeführten einschlägigen Unterss. (vgl. C. 1908. I. 282. 1198; 1909. II. 737; 1910. II. 992; 1912. II. 1033. 1373. 1386). (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 53—61. 2/3. 86—95. 16/3. 123—30. 13/4. 136—41. 27/4. Gent.)

HENLE.

C. O. Swanson, J. W. Calvin und Edwin Hungerford, *Bildung von Säuren beim Lagern des Getreides: Bestimmungsmethode* (vgl. HART, WILLAMANN, S. 322, VOX, NEIDIG S. 833). Vorversuche ergaben bei Extraktionen von Getreide mittels W. 0,80% (0,84%) S. nach dem Mahlen 0,75% (1,22%) S. CO₂-Gegenwart ist von geringem Einfluß: wss. Extrakte nicht gekocht 1,22% (1,33%), gekocht 1,16% (1,30%). Eine Reihe von Verss. zeigt, daß mit A. eine bessere Extraktion als mit W. erreicht wird, u. zwar wirkt 95%iger Alkohol besser als 50%iger; jedoch in so geringem Maße, kaum 0,1% besser, daß in der Praxis vorteilhafter mit 50%igem A. gearbeitet wird. Eine einmalige Extraktion wirkt meist nicht erschöpfend, am besten wird ca. 15—30 Minuten unter tüchtigem Schütteln mittels der Maschine extrahiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 476—83. April (15/2.) Kansas Agricultural. Exp. Station.)

STEINHORST.

Agrikulturchemie.

E. Schaffnit, *Der Schneeschimmel und die übrigen durch Fusarium nivale Ces. hervorgerufenen Krankheitserscheinungen des Getreides*. Der Schneeschimmel, dessen morphologisches u. physiologisches Verhalten ausführlich beschrieben wird, enthält folgende Enzyme: Invertase, Glykosidase, Protease, Amylase, Oxydase, Peroxydase, Katalase, Lipase u. vielleicht auch eine Cellulase. Junge Getreidepflanzen werden von *Fusarium nivale* leichter infiziert als ältere. Dieser verschiedene Dispositionszustand erklärt sich wohl aus dem höheren Gehalt der Zellmembranen älterer Pflanzenteile an Cellulose u. SiO₂. Als Beizmittel für die Samen zum Schutz gegen *Fusarium* bewährten sich HgCl₂, CuSO₄, Formalin und Chinosol (schwefelsaures Dioxychinolin). Letzteres ist für den tierischen Organismus so gut wie ungiftig. (Landw. Jahrb. 43. 520—648. 25/1. Bromberg. Abt. für Pflanzenkrankheiten des Kaiser-WILHELMS-Inst. für Landwirtschaft.)

KEMPE.

Franz Dafert, *Die Verwendung der neuen synthetischen Stickstoffdüngemittel in Österreich*. Angaben über den Verbrauch von Calciumcyanamid und Norgesalpetere für Düngezwecke in Österreich. (Bulletin du Bureau des Renseignements Agricoles et des Maladies des Plantes 3. 4 SS. Dezember 1912. Wien. Sep. vom Vf.) KEMPE.

G. Bredemann, *Untersuchungen über das Bakterienimpfpräparat „Heyls concentrated Nitrogen Producer (Composite Farmogerm)“*. Dieses aus Amerika in den Handel gebrachte Präparat, das die Fruchtbarkeit des Bodens erhöhen soll, besteht aus Kulturen von 2 verschiedenen Knöllchenbakterien, wahrscheinlich Seradella- bzw. Lupine- und Luzerne- bzw. Gelbkllee-Bakterien. Eine günstige Wrkg. auf Nichtleguminosen, die nach den Prospekten über das Präparat angenommen werden mußte, war nicht vorhanden. Die in dem Präparate geübte Mischung verschiedener Knöllchenbakterienarten bietet für die Praxis gegenüber den bewährten Reinkulturen keinen Vorteil, zumal nicht gesagt wird, für welche Leguminosenarten das Impfpräparat dienen kann. (Landw. Jahrb. 43. 669—94. 18/2. Harleshausen [Cassel.] Landw. Versuchsstation.) KEMPE.

Paul Ehrenberg und Gisbert Freiherr von Romberg, *Zur Frostwirkung auf den Erdboden*. Vf. nahmen Hygroskopizitätsbestimmungen an verschiedenen Böden, nach wiederholtem Gefrieren u. Auftauen vor. Bei Böden, die eine geringe *Beeinflussung ihrer Kolloide durch Frost* erwarten ließen, zeigte sich eine Erhöhung der Hygroskopizitätswerte bis 8% durch Frost, die auf eine Zerteilung der Bodenteilchen durch Frost hinweist. Bei Böden dagegen, die eine erhebliche Beeinflussung ihrer Kolloide durch Frost erwarten lassen, wirkt dieser Erhöhung der Hygroskopizität, die durch Koagulation der Bodenkolloide herbeigeführte Verminderung entgegen. Bei solchen Böden wurden Hygroskopizitätsverminderungen bis 4% beobachtet. (Journ. f. Landw. 61. 73—86. 26/3. Hann.-Münden. Chem. Inst. der Forstakademie.) KEMPE.

Harald B. Christensen, *Mikrobiologische Untersuchungen von Hoch- und Niedermoorortf*. Zwischen diesen beiden Mooren besteht bezüglich des mikrobiologischen Zustandes ein durchgreifender Unterschied, durch die stoffumsetzende Fähigkeit gemessen. Der Hochmoortorf hat sich durch folgendes Verhalten gekennzeichnet: Es besitzt schwache Pepton zers. Fähigkeit (Fäulniskraft), keine KNO₃ bildende Fähigkeit, verhältnismäßig bedeutende Denitrifikationskraft, außerordentlich schwache Fähigkeit, Cellulose zu zers., und sehr geringe mannitumsetzende Wrkg. — Das Niedermoorortf besitzt verhältnismäßig kräftige Pepton zers. Fähigkeit, kräftige Nitrifikationswrkg., sehr starke denitrifizierende Fähigkeit, schwach Cellulose zers. Fähigkeit und kräftige, Mannit umsetzende Fähigkeit.

Zwischen den zwei untersuchten Hochmoorflächen waren in biologischer Hinsicht keine besonders großen Unterschiede vorhanden; zwischen den zwei Niedermoorflächen ist der Unterschied bezüglich der Pepton und der Cellulose zers. Fähigkeit ein ziemlich erheblicher, was wahrscheinlich auf den großen Unterschied in der Rk. dieser Moore zurückzuführen ist. Innerhalb der einzelnen Areale ist die Übereinstimmung zwischen den untersuchten Proben allgemein eine gute. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 414—31. 30/4. Kopenhagen. Staatl. Pflanzenunters.-Lab.) PROSKAUER.

Fritz Seemann, *Über die Verwendung der Phonolithe des böhmischen Mittelgebirges zu Düngezecken*. Die Phonolithe des böhmischen Mittelgebirges sind mineralogisch und chemisch bzgl. ihrer Verwendbarkeit als Kalidüngemittel viel ungünstiger zusammengesetzt als die Leucitporphyre der Eifel. Da schon Düngungs-

versuche mit letzteren, als Phonolithmehl oder Kalisilicat in den Handel gebrachten Gesteinen, unbefriedigende Resultate gebracht haben, dürfte dies bei einer Verwendung der böhmischen Phonolithe als Düngemittel in noch höherem Grade der Fall sein. (Landw. Jahrb. 43. 509—20. 25/1. Aussig.) KEMPE.

Leopold Seidler, *Untersuchungen über den Umsatz der Phosphorsäure im Pflanzenorganismus in verschiedenen Vegetationsstadien und bei verschiedenen Phosphorsäuredüngungen*. Gefäßversuche mit Gerste und Hafer führten zu folgenden Ergebnissen: Übereinstimmend mit den Beobachtungen STANISZKIS (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau. 1909. 95; C. 1909. II. 918) zeigte es sich, daß bei den oberirdischen Teilen der ganzen Pflanze der N-Gehalt bis zur letzten Ernte stieg. In den Wurzeln dagegen wurde sehr oft ein Rückgang dieses Nährstoffes beobachtet. Die Regel bildete diese Abnahme bei den Haferwurzeln. Die Aufnahme der Gesamtphosphorsäure verlief keineswegs parallel mit der B. der Trockensubstanz. Die anorganischen Phosphate werden, nachdem sie zunächst in recht bedeutenden Mengen von den Pflanzen aufgenommen sind, im Laufe der Vegetation großenteils zu organischen P-Verbb. umgesetzt. Bei den organischen phosphorhaltigen Verbb. handelt es sich bei der Gerste meistens um Eiweißkörper und Lecithine, während diese beim Hafer oft durch das Phytin übertroffen werden. Die Phosphorsäure des Phytins, welche meistens nur einen geringen Bruchteil der Gesamtphosphorsäure bildet, nimmt bei den oberirdischen Teilen u. der ganzen Pflanze fast immer bis zum Ende der Vegetation zu, bei den Wurzeln dagegen wurde eine beinahe ständige Abnahme beobachtet. Das Verhältnis der anorganischen zur organischen Phosphorsäure verschiebt sich mit zunehmender Vegetation bei der Gerste zugunsten der organischen phosphorhaltigen Verbb. Auch beim Hafer wurde diese Beobachtung gemacht, doch blieb in den meisten Fällen die organische Phosphorsäure hinter der anorganischen zurück. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 563—610. Hamburg-Horn. Vegetationsstation der Landw. Vers.-Station.) KEMPE.

Eilhard Alfred Mitscherlich und Richard Floess, *Über den Einfluß verschiedener Vegetationsfaktoren auf die Höhe des Pflanzenertrages und über die gegenseitigen Beziehungen der bodenkundlichen Vegetationsfaktoren*. Vegetationsverss., bei denen physikalische Vegetationsfaktoren (Licht, Bodenwärme, Wasser) den am meisten im Minimum befindlichen Vegetationsfaktor bildeten, bestätigten die logarithmische Formulierung des Gesetzes vom Minimum. (Landw. Jahrb. 43. 649—68. 25/1. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. d. Univ. Abt. f. Pflanzenbau.) KEMPE.

E. Blanck, *Die Bedeutung des Kalis in den Feldspaten für die Pflanzen* wurde in Ergänzung früherer Unterss. des Vfs. (Journ. f. Landw. 60. 97; C. 1912. II. 1146) durch *Vegetationsversuche* mit Hafer geprüft. Die früher gemachte Schlußfolgerung, daß die Glimmer eine geeignetere Kaliquelle darstellen, als die Feldspate, wurde bestätigt. Ebenso wie die Verwitterungs- und Zersetzungsfähigkeit der Feldspate mit dem Gehalt an Kalk und Natron zunimmt, so nimmt auch ihre Fähigkeit, ihr Kali an die Pflanzen abzugeben, im gleichen Sinne zu. Dementsprechend bildeten die Kalknatronfeldspate Oligoklas, Labradorit und Albit eine weit bessere Kaliquelle für die Pflanze, als die Kalinatronfeldspate Mikroklin und Orthoklas. (Journ. f. Landw. 61. 1—11. 26/3. 1913. [September 1912.] Breslau. Agrikult.-chem. Inst. d. Univ.) KEMPE.

Georg Wiegner, *Die Festlegung des Stickstoffs durch Zeolithe*. Das früher auf physikalisch-chemischem Wege untersuchte Verhalten der künstlichen Zeolithe (Per-

mutite) gegen Ammoniumsalze (Journ. f. Landw. 60. 111; C. 1912. II. 1306) wurde durch *Vegetationsversuche*, bei denen Hafer als Vorfrucht, u. Buchweizen als Nachfrucht diente, geprüft. Hierbei wirkte die Zugabe von Ca-Zeolith ertragssteigernd auf die Trockensubstanzernten von Vorfrucht u. Nachfrucht. Die gesamte N-Ernte wurde durch die Zugabe von Zeolith nicht vermindert. Der Zeolithzusatz beförderte anscheinend vor allem die N-Ablagerung im Korn. Es erfolgt also die Festlegung durch Zeolithe nicht etwa so, daß dauernd ein konstanter Teil des N vollkommen der Lsg. entzogen wird, sondern so, daß sich ein leicht verschiebbares Gleichgewicht zwischen den Ionen der Lsg. und den Basen im Bodenkörper einstellt. Das NH_4 -Ion wird in dem Maße aus dem Zeolith nachgeliefert, als NH_4 entweder in NO_3 -Anion umgewandelt, oder sonst der Lsg. entzogen wird. (Journ. f. Landw. 61. 11—56. 26/3. Göttingen. Lab. für Chemie u. Bakteriologie der Milch u. landw. Versuchsfeld der Univ.) KEMPE.

A. Morgen, C. Beger und F. Westhauser, *Über den Futterwert der eingesäuerten Zuckerrübenblätter für Milchtiere*. Bei den Fütterungsversuchen der Vf. mit Schafen und Ziegen wurde durch den teilweisen Ersatz von Eiweiß durch die nicht eiweißartigen N-Verbb. der angesäuerten Rübenblätter der Ertrag an Milch u. Milchbestandteilen nicht unbedeutend herabgedrückt. Auch nach Ausschaltung der Wrkg. der Nichteiweißstoffe lieferten die Rübenblätter noch geringere Erträge als das Grundfutter. Sie müssen also noch andere minderwertige, oder vielleicht geradezu schädigend wirkende Stoffe enthalten; wahrscheinlich sind dies die organischen SS. Die vielfach verbreitete Annahme, daß die Rübenblätter ein die Milchbildung beförderndes Futtermittel sind, ließ sich nicht bestätigen. Die Verfütterung von Milchsäure in Mengen, wie sie den durch die Rübenblätter den Tieren zugeführten Mengen an Gesamtsäuren entsprechen, wirkte nicht günstig auf die Milchbildung ein. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 637—66. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

M. Kling, *Über die Zusammensetzung und den Wert der Rebentriebe als Futtermittel*. Die während des Sommers aus den Weinbergen ausgeschnittenen Rebentriebe, die in den Weinbaugenden vielfach als Futtermittel benutzt werden, wurden vom Vf. analysiert. Sie bestehen im Mittel aus 71,6% Blättern u. 28,4% Holzteilen. Die frischen Weinblätter enthalten im Mittel 73,06% W., 4,86% Rohprotein, 1,16% Rohfett, 14,47% N-freie Extraktstoffe, 4,08% Rohfaser, 2,37% Asche, 24,59% organische Substanz, 2,26% Pentosane. In der Asche der Weinblätter sind durchschnittlich 11,66% P_2O_5 , 32,04% CaO, 18,61% K_2O . Die frischen, grünen Holzteile der Rebentriebe enthalten im Mittel 71,43% W., 1,33% Rohprotein, 0,25% Rohfett, 16,60% N-freie Extraktstoffe, 9,04% Rohfaser, 1,35% Asche, 27,22% organische Substanz, 6,40% Pentosane. In der Asche sind im Mittel 0,16% P_2O_5 , 0,26% CaO, 0,46% K_2O . Hiernach stellen gesunde Rebentriebe ein gutes und brauchbares Futtermittel dar. Mit Bordelaiser Brühe bespritzte und von Pilzkrankheiten befallene Rebentriebe sind aber von der Verfütterung auszuschließen. (Landw. Vers.-Stat. 79 und 80. 737—71. Speyer. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

A. Köhler, *Versuche mit Schweinen über die Wirkung nichteiweißartiger Stickstoffverbindungen auf den Eiweißansatz* wurden vom Vf. auf KELLNERS Veranlassung ausgeführt. 3 noch wachsenden Schweinen wurde in gesonderten Versuchsabschnitten N in Form von Eiweiß, Asparagin und Ammoniumacetat gegeben. Während diese Fütterungsverss. hinsichtlich des essigsäuren Ammoniums zu keinem sicheren Resultate führten, ergab sich hinsichtlich des Asparagins mit Bestimmtheit, daß dieses keine Steigerung des Eiweißansatzes zuwege brachte, sondern daß es wie beim Fleischfresser den Eiweißverbrauch erhöhte. Es kommt da-

her als Ersatz für Nahrungseiweiß bei der Ernährung des Schweines nicht in Frage. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 623—36.) KEMPE.

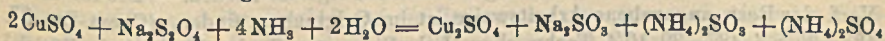
Gustav Fingerling, *Beiträge zur Frage der Verwertung von Kalk und Phosphorsäureverbindungen durch den tierischen Organismus. II. Verwertung der hauptsächlichsten Phosphorverbindungen durch Wiederkäuer.* (I. vgl. Landw. Vers.-Stat. 75. 1; C. 1911. II. 158.) Fütterungsversuche an Ziegen zeigten, daß wesentliche Unterschiede hinsichtlich der Verwertbarkeit der verschiedenen in den Futtermitteln enthaltenen P-Verbb. nicht bestehen. Die schlechte Verwertung der P-Verbb. der Rauhfuttermittel kann daher nicht auf einer unterschiedlichen Verwertbarkeit der in ihnen enthaltenen P-Verbb. beruhen, sondern muß andere Ursachen (vgl. Biochem. Ztschr. 37. 266; C. 1912. I. 601) haben. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 847 bis 870. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

Analytische Chemie.

Maurice Billy, *Einfache Methode zur Bestimmung der Dichte der Mineralpulver.* Vf. schaltet die Wrkg. der die Pulver umgebenden Gashülle bei der pyknometrischen Best. der D. dadurch völlig aus, daß er anstatt W. ausgekochte, etwa n. Kalilauge verwendet und die Luft in dem App. durch CO₂ ersetzt. Die dem Pulver anhaftende CO₂ wird alsdann durch die Kalilauge gel. und unschädlich gemacht. Die Arbeitsweise ist die übliche. Das Pyknometer hat die Form eines Zentrifugenröhrchens erhalten; ein kleiner Hilfsapp. (Fig. im Original) erleichtert das Verdrängen der Luft im Pyknometer durch CO₂ und das Füllen desselben mit der Kalilauge. Die Genauigkeit der Bestst. erreicht häufig $\frac{1}{8000}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1065—67. [7/4.].) DÜSTERBEHN.

H. Will, *Einfluß der Konzentration der Würze auf die Entwicklung der Organismen bei der biologischen Untersuchung von Brauwasser.* Bei der biologischen Brauwasserunters. ist die Konzentration der verwendeten Würze, besonders der Gehalt an Hopfenbestandteilen, von Bedeutung. Durch Verdünnung der Würze kann die Entwicklungsmöglichkeit und -schnelligkeit der in einem gegebenen W. vorhandenen Organismen gesteigert werden. Diese Steigerung stellt eine Fehlerquelle bei der biologischen Wasserunters. nach dem Verf. von WICHMANN dar. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 157—59. 29/3.; 165—67. 5/4. [Februar.] München.) KEMPE.

E. Bosshard und W. Grob, *Methoden zur Analyse von Hydrosulfit.* I. Es werden zuerst die empfohlenen Verff. zur Analyse von Hydrosulfit einer Kritik unterzogen, dann werden eigene, möglichst genaue u. kurze Zeit erfordernde Verff. angegeben, welche gestatten, ohne zu komplizierte Apparatur den Gehalt eines Hydrosulfitpräparates an hydroschwefliger Säure zu bestimmen. — Es wurde schließlich der Weg eingeschlagen, den Einfluß der Verunreinigungen des Hydrosulfits auf die Titration mittels Kupferlsg. festzustellen und auszuschalten. Dadurch wurde diese Methode so vereinfacht, und ihre Genauigkeit derart erhöht, daß sie nicht nur für technische Zwecke anwendbar ist, sondern als Normalmethode zur Kontrolle der übrigen dienen kann. -- Bei der Titration nach:



wird als inertes Gas Stickstoff aus Bomben verwendet, welcher durch KOH, dann durch eine oder zwei Flaschen mit alkal. Hydrosulfitlsg. nach FRANZEN, dann über drei glühende Kupferspiralen geführt wird. Weniger gut ist (im KIPPSchen App.

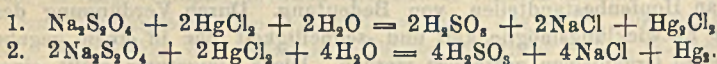
nach HENZ entwickelter) Wasserstoff. Von dem krystallisierten Kupfersulfat wurde der Gehalt an Cuprisalz jeweils elektrolytisch bestimmt. Es empfiehlt sich, die Kupferlsg. mit einem größeren Überschuß an Ammoniak zu versetzen, da die Verunreinigungen des Hydrosulfits namentlich in alkal. Lsg. wenig reduzierend wirken (auf 1 l 4,469 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1 ccm der alkal. Kupferlsg. entspricht 0,001132 g Cu). Die Vf. kamen zum gleichen Resultat wie SCHÜTZENBERGER u. BERNTHSEN daß, wenn das Hydrosulfit in zu großer Konzentration ist, das Kupfersulfat teilweise bis zu Kupfer reduziert wird. Um das Kupfersulfat mit Hydrosulfit von kleinster Konzentration zusammenzubringen, wurde die ammoniakal. Kupferlsg. direkt dem festen Hydrosulfit zugefügt. — Von den Verunreinigungen des Hydrosulfits üben die eventuell vorhandenen geringen Mengen von Sulfid und Thiosulfat keinen zu berücksichtigenden Einfluß aus. Die Prodd. der Oxydation von Hydrosulfit sind Bisulfit und Bisulfat. Für die Titration mit ammoniakal. Kupferlsg. kommt aber nur Sulfit in Betracht, da stets Ammoniak im Überschuß vorhanden ist. Der Einfluß des Sulfits ist aber, wie schon BERNTHSEN fand, in alkal. Lsg. geringer als in saurer. — Auf Grund aller dieser Beobachtungen wird eine *neue Ausführung der Hydrosulfittitration mit ammoniakal. Kupfersulfat* empfohlen, welche im Original mitgeteilt ist.

Acidimetrische Methode. Die Oxydation des Hydrosulfits durch den Luft-sauerstoff verläuft nach der Gleichung:



wobei allerdings etwas mehr Sulfit als Sulfat entsteht. Ein Mol. Hydrosulfit gibt also zwei Äquivalente sauer reagierende Stoffe und durch acidimetrische Titration dieser nach der Oxydation läßt sich der ursprüngliche Gehalt an Hydrosulfit ermitteln. Der Säuregehalt des Präparates vor der Oxydation ist zu bestimmen und in Abrechnung zu bringen. Die Titration ist in Wasserstoff auszuführen, rasch mit Phenolphthalein als Indicator, am besten mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge (wegen des Carbonatgehaltes der Natronlauge).

Bestimmung des Hydrosulfits mit Quecksilberchlorid. Das Quecksilberchlorid wird von Natriumhydrosulfit nach folgenden Gleichungen reduziert:



Wird zu einem großen Überschuß von k. gesättigter HgCl_2 -Lsg. Hydrosulfit zugegeben, so ist der ausfallende Nd. zuerst schwarz und wird durch längeres Schütteln grauweiß. In Jod-Jodkaliumlsg. löst er sich auf und der Jodüberschuß läßt sich mit Thiosulfat entfärben; die Lsg. wird vollkommen klar, ein Zeichen, daß kein Schwefel ausgeschieden worden ist. Der größte Teil des Nd. ist Hg_2Cl_2 , u. reagiert mit Jod-Jodkalium nach: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 6\text{KJ} + \text{J}_2 = 2\text{KCl} + 2\text{HgJ}_2\text{K}_2\text{J}_2$. Der kleinere Teil, fein verteiltes Hg, wird nach einiger Zeit ebenfalls gelöst nach $\text{Hg} + \text{J}_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 \cdot \text{K}_2\text{J}_2$. Von den Verunreinigungen des Hydrosulfits wirkt schweflige S. langsam auf HgCl_2 reduzierend zu Hg_2Cl_2 ; neutrales Sulfit wirkt aber bedeutend langsamer, daher muß zu diesen Bestst. stets eine mit Bicarbonat versetzte Lsg. genommen werden. Bicarbonat fällt HgCl_2 nicht; der bei einem Gehalt des Bicarbonats an Carbonat ausfallende Nd. von rotem basischen Quecksilbercarbonat stört nicht, denn er kann gut mit HCl aufgelöst werden. — Die für dieses Verf. der Best. angegebene Arbeitsweise ist im Original zu finden. (Chem.-Ztg. 37. 423—25. 8/4. 437—39. 10/4. Techn.-chem. Lab. Eidgenöss. Techn. Hochschule. Zürich.)

BLOCH.

E. Bosshard und W. Grob, Neues Verfahren zur Titration der schwefligen Säure, sowie der schwefligen Säure neben Thioschwefelsäure. Um ein Hydrosulfit-

präparat auf einen Gehalt an Thiosulfat zu prüfen (vgl. vorstehendes Referat), wurde dessen mit Luftsauerstoff oxydierte Lsg. mit Quecksilberchlorid versetzt. Es zeigte sich keine Schwefelausscheidung, also war kein Thiosulfat vorhanden. Bei der nachfolgenden Titration des durch Oxydation des Hydrosulfits entstandenen Bisulfits u. Bisulfats mit Lauge unter Anwendung von Methylorange als Indicator zeigte sich, daß sowohl das Bisulfit als auch das Bisulfat mit Lauge neutralisiert werden mußten, bis die Farbe des Methylorange von rot in gelb übergang, trotzdem das Bisulfit unter gewöhnlichen Umständen auf Methylorange neutral reagiert. Diese saure Rk. mußte also auf den Einfluß des HgCl_2 zurückgeführt werden. — Die Titration von Natriumbisulfit unter Anwendung von Phenolphthalein erreicht ihren Neutralpunkt, wenn alles NaHSO_3 in Na_2SO_3 übergeführt worden ist. Auf Methylorange reagiert NaHSO_3 neutral, Na_2SO_3 aber alkal. Wird nun dem Gemisch von wenig Na_2SO_3 mit viel NaHSO_3 Quecksilberchlorid zugegeben, sowie etwa 1 g reines Kochsalz zur Aufhebung der schwach sauren Rk. des HgCl_2 , so reagiert das ganze auf Methylorange sauer, und es wird sämtliche schweflige S. freigemacht und kann mit Lauge titriert werden. Zur Titration des Gemisches von Sulfid und Bisulfit titriert man mit HCl und Methylorange bis orange; die Lsg. reagiert dann neutral, wenn nach der Gleichung:



das Sulfid in Bisulfit umgewandelt ist; die dazu gebrauchte Menge HCl entspricht der Hälfte des Sulfits. Nun werden 300 ccm gesättigte HgCl_2 -Lsg. u. etwas reine Kochsalzlg. zugegeben, worauf sich die Fl. rot färbt. Man titriert mit NaOH bis zum Verschwinden der roten Farbe; die Menge NaOH ergibt die Gesamtmenge der schwefligen S. Von dem Gesamtverbrauch an Alkali wird das für Neutralisation des Natriumbisulfits (gebildet aus dem Natriumsulfid durch Titration mit HCl) nötige Alkali abgezogen und damit ist der Bisulfitgehalt bestimmt.

Dieselbe Methode kann auch angewendet werden, wenn *Thiosulfat neben Bisulfit und Sulfid bestimmt* werden soll. Das Thiosulfat reagiert auf Methylorange neutral; wird aber Quecksilberlg. im Überschuß zugegeben, so läßt sich die nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ entstehende Salzsäure bequem titrieren. 1. Man bestimmt also in der Lsg. der Salze zuerst das Sulfid, indem man mit HCl titriert, bis die Farbe des Methylorange von gelb in orange umschlägt; aus dem Salzsäureverbrauch wird der Sulfidgehalt berechnet. 2. Dann wird nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{5}$ -n. NaOH weiter titriert bis zum Auftreten der roten Farbe; aus dem Verbrauch an NaOH berechnet sich der Gesamtgehalt an schwefliger S.; die Differenz von 2. und 1. ergibt den Bisulfitgehalt. 3. Zur Best. des Thiosulfatgehalts wird einer weiteren Probe überschüssiges Quecksilberchlorid zugegeben, 1 g reines Kochsalz zugefügt und die gebildete HCl unter Zusatz von 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4Cl (zur Vermeidung eines Nd. von HgO) unter Verwendung von Methylorange titriert. Dabei wird aber gleichzeitig auch die vorhandene schweflige S. titriert, weil bei der Titration HgCl_2 zugegen ist. Der Thiosulfatgehalt berechnet sich aus der nach 3. verbrauchten Lauge minus der für die Neutralisation des Bisulfits verwendeten. (Chem.-Ztg. 37. 465—66. 17/4. Techn.-chem. Lab. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.)

BLOCH.

M. Popp, J. Contzen, H. Hofer und H. Mentz, *Die lösliche Kieselsäure in Thomasmehlen und ihr Einfluß auf die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure.* Bei der direkten Best. der Phosphorsäure in Thomasmehlen (Fällung des citronensauren Auszuges mit Ammoniumcitratlg. u. Magnesiamixtur) kann der Nd. Kieselsäure enthalten, so daß Differenzen gegenüber den nach der Methode der Kieselsäureabscheidung durch HCl erhaltenen Werten bis zu mehr als $\frac{1}{2}\%$ ent-

stehen. Die Kieselsäure wirkt nur dann schädlich, wenn ein Thomasmehl arm an l. Fe ist. Die citronensauren Auszüge enthalten die Kieselsäure nach optischen Unterss. in krystalloider Lsg. In alkal. gemachten Auszügen dagegen ist sie in kolloidem Zustande gel. Durch Zusatz von Fe-Salzen zu dieser Lsg. wird sie in Lsg. gehalten, was wohl durch Schutzkolloidwrkg. zu erklären ist. Nach diesen Beobachtungen haben Vff. folgende Eisencitratmethode ausgearbeitet (vgl. auch POPP, Chem.-Ztg. 36. 937; C. 1912. II. 955): 50 ccm des citronensauren Auszuges werden nacheinander mit 25 ccm Eisencitratlg., 10 ccm 0,3%ig. H_2O_2 -Lsg. und 25 ccm Magnesiummischung versetzt. Die benutzten Lsgg. werden folgendermaßen hergestellt: 1000 g Citronensäure werden mit einer Lsg. von 30 g $FeCl_3$ in 50 ccm W. übergossen und gut durchgerührt. Dann werden langsam 4000 ccm 20%ig. NH_3 zugefügt, bis alles gel. ist. Es wird auf 5 l aufgefüllt u. filtriert. Zur Darst. der Magnesiummischung werden 550 g $MgCl_2$ u. 700 g NH_4Cl in ca. 2 l W. gel., nach völliger Lsg. 1750 ccm 20%ig. NH_3 zugegeben, mit W. auf 10 l aufgefüllt und nach einigen Tagen filtriert. — Die Eisencitratmethode hat sich auch bei Veltersphosphaten bewährt. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 229—78. Oldenburg. Versuchsstation.)

KEMPE.

Alexander Charles Cumming und John Macleod, *Die Bestimmung des Quecksilbers als Metall auf trockenem Wege*. Zur Best. des Quecksilbers nach der Gleichung: $2HgX + 2CaO = 2CaX + 2Hg + O_2$, benutzt man ein ca. 20 cm langes und 5 mm weites Glasrohr, das an dem einen geschlossenen Ende und etwas entfernt vom anderen offenen Ende zu kleinen Kugeln aufgeblasen ist. In das Rohr bringt man zunächst die Substanz, füllt die Kugel mit Eisenfeile auf, die mit der Substanz durch Drehen des Rohres gut gemischt werden, füllt dann 8 cm des Rohres mit einem Gemisch gleicher Teile CaO und Fe , legt einen Asbestpfropfen vor und zieht das offene Ende des Rohres zu einer Capillare aus; während des Erhitzens sammelt sich das Hg in der vorderen, mit feuchtem Fließpapier gekühlten Kugel, nachdem das Rohr während des Erhitzens zwischen dem Pfropfen und der vorderen Kugel ebenfalls capillar ausgezogen worden war. An dieser Stelle wird das Rohr nach beendetem Vers. abgeschnitten, das Hg im trockenen Luftstrom bis zur Konstanz getrocknet und das Kugelrohr nach Entfernung des Hg zurückgewogen. Für Sulfide verwendet man ein Gemisch von 1 Tl. CaO , 2 Tln. Fe und 1 Tl. $PbCrO_4$. Bei unbekanntem Hg -Gehalt verwendet man 0,5 bis 1 g. Das Verf. ist bequem und gibt genaue Resultate. (Journ. Chem. Soc. London 1903. 513—16. März. Edinburgh. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

Joseph C. Bock, *Notiz über die Folinsehe mikrochemische Methode der Harnstoffbestimmung*. Um zu verhindern, daß beim Durchleiten von Luft durch die mit Alkali neutralisierte saure Fl. Säure mitgerissen wird, empfiehlt es sich, eine zweite, mit 45%ig. $NaOH$ beschickte Flasche vorzulegen. (Journ. of Biol. Chem. 14. 295 bis 298. April. Boston, Massachusetts.)

HENLE.

F. Barnstein, *Zur Untersuchung und Begutachtung einiger Mahlprodukte*. Bei der Untersuchung von Gerstenkleie handelt es sich oft darum, festzustellen, ob die mehligen Bestandteile des Futtermittels von Roggen, Weizen oder Gerste herühren. Während die Ausarbeitung einer bequemeren Methode zur Unterscheidung von Weizen- und Gerstenstärkekörnern nicht gelang, fand Vf. eine bequeme Methode zur Ermittlung von Weizen- und Gerstenmehl im Roggenmehl, die auf dem verschiedenen Verhalten der 3 Mehlartern gegen Diastaselösung beruht. Es werden nämlich die Stärkekörner des Roggenmehls durch Diastase bedeutend leichter gel., als die der beiden anderen Mehle, was sich durch Jodlösung leicht verfolgen läßt. — Für die mkr. Unters. der Mahlprodukte auf gewisse vegetabilische Bei-

mengungen weist Vf. darauf hin, daß man sich die Unters. wesentlich durch Abschlämmen des präparierten Materials erleichtern kann. — Für die Unters. der Gerstenkleie auf mineralische Beimengungen empfiehlt Vf. das von MACH (vgl. BARNSTEIN, Landw. Vers.-Stat. 63. 275; C. 1906. I. 263) angegebene Verf. (Landw. Vers.-Stat. 79 u. 80. 773—80. Möckern.) KEMPE.

Louis J. Curtman und Max Mosher, *Eine Studie über Zinnbestimmungen*. Wird zur Reduktion bei Zinnbest. ein Eisennagel verwendet, so nimmt man am geeignetsten für 5 ccm Gesamtvolumen einen $1\frac{1}{2}$ Zoll langen Nagel, zur Erhitzung genügt ein 3 Minuten langes Hineinhalten in ein kochendes Wasserbad. Die Säure betrage 2,5 ccm konz. HCl. Die kleinste Menge Zinn, die allein oder in Gegenwart von 250 mg Antimon bestimmt werden kann, beträgt 0,2 mg. Ein blinder Versuch ist bei Anwesenheit kleiner Zinnmengen stets auszuführen. Vf. bestätigen die Genauigkeit der von NOYES u. BRAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 181; C. 1908. I. 2203.) angegebenen Verwendung von ZINK zur Reduktion in saurer Lsg. Die Genauigkeit beträgt 0,5 mg. Die Analyse nach LONGSTAFF (Chem. News 80. 282; C. 1900. I. 226) durch Reduktion von Ammoniummolybdat ergibt bei Anwesenheit von 2,5 ccm konz. HCl in 10 ccm Vol. eine Genauigkeit von 0,01 mg Sn (bei Abwesenheit von Antimon); bei Ggw. von 250 mg Antimon kann noch 0,05 mg Zinn bestimmt werden. Die Anwesenheit von 5 mg Antimon ist ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Best. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 357—65. April (29/1.) New York. College of the City. Lab. of Analytical Chem.) STEINHORST.

E. K. Marshall jun., *Eine rasche klinische Methode zur Bestimmung von Harnstoff im Harn*. Man verd. 5 ccm Harn mit W. auf 100—125 ccm, fügt 2 ccm Sojabohnenextrakt u. einige Tropfen Toluol hinzu, läßt über Nacht stehen und titriert das gebildete NH_4 -Carbonat mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl und Methylorange. Eine zweite Harnprobe (gleichfalls 5 ccm) wird in derselben Weise behandelt, nur daß dieser Probe keine Enzym-lsg. zugesetzt wird; das Ergebnis dieser zweiten Titration ist von dem der ersten abzuziehen. (Journ. of Biol. Chem. 14. 283—90. April. JOHNS HOPKINS Univ.) HENLE.

M. Kashiwabara, *Über das Verhalten der Harnsäure zu Zinksalzen*. Mit Bezugnahme auf die Resultate von KOJO (Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 416; C. 1911. II. 1261), der in dem durch Zinksulfat bewirkten Nd. im Harn Harnsäure nachwies, wurde untersucht, wie Harnsäure und Harn zu Zinksalzen sich verhalten. Lsgg. von Harnsäure und harnsauren Salzen in W. gaben sehr voluminöse, schwer filtrierbare Ndd. Jedoch war die Fällung nicht vollständig. Die gebildeten Ndd. sind sehr zinkreich und harnsäurearm; es gelang nicht, Verbb. von rationeller Zus. zu erhalten. Bei direktem Versetzen des Harns mit 10%ig. Zinksulfatlsg. gelingt es, die Harnsäure quantitativ auszufällen. 100 ccm leicht alkalischer Harn wurden mit ca. 30 ccm 10%ig. Zinksulfatlsg. gefällt. Der entstandene Nd. wird nach sorgfältigem Auswaschen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (Zinkverf. I) oder durch Salzsäure (Zinkverf. II) zers. Verf. I steht bezüglich der Wiederauf-findung zugesetzter Harnsäure dem Silberverf. nicht nach. Bei der quantitativen Best. der Harnsäure im genuinen Harn (ohne Zusatz von Harnsäure) wurde nach dem Zinkverf. etwas mehr Harnsäure gefunden als nach dem Silberverf.

Die nach I erhaltene Harnsäure ist etwas dunkler gefärbt als die nach dem Silberverf. erhaltene. Die nach I erhaltene liefert beim Verbrennen keine Asche oder nur unwägbare Spuren; die nach II erhaltene Harnsäure ist meistens pulverig, filtriert sich schwer ab, ist stark bräunlich gefärbt u. hinterläßt meistens wägbar Mengen von Asche, die zum Teil Kieselsäure enthält. Für die Reinheit der nach I erhaltenen

Harnsäure sprechen auch einige an solcher ausgeführten N-Best. nach KJELDAHL. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 223—33. 4/4. [5/3.] Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Jacob Rosenbloom, *Quantitative chemische Analyse von menschlicher Galle*. Die Galle eines Patienten mit Gallenfistel (D. 1,02) wurde mit CaO behandelt, bei 40° eingedampft, pulverisiert u. analysiert. In 1000 Gewichtsteilen Galle wurden gefunden: 970,2 Tle. H₂O, 10,1 Tle. Gallensalze, 4,9 Tle. Mucin u. Pigment, 2,6 Tle. Cholesterin, 6,9 Tle. Fett, 2,6 Tle. Seifen, 6,4 Tle. Lecithin, 1,2 Tle. Fettsäuren, 9,2 Tle. anorganische Bestandteile. (Journ. of Biol. Chem. 14. 241—43. April. Pittsburgh, Pennsylvania. Biochem. Univ.-Lab.)
HENLE.

Technische Chemie.

J. Tillmans, *Die Sterilisierungsmethoden für Trinkwasser*. Eingehende Besprechung der Sterilisierung mittels Ozon, Chlor oder ultravioletter Strahlen. (Die Naturwissenschaften 1. 229—33. 7/3. Frankfurt a. M.)
FÖRSTER.

Ed. Monfang, *Über Alkalinität des Brauwassers*. Wasser, das keine alkal. Rk. zeigte, nahm eine solche beim Erhitzen an. Durch geeignete Zusätze von Neutral-salzen ließ sich diese Alkalität beeinflussen. CaCO₃ setzt sich beim Kochen mit NaCl-Lsg. teilweise in NaCO₃ u. CaCl₂ um. Ähnlich wirkt MgCl₂; CaCl₂ bewirkt dagegen eine Reduktion der Alkalinität des reinen CaCO₃. (Wchschr. f. Brauerei 30. 211—12. 5/4. Kirn a. N. Brauerei ANDRES.)
KEMPE.

E. Bischkopff, *Ein Beitrag zur Brauwasserfrage*. Unterss. darüber, wie sich durch geeignete Behandlung des Brauwassers der Carbonatgehalt desselben beeinflussen läßt. Über Einzelheiten vgl. Original. (Wchschr. f. Brauerei 30. 212—14. 5/4. 231—34. 12/4. Berlin. Analyt. Lab. der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.)
KEMPE.

G. Giorgis und Gino Gallo, *Beitrag zum Studium der Puzzolanerden*. (Vgl. GINO GALLO, Gazz. chim. ital. 38. II. 142; C. 1908. II. 1703.) Zur Unters. der technischen Brauchbarkeit der Puzzolane haben Vff. die Einw. von gesättigtem Kalkwasser auf dieselben studiert. Untersucht wurden zwei Prodd. von S. Paolo und von Pratolungo, die zwei ziemlich gleichwertige Prototype der romanischen Zemente darstellen, sowie ein Prod. von Bacoli. Je 2 g der verschiedenen Proben wurden fein gepulvert, unter täglichem, mehrstündigem Rühren 6 Monate mit gesättigtem Kalkwasser stehen gelassen. Die so entstandene schleimige Substanz wurde durch Dekantieren und Schlämmen von unverändertem Zement getrennt. Die so erhaltenen beiden Prodd. wurden folgendermaßen behandelt. I. In der ersten Portion wurde bestimmt der Gewichtsverlust bei 110° und dann der Glühverlust; sodann nach 1/2stdgn. Behandeln mit 1/1-n. HCl Best. der Zus. der sauren Lsg. und des geglühten Rückstandes. In der zweiten Portion Best. der CO₂ durch Einw. von HCl. Analyse der salzsauren Lsg., Behandeln des Rückstandes hiervon mit 5%ig. KOH, Analyse der Lsg. u. Best. des geglühten Rückstandes. II. In dem schleimigen Prod. wurde bestimmt der Gewichtsverlust bei 110° und der Glühverlust; Analyse des in 1/1-n. HCl u. des in 5%ig. KOH l. Teiles und Best. des geglühten Rückstandes.

Die analytischen Befunde sind in Tabellen gegeben (vgl. Original). Die beiden ersten Zemente liefern analoge Zahlen, dagegen zeigt der Puzzolan von Bacoli einen viel höheren unl. Rückstand. Nimmt man an, daß in den sauren, bezw. al-

kalischen Lsgg. die wirksamen Bestandteile der Zemente enthalten sind, so kann man daraus entnehmen, daß der Zement von Bacoli erheblich schlechter ist als die beiden zuerst genannten. In der Tat „bindet“ er auch viel langsamer „ab“. Durch die Einw. des CaO-W. scheint sich in den Zementen die Verb. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zu bilden. Da der unl. Rückstand eine etwas andere Zus. hat als das Ausgangsmaterial nehmen Vf. an, daß sich die Einw. des CaO-W. nicht gleichmäßig auf alle Komponenten des Materials erstreckt. Zum Schluß fügen Vf. noch einige Erläuterungen über ihre Methode zur Best. von Verfälschungen auf Grund der sich verändernden elektrischen Leitfähigkeit des abbindenden Mörtels bei, die sich gegen die Ausführungen MANZELLAS (Beitrag zum Studium der italienischen Puzzolanerden. Unters. über einen sizilischen Puzzolan, Gazz. chim. ital. An. 41. II. 1911) richten. (Gazz. chim. ital. 43. I. 353—61. 23/4. Rom. R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingeneri.) CZENSNY.

Harald Pedersen, *Studien über Vereinfachung der Verhüttung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze und Hüttenprodukte*. Technische Studie. Durch Vereinigung eines einmaligen Rohsteinschmelzens mit einem sulfatisierenden Rösten und Laugen des Steines u. Verwendung des Laugereirückstandes als Zuschlag bei dem Rohsteinschmelzen wurden Nickel u. Kupfer von großen Eisenmengen praktisch vollkommen geschieden und fast ohne Verlust ausgebracht. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 384—403. 8/4. Trondhjem [Norwegen] u. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

E. Lühder, *Ausbeute in geschlossenen Gärbottichen*. Bei der Gärung im geschlossenen eisernen Bottich beträgt die Ausbeute 68—69 l A. auf 100 kg Stärke. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 213—14. 24/4. Bromberg.) SCHÖNFELD.

Monfang, *Über Säurezunahme und Eiweißabnahme während der Gärung* (vgl. S. 1072). Bestimmend für die Säurezunahme soll die Zusammensetzung der Würze sein. Die absolute Säurezunahme ist bei Würzen mit geringster Anfangsazidität am größten und umgekehrt. Mit korrigiertem Wasser hergestellte Würzen zeigen größere absol. Säurezunahme und Eiweißabnahme, als die Parallelversuche mit gewöhnlichem W. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 177—79. 12/4. Kirn a. N.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld, *Das alte und das neue Malz. III. A. Der Stickstoffgehalt von Würze und Bier. B. Behandlung der Hefe*. (Vgl. S. 1150. 1312.) Der Gesamtwert des Eiweißes ist bei diesjährigen Würzen höher, die Gesamtmenge des assimilierbaren Stickstoffs relativ dieselbe wie im Vorjahr. Als Folge tritt Übernahrung, Klumpenbildung und Entartung der Hefe, sowie Herabsetzung der Gärkraft ein. Die Biere werden eiweißreicher ausfallen. Vf. empfiehlt zur Erhöhung der Gärkraft Anregung der Hefe durch Malzmehl. (Wechschr. f. Brauerei 30. 237—39. 19/4.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld, *Das alte und das neue Malz. IV. C. Große Empfänglichkeit des Bieres für Infektionen*. Vf. beschreibt Mittel zur Herabsetzung der letzteren. (Wechschr. f. Brauerei 30. 252—55. 26/4.) SCHÖNFELD.

E. Weber, *Die im Monat März 1913 untersuchten Malze*. Bericht über die Untersuchung von 417 Gerstenmalzen und 5 Weizenmalzen. Der Extraktgehalt war niedriger, als in der vorjährigen Kampagne (vgl. S. 1072). Der Eiweißgehalt war hoch. (Wechschr. f. Brauerei 30. 268—70. Berlin. Analyt. Lab. der Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.) SCHÖNFELD.

F. Rothenbach, *Was hat man in früheren Zeiten unter Essig verstanden, und welche Produkte sollten in Zukunft mit dem Namen Essig bezeichnet werden?* Vf.

verteidigt die Ansicht, daß unter der Bezeichnung „Essig“ nur das auf dem Wege der Gärung gewonnene Prod. zu verstehen sei. Andere Erzeugnisse sollen als Kunstprodd. gekennzeichnet werden. (Dtsch. Essigind. 17. 181—83. 25/4.) SCHÖNFELD.

I. Kondakow, *Der synthetische Kautschuk, seine Homologen und Analogen*. Vf. gibt einen Überblick der geschichtlichen Etappen bei der Synthese des Kautschuks und betont die Bedeutung seiner eigenen, früheren Untersuchungen auf diesem Gebiete. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 129. 162. 328. 338. 381. 408. 429; 16. 9. 45.) FRÖHLICH.

Kurt Gottlob, *Über synthetischen Kautschuk*. Kritisches Referat über das gleichnamige Buch von KONTAKOW (vgl. auch vorst. Ref.). (Gummi-Zeitung 26. 1546—48. 1532—84. 1623—32.) ALEXANDER.

René Vallier, *Gegenwärtiger Stand der kosmetischen Kunst*. Vf. hebt den Einfluß der Chemie auf die alte Kunst der Kosmetik hervor und gibt einen ausführlichen Überblick über die alten u. modernen Haarfärbemittel unter Anführung einer größeren Anzahl von Rezepten. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 33—43. 16/2. 63—73. 2/3. 106—16. 30/3.) ELLMEER.

O. Mohr, *Kohlespar-Schwindelmittel*. Die im Handel verbreiteten Kohlesparmittel erwiesen sich als Mischungen anorganischer (Na-, Mg-, Fe-) Salze, die durch Flammenfärbung lebhaftere Verbrennung der Kohle vortäuschen. (Wechschr. f. Brauerei 30. 246—47. 19/4.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 39a. Nr. 259721 vom 28/6. 1911. [13/5. 1913].

Wilhelm Pahl, Dortmund, *Verfahren zum Abscheiden von Kautschuk aus Kautschukmilch*. Das als Koagulierungsmittel benutzte Gas wird zum Zerstäuben der Kautschukmilch in einem injektorartigen Zerstäuber benutzt.

Kl. 39b. Nr. 259722 vom 26/5. 1912. [10/5. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250920; früheres Zus.-Pat. 256413; C. 1913. I. 976.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produktes*, darin bestehend, daß man statt alkalischer Mittel gerbstoffartige Prodd., z. B. Tannin, verwendet.

Kl. 42i. Nr. 259888 vom 21/5. 1912. [15/5. 1913].

Gustav Henkel, Berlin-Friedenau, *Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Gerinnungszeit von Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß ein membranbildendes Organ (unten offenes Capillarrohr o. dgl.) abwechselnd zur Berührung mit der Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit gebracht und wieder gehoben u. dabei die Zeit gemessen wird, bis der Stift beim Verlassen der nun gewonnenen Substanz einen Faden nach sich zieht.

Kl. 67c. Nr. 259985 vom 3/12. 1911. [13/5. 1913].

Reinhold von Walther, Dresden, *Putzmittel*, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Saponin.