Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 16. 22. April.

Apparate.

Heinrich Mache, *Ein einfacher Apparat zur Demonstration der Wilsonschen Versuche über die Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen.* Ein Glasrohr von 10 cm Länge und 6 mm Durchmesser ist oben durch eine gelatinierte und dadurch leitend gemachte Glasplatte verschlossen. Es enthält in horizontaler Stellung sechs Netze aus geschwärztem Messingdraht von 1 qmm Maschenweite. Der verschlossene Boden enthält einen Ansatz, durch welchen hindurch mit Hilfe eines Kautschukballes eine plötzliche Expansion der Luft im Glasrohr bewirkt werden kann. Außerdem ist von diesem Boden aus eine Elektrode (die andere kommuniziert mit der gelatinierten Deckfläche) eingeführt, sowie ein Hahn, der einige Tropfen W. zur Nebelbildung einzuführen gestattet. Ein seitlicher Ansatz enthält etwas Ra-Salz, das die α-Strahlen liefert. Beleuchtet man den App. seitwärts und blickt von oben auf die Glasplatte, so werden im Augenblick der Expansion die Bahnen der α-Teilchen sichtbar. Die Anordnung empfiehlt sich bei der großen Bedeutung dieser Erscheinung für die Atomistik als Demonstrationsvers. (Physikal. Ztschr. **15**. 288—89. 15/3. [5/2.] Wien. Physikal. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Otto Ruff, *Elektrische Vakuumöfen für hohe Temperaturen.* MÜLLER u. WOLF haben kürzlich (S. 597) einen elektrischen Vakuumofen beschrieben, der dem früher vom Vf. angegebenen überlegen sein soll. Die zum Vergleich angeführten Zahlen sind jedoch irreführend. Der Vf. hat selbst sein früheres Modell verbessert, wie mittels einer Reihe von Abbildungen demonstriert wird. Der neue Ofen hat sich außerordentlich bewährt und besitzt vor dem MÜLLERschen Ofen, da er vertikal, jener aber horizontal ist, den Vorteil, daß man die hocherhitzten Stoffe sehr rasch abschrecken kann. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 177—79. 15/3. [22/1.] Danzig-Langfuhr.) SACKUR.

Ulrich Raydt, *Über eine Abänderung des Tammannofens.* Bei dem von TAMMANN angegebenen Kurzschlußofen (vgl. z. B. HÜTTNER u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 215; C. **1905**. I. 581) dient zur Heizung ein stromdurchflossenes Kohlerohr; die Stromzuführung wird durch Kohlebacken bewerkstelligt, die durch Eisenschellen angepreßt werden. Die Haltbarkeit dieses Ofens kann wesentlich verbessert werden, wenn man diese Kohlebacken und Eisenschellen durch Kupferbacken ersetzt, die durch W. gekühlt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 185—86. 15/3. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.) SACKUR.

Theodor Paul, *Apparate zur Herstellung und Aufbewahrung von reinem Wasser in größerer Menge.* Es ist ziemlich schwierig, gutes destilliertes W. herzustellen und aufzubewahren, welches eine geringe spezifische Leitfähigkeit besitzt. Nach einer Diskussion der bisher beschriebenen Verff. stellt Vf. folgende Grundsätze

auf, die dieses Ziel zu erreichen gestatten. 1. Das benutzte Leitungswasser muß möglichst frei von organischen Stoffen sein und darf nicht mit den Laboratoriumsgasen in Berührung kommen. 2. Die Herst. muß in großem Maßstabe erfolgen, damit kleine Verunreinigungen sich auf eine große Wassermenge verteilen. 3. Die Dest. aus saurer u. alkal. Lsg. soll kontinuierlich vorgenommen werden. 4. Die Befreiung von absorbierter Kohlensäure muß nach der Dest. erfolgen. Nach diesen Grundsätzen hat der Vf. bereits 1901 einen App. gebaut (bei der Firma BITTER in Bitterfeld), der sich jahrelang ausgezeichnet bewährt hat. Derselbe liefert dauernd ein W. von der spezifischen Leitfähigkeit $0{,}8 \cdot 10^{-6}$, dessen Leitfähigkeit nach dem Durchströmen von CO_2-freier Luft auf $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ sinkt. Der App., sowie die Vorrichtung zum Aufbewahren werden durch Abbildungen erläutert. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 179—85. 15/3. [27/1.] München. Lab. für angewandte Chemie der Univ.) SACKUR.

A. Bubenik, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Zuckerfabrikslaboratorien.* Vf. berichtet über ein Verf., nach dem mittels einer von ihm konstruierten Wage, die an Hand von Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, nicht nur die D. von Fll., sondern auch fester Stoffe leicht und schnell bestimmt werden kann. Der App. wird von AL. KREIDL, Prag, angefertigt; zu bestellen beim Vf. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**. 252—64. Februar. Přelouč. Zuckerfabrik.) RÜHLE.

Charles Baskerville, *Apparat zur Entnahme von Staub- und Bakterienproben aus der Luft.* Der App., der leicht transportabel ist, besteht in der Hauptsache aus einem kleinen Elektromotor, der eine Pumpe antreibt, einer Luftkammer und einem Manometer zum Messen der Luftgeschwindigkeit. Die Luft passiert vor dem Eintreten in das System ein Zucker- oder Sandfilter. Alles nähere besagt die Abbildung, betreffs der auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 238—39. März. [12/2.] New York. College of the City.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Bancelin, *Absolute Messung von Adsorptionskoeffizienten.* Bei der Adsorption gel. Stoffe durch feste Körper hat man bisher als adsorbierende Stoffe stets solche von unbekannter Oberfläche benutzt. Um definierte Oberflächen anzuwenden, deren Größe bekannt war, und die chemisch unangreifbar sind, wurde Glas in Form von Blättchen benutzt. Eine bekannte Lsg. eines Farbstoffs wurde mit diesen Glasblättchen geschüttelt, worauf die Konzentrationsabnahme colorimetrisch bestimmt und die pro qcm Glasfläche adsorbierte Menge berechnet wurde. Bei Lsgg. verschiedener Konzentration mit einem nicht genannten Farbstoff wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Konzentration der Lsg. in g pro ccm . . .	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Adsorbierte Menge in g pro qcm	$2 \cdot 10^{-8}$	$8{,}7 \cdot 10^{-8}$	$14 \cdot 10^{-8}$	$40 \cdot 10^{-8}$

Bei anderen Farbstoffen wurden analoge Ergebnisse erzielt. Es wurden dann auch Verss. mit mkr. Tröpfchen von bekannter Größe aus Gummigutt angestellt, die nach der Zentrifugiermethode von PERRIN gewonnen waren. Auch hier waren die Ergebnisse von derselben Größenordnung wie vorher. Wurde eine 0,001-n. Kochsalzlsg. angewendet, so war die adsorbierte Menge $14 \cdot 10^{-8}$ pro qcm. Zur Best. der Konzentrationsänderung wurde das Nephelometer angewendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 791—92. [16/3.*].) MEYER.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie.* Fortschrittsbericht vom 1. Juli bis 31. Dez. 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **9**. 177—88. 1/4.) FÖRSTER.

J. Stark, *Über die inneratomische und die lichtschwingende Geschwindigkeit der Serienelektronen.* (Vgl. S. 214 und 600.) Vf. unterscheidet drei Arten von Geschwindigkeiten eines Elektrons, die äußere, die es mit dem Atomzentrum teilt, die inneratomische, die es relativ zu diesem im Dunkeln besitzt, und die lichtschwingende, die unter Wrkg. der Belichtung eintritt. Je nach dem Größenverhältnis dieser drei Geschwindigkeiten können verschiedene Effekte zustande kommen. Da in einem Felde von 30000 Gauß die Zeemankomponenten noch scharf erscheinen, so muß die inneratomische Geschwindigkeit der Serienelektronen kleiner als $2 \cdot 10^5$ cm pro Sekunde sein. Auch die lichtschwingende Geschwindigkeit muß unterhalb dieser Grenze bleiben. (Physikal. Ztschr. **15**. 265—67. 15/3. [9/2.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Eugène Louis Dupuy, *Magnetische Suszeptibilität einiger schwach magnetischer Verbindungen.* Es wurde die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Legierungen in ihrer Abhängigkeit von der Zus. und Struktur nach der Methode von FARADAY untersucht. Im System *Antimon-Silber* weist die Suszeptibilitätskurve drei Knicke auf, die der definierten Verb. Ag_3Sb und den gesättigten festen Lsgg. dieser Verb. in Ag, bezw. Sb entsprechen. Beim System *Blei-Zinn* deutet die Kurve auf eine sehr geringe Löslichkeit von Blei in Zinn hin. Im System *Zink-Aluminium* tritt nach der Suszeptibilitätskurve eine Verb. Al_3Zn auf. Im Gegensatz zu der Schmelzkurve dieser beiden Komponenten läßt sich aber hier die Grenze der Löslichkeit dieser Verb. in Al nicht gut erkennen, wahrscheinlich wegen der Dissoziation dieser Verb.

Es ändert sich demnach die Suszeptibilität linear, solange nur eine einfache Mischung der beiden Bestandteile vorliegt. Die definierten Verbb. besitzen ihre eigene Suszeptibilität. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 793—94. [16/3.*].) MEYER.

S. Boguslawski, *Zur Theorie der Dielektrika. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. Pyroelektrizität.* (Vgl. P. DEBYE, Physikal. Ztschr. **13**. 97; C. **1912**. I. 873.) Eine Veränderung der Größe $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$ (ϱ D.) mit der Temp., die nicht notwendig wie bei DEBYE eine Abnahme ist, läßt sich dadurch erhalten, daß die Bindung der Ladungen nicht rein quasielastisch ist. Ist die Arbeit bei der Verschiebung der Ladungen um die Strecke x aus der Ruhelage gleich $A = a x^2 + c x^4$, so bewirkt das Glied vierter Ordnung eine Abnahme der obigen Größe mit wachsender Temp., wenn $c > 0$ ist, ein Wachsen, wenn $c < 0$ ist. Die durch das Glied vierter Ordnung bewirkte Abweichung von der Proportionalität zwischen elektrischer Kraft und Verschiebung ist sehr klein. Der Vergleich von berechneter und gefundener Temperaturabhängigkeit ergibt für *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Amylalkohol*, *Propylalkohol*, *Bzl.*, *Äthyläther* eine befriedigende Übereinstimmung. Ungerade Glieder im Ansatz für die Arbeit A bewirken einen polaren pyroelektrischen Effekt, der aber auch für die feinsten Messungen zu klein sein dürfte. (Physikal. Ztschr. **15**. 283—88. 15/3. [Januar].) BYK.

M. Wendriner, *Einfache Reduktion eines Gasvolumens auf Normalzustand.* Um die Reduktion eines feuchten Gasvolumens möglichst zu vereinfachen, kann man die Gleichung:

$$V_0 = \frac{V}{1 + \alpha t} \cdot \frac{b - \delta}{760}$$

in bekannter Weise umformen, worauf man durch Logarithmierung die Formel erhält:

$$\log V_o = \log V + \log (b - \delta) - (\log T + 0{,}4446).$$

Da es auf die Kennziffern der Logarithmen nicht ankommt, kann man für den Inhalt der letzten Klammer auch die negative Differenz gegen die nächst höhere ganze Zahl hinzuschreiben, z. B. für:

$$T = 273 + 29 \qquad R = 3{,}0000 - (\log T - 0{,}4446) = 0{,}0754.$$

Dann hat man zur Berechnung des Normalvolumens nur drei Zahlen zu addieren. Die Werte für den Wassergehalt der Luft b und für R sind in einer Tabelle für die Tempp. 0—40° angegeben. Auch das „technische Volumen" bei 15 und 760 mm feucht läßt sich ohne Schwierigkeiten auf einem analogen Wege berechnen. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 183—84. 24/3. [28/1.] Zabrze.) MEYER.

Louis Benoist und **Hippolyte Copaux**, *Neue Bestätigungen der Gesetze der Durchlässigkeit von Materie gegenüber X-Strahlen, unter besonderer Berücksichtigung anorganischer Komplexverbindungen.* Wie früher von BENOIST (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 225; C. **1902**. I. 553) gezeigt worden ist, sind die Elemente — bei gleicher M. pro Oberflächeneinheit und für X-Strahlen von gleicher Qualität — für *X-Strahlen* um so durchlässiger, je höher ihr At.-Gew. ist. Die Massen gleicher Durchlässigkeit („Äquivalente der Durchlässigkeit"), deren reziproke Werte mit einem konstanten Faktor die entsprechenden Massenabsorptionskoeffizienten darstellen, nehmen im allgemeinen ab, wenn das At.-Gew. zunimmt, und lassen sich durch eine für jede X-Strahlenqualität charakteristische Kurve darstellen. Die Absorption der Elemente kommt in Verbb. in additiver Weise zum Ausdruck. Vff. zeigen, daß diese Gesetze, insbesondere das Additivitätsgesetz, auch bei *Komplexsalzen* ihre Gültigkeit behalten. Untersucht wurden in dieser Hinsicht: *Ferricyankalium*, *Chloropentamminkobaltichlorid*, $\{[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2\}$, und *Kaliumsilicomolybdat*, $\{[Si(Mo_2O_7)_6]K_4H_4 + 16H_2O\}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 559—61. [23/2.*].) BUGGE.

S. Ratner, *Über eine neue Form des elektrischen Windes.* Die Erscheinung des „elektrischen Windes" ist bisher nur bei der disruptiven Entladung beobachtet worden (vgl. CHATTOCK, Philos. Magazine **48**. 401). Vf. hat im Laufe einer Unters. über den Rückstoß radioaktiver Atome dasselbe Phänomen in allen Fällen beobachtet, in denen ein elektrisches Feld auf ein *ionisiertes Gas* einwirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 565—67. [23/2.*].) BUGGE.

George Green, *Über die natürliche Strahlung aus einem Gas.* Lord RAYLEIGH hat (Philos. Magazine **27** [1889]) die Möglichkeit diskutiert, die vollkommene *Strahlung* für jede Temp. als eine Anhäufung von Impulsen von bestimmtem Typus darzustellen u. das Strahlungsgesetz aus den Zusammenstößen der Moleküle in Gasen herzuleiten. Vf. entwickelt einen Ausdruck für derartige Impulse, der bei allen Tempp. mit dem PLANCKschen Strahlungsgesetz im Einklang steht. Der in Frage kommende Impuls erscheint danach als die vereinigte Wrkg. einfacher Wellenzüge, welche von den verschiedenen Gruppen von Molekülen emittiert werden, die man erhält, wenn man die gesamte Anzahl der Moleküle nach der Geschwindigkeit bei jeder Temp. ordnet. Eine kurze Wiedergabe des Inhalts der Arbeit ist wegen ihres mathematischen Charakters nicht möglich. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 581—87. 2/3. [29/1.] Glasgow. Univ.) BUGGE.

Werner Mecklenburg und **Siegfried Valentiner**, *Über die Abhängigkeit der Fluorescenz von der Konzentration.* Die Fluorescenzhelligkeit wurde in einem eigens für diesen Zweck konstruierten Photometer mit derjenigen des erregenden Lichtes verglichen; dadurch werden die Fehler infolge von Schwankungen des erregenden Lichtes während der Messungen ausgeschlossen. Neutrale *Fluoresceinlsgg.* ergeben bei gegebener Konzentration keine reproduzierbare Helligkeit; neben der eigentlichen Fluorescenz tritt dabei die Zerstreuung durch größere, kolloidal gel. Partikel ein. Reproduzierbar werden die Resultate erst durch Zusatz von Mengen NH_3 oder Alkali, die zur Bindung des Fluoresceins ausreichen. Um die Abhängigkeit der Helligkeit von der Konzentration zu übersehen, ist es nötig, Rücksicht auf die Absorption des Fluorescenzlichtes u. des erregenden Lichtes zu nehmen. Zwischen der auf die Intensität des erregenden Lichtes bezogenen Fluorescenzhelligkeit und der Konzentration besteht annähernd Proportionalität, während man bei Messung der absol. Helligkeit durch die Absorption vorgetäuschte Maxima bei einer bestimmten Konzentration erhält. Die Konzentrationen gehen bis zu 10 μg im ccm. (Physikal. Ztschr. **15**. 267—74. 15/3. [Januar.] Clausthal. Physikal. Inst. d. Kgl. Bergakademie.) BYK.

W. Dehlinger, *Ultrarote Dispersion zweiatomiger Krystalle.* Die von BORN u. KÁRMÁN (Physikal. Ztschr. **14**. 15; C. **1913**. I. 592) angegebene Methode wendet Vf. auf die Schwingungen eines aus zwei verschiedenartigen Atomen bestehenden Gitters an. Er erhält eine Dispersionsformel, deren Konstanten er für *NaCl*, *KCl*, CaF_2 bestimmt. Eine genaue Übereinstimmung der aus den elastischen Daten u. der optischen Beobachtungen berechneten Konstanten ist von vornherein nicht zu erwarten. Die erhaltene Übereinstimmung ist vom Standpunkte der Theorie ausreichend. (Physikal. Ztschr. **15**. 276—83. 15/3. [6/2.].) BYK.

H. Konen, *Über die Verteilung der Energie in den Spektren der Gase.* Vf. ergänzt die in einer Arbeit von JOLLY (S. 102) gegebene Literaturzusammenstellung durch Angabe eigener, früher veröffentlichter Arbeiten. Er weist ferner darauf hin, daß es für Messungen der Intensität oder Energie von *Spektrallinien* nötig ist, mit Röhren mit kontinuierlich strömenden Gasen unter Verwendung von Gleichstrom zu arbeiten. (Philos. Magazine [6] **27**. 475—76. März. [25/1.] Münster i. W. Univ. Physik. Inst.) BUGGE.

George William Andrew, *Das Wassergasgleichgewicht in Kohlenwasserstoffflammen.* Da bei den Verbrennungen von KW-stoffen, wie CH_4, C_2H_4, C_2H_2 usw., mit passenden Mengen O hauptsächlich die Bestandteile des Wassergasgleichgewichts: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ entstehen, kann man durch solche Verbrennungen die Konstante des Gleichgewichts bestimmen, wenn bei denselben eine Kondensation des W. verhindert wird. Zu diesem Zwecke wurden die Gemische $CH_4 + O_2$, $2CH_4 + 3O_2$, $2C_2H_6 + 3O_2$, $2C_2H_6 + 5O_2$ und $C_2H_4 + 2O_2$ in einem Glasgefäß von 60 ccm Inhalt bei 130° durch einen Funken zur Entzündung gebracht und nach dem Abkühlen analysiert. Es wurde gefunden, daß $K_t = (C_{CO} \cdot C_{H_2O}) / (C_{CO_2} \cdot C_{H_2})$ innerhalb der experimentellen Fehler nahezu konstant 4 ist (vgl. HAHN, Ztschr. f. physik. Ch. **48**. 735; C. **1904** II. 491); die Konstante ist also von der Natur u. dem Druck des angewandten Gasgemisches u. somit auch von der maximalen Flammentemp. in hohem Maße unabhängig. Sie ist vielmehr durch eine hypothetische Temp. bestimmt, die die Temp. der Endreaktion genannt werden kann, da sie sich aus der Summe der Prozesse ergibt, die beim schnellen Abkühlen eintreten; aus thermodynamischen und experimentellen Gründen liegt diese Temp. zwischen 1500 und 1600°. Eine genaue Berechnung der Flammen-

temp., die zweifellos oberhalb 1600° liegt, ist nicht möglich. Wenn diese Interpretation der Resultate richtig ist, muß sich daß Gleichgewicht während des Abkühlens sehr schnell einstellen. Die Berechnung der Resultate von BONE, DRUGMAN, ANDREW (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1614; C. **1907**. I. 328) ergab, daß selbst solche Verbrennungen, bei denen erhebliche Mengen von CH_4 und Kohle entstehen, in dem Verhältnis der entstandenen Mengen CO, CO_2, H_2 und H_2O dem Wassergasgleichgewicht von etwa 1600° entsprechen. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 444—56. Februar. Dumfriesshire. Ruthwell R. S. O.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

Eugène Wourtzel, *Zersetzung von Ammoniakgas unter dem Einfluß der Radiumemanation und Einfluß der Temperatur auf die chemischen Wirkungen, welche die Strahlungen der radioaktiven Körper erzeugen.* (Vgl. S. 222.) Gasförmiges *Ammoniak* wird durch *Radiumemanation* in Stickstoff und Wasserstoff zers.; eine andere Rk. findet hierbei nicht statt. Die Menge des pro zerstörte Einheit der Strahlung entwickelten Gases nimmt mit dem Druck zu, nähert sich aber einem Grenzwert. Der Einfluß des Druckes ist auf die Änderung des Betrages der wirklich von dem Gas absorbierten Strahlung zurückzuführen. Die Menge Ammoniak, die durch 1 Curie vollständig in dem Gas absorbierter Radiumemanation bei gewöhnlicher Temp. zersetzt wird, betrug in zwei Versuchsreihen 221,7, bezw. 216,7 ccm. Steigerung der Temp. begünstigt die Zers. des Ammoniaks; bei 108° wird etwa die doppelte, bei 220° die mehr als dreifache Menge Ammoniak pro Strahlungseinheit zersetzt, wie bei gewöhnlicher Temp. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 571—73. [23/2.*].) BUGGE.

Alexander Findlay und **Owen Rhys Howell**, *Der Einfluß von Kolloiden und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser.* Teil IV. *Löslichkeit von Stickoxydul bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre.* (Teil III.: Journ. Chem. Soc. London **103**. 636; C. **1913**. II. 247.) Korrigiert man die in Teil I. erhaltenen Löslichkeiten des *Stickoxyduls* in kolloiden Lsgg. auf die jetzt gefundene Löslichkeit des N_2O in W., 0,585, so schließen sich die bei verminderten Drucken erhaltenen Löslichkeiten eng an die früher bestimmten an. Für alle Kolloide zeigt die Löslichkeitskurve in dem Intervall 250—1400 mm ein Minimum. Suspendierte Kieselsäure hat kaum einen Einfluß, suspendierte Kohle erhöht die Löslichkeit bei steigenden Drucken etwas. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 291—98. Februar. Aberystwyth. Univ. of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.) FRANZ.

R. J. Strutt, *Das Nachglühen der elektrischen Entladungen in Gemischen von Stickstoff mit Sauerstoff.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **85**. 219; C. **1911**. II. 346.) Sauerstoffhaltige Gase, wie Luft, durch die eine elektrische Entladung hindurchgetreten ist, zeigen ein Nachleuchten. Vf. untersucht diese Erscheinung, indem er das Gas mit Hilfe einer Luftpumpe absaugt. Zum Eintritt des Glühens ist die Anwesenheit von *Ozon* erforderlich; denn es bleibt unter allen denjenigen Umständen aus, welche Ozon zerstören; auch läßt sich in dem glühenden Gasstrom stets Ozon nachweisen. Derjenige Bestandteil des Gases, der durch das Ozon oxydiert wird und dadurch die gelblichgrüne Leuchterscheinung bedingt, ist *Stickoxyd.* Man erhält das Leuchten auch, wenn man verd. NO u. O_3 zusammentreten läßt, ohne daß diese Gase vorher einer elektrischen Entladung ausgesetzt gewesen sind. Letztere hat nur die Wrkg., die genannten beiden Gase zu erzeugen. Dieses Glühen der Luft hat ein durchaus anderes Spektrum wie das früher vom Vf. unter-

suchte Glühen des reinen N_2, das er einer aktiven Modifikation dieses Elementes zuschreibt. (Physikal. Ztschr. **15**. 274—76. 15/3. [5/2.].) BYK.

H. B. Baker und **R. J. Strutt**, *Über die aktive Modifikation des Stickstoffs.* (Vgl. E. TIEDE u. E. DOMCKE, S. 332.) Die Wiederholung der Verss. von TIEDE u. DOMCKE ergab, daß im Gegensatz zu ihren Angaben auch aus Kaliumazid entwickelter N_2 das Nachleuchten vollkommen deutlich zeigt. Gegen die Mitwrkg. des O_2 beim Nachleuchten des N_2 sprechen nach Ansicht der Vff. auch die folgenden Gründe: Es ist festgestellt, daß kalter P bei genügend langer Einw. den O_2 praktisch vollkommen aus dem N_2 entfernt, und daß so vorbehandelter N_2 trotzdem noch das Nachleuchten zeigt. Auch N_2, der lange Zeit in der Entladungsröhre über einer fl. K-Na-Legierung gestanden hat, gibt nach Beobachtungen der Vff. die Erscheinung des Nachleuchtens. Die etwa verbleibenden Quantitäten O_2 in N_2 sind viel zu klein, um die mit aktivem N_2 eintretende Cyanbildung zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 801—4. 28/3. [13/2.] London. Imperial College of Science and Technology.) BYK.

Nilratan Dhar, *Über einige komplexe Borsäuren.* Das geringe Leitvermögen einer wss. Lsg. von *Borsäure* erfährt durch Zusatz von *Glycerin* oder *Mannit* eine außerordentliche, der Menge der beiden Bestandteile proportionale Steigerung; dies steht in Übereinstimmung mit der Annahme, daß beim Mischen von Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen komplexe Säuren entstehen, die beträchtlich stärker als Borsäure sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 196—200. 18/3. 1914. [21/12. 1913.] Calcutta. Chem. Lab. d. Presidency Coll.) HÖHN.

Paul Niggli, *Einige vorläufige hydrothermale Synthesen.* (Vgl. NIGGLI und MOREY, S. 740.) Vf. erörtert zunächst die physikalischen Bedingungen, besonders die Gleichgewichtserscheinungen bei der hydrothermalen Synthese, sowie die experimentelle Technik. Die *hydrothermale Silicatsynthese* sucht diejenigen Mineralien zu erhalten, die bei hohen Tempp. Bodenkörper einer wss. Lsg. sind. Die gesuchte Paragenese ist eine gewöhnliche Löslichkeitsparagenese, bei der der Druck nur dazu dient, das System in dem gewünschten Zustand zu erhalten. Da die Löslichkeit der Silicate in W. bei etwa 350—500° im allgemeinen gering ist, wird die Unters. der Prodd., die nur beim Abkühlen der Lsg. entstehen, erschwert. Die als Bodenkörper auftretenden Prodd. sind meist nicht einheitliche Ausfällungskrystallisationen, sondern vielfach partielle Umsetzungen u. Lsgg. in der ursprünglichen amorphen M. In großem Umfang sind daher metastabile Krystalle zu erwarten. Über die wirkliche Stabilität und die Art der Existenzfelder können erst sehr eingehende Unterss. Auskunft verschaffen.

Die zur ersten Orientierung ausgeführten Verss. stellte Vf. in Stahlzylindern bei ca. 450° an. Als Ausgangsmaterialien dienten neben W. amorphe SiO_2, amorphes Kaliumaluminat, Kaliumsilicat, Aluminiumhydroxyd u. Eisenhydroxyd, welche in Silbertiegeln in den Stahlzylinder gesetzt wurden. Die erhaltenen Prodd. wurden analysiert, mineralogisch beschrieben u. ihre Beziehungen zu dem V. in der Natur, sowie den Verss. von BAUR (Ztschr. f. physik. Ch. **42**. 567; C. **1903**. I. 682; BAUR und BECKE, Ztschr. f. anorg. Ch. **72**. 119; C. **1911**. II. 1610) diskutiert. Stets trat *Hämatit* auf, ferner wurden beobachtet *Kaliägirin*, *Orthoklas* und *Kalinephelinhydrat.* Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Der Mineralbestand der hydrothermalen Synthese bei 450° entspricht noch fast dem der magmatischen Paragenesen, nur treten Analcim, Feldspat und Kalinephelinhydrat an Stelle der Feldspatstellvertreter auf. Die *Hämatitentmischung der Feldspate*, die *Analcimisierung*, *Zeolithisierung* u. *Muscovitisierung der Eruptiv-*

gesteine können in manchen Fällen der hydrothermalen Umwandlung beim Abkühlen entsprechen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 31—55. 18/11. [11/8.] 1913. Zürich. Physik.-chem. u. Mineral. Inst.) GROSCHUFF.

Bernhard Neumann und **Einar Bergve**, *Gewinnung von Strontiummetall.* (Vorläufige Mitteilung.) Während bei gewöhnlicher Temp. bei der Elektrolyse von Gemischen von K- u. Sr-Salzen das Kalium vor dem Strontium ausgeschieden wird, ist bei der Schmelzflußelektrolyse das Entgegengesetzte der Fall. Daher kann man aus geschmolzenen Gemischen von KCl u. $SrCl_2$ das Sr elektrolytisch abscheiden u. gewinnt dabei den Vorteil, daß man die Elektrolyse bei niedrigerer Temp. und geringer Stromdichte ausführen kann. Durch Verwendung einer Eisenkathode, die während des Betriebes dauernd aus der Schmelze herausgezogen wird, erhielten die Vff. Stangen aus reinem Sr mit einer Stromausbeute von über 80%. Auch Ba läßt sich in ähnlicher Weise gewinnen. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 187—88. 15/3. [3/3.] Darmstadt. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Hanemann, *Beitrag zur Kenntnis übereutektischer Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* (Vgl. Stahl u. Eisen **31**. 333; C. **1911**. I. 968.) Vf. gibt zunächst eine zusammenfassende Darst. der bisherigen Arbeiten u. unterzieht die experimentellen Ergebnisse, besonders der Arbeiten von WITTORF (Ztschr. f. anorg. Ch. **79**. 1; C. **1913**. I. 380) und von RUFF u. GOECKE (Metallurgie **8**. 417; C. **1911**. II. 1417) unter Mitteilung neuer Verss. des Vfs. einer eingehenden Diskussion. Die Angaben über Schmelzen hochgekohlter Eisen-Kohlenstoff-Legierungen betreffen nur die ungefähre Lage der Sättigungslinie in Berührung mit Kohletiegeln u. Krystallisationserscheinungen von Graphit und Zementit. Die Lage der Sättigungslinie wird annähernd so sein, daß sie von dem Punkt 4% C bei 1180° nach 0,5% C bei 1900° verläuft. Aus Schmelzen, die an C übersättigt sind, krystallisiert der *Graphit* sehr schnell; dieser ist vermutlich als die stabile Form bei allen bisher untersuchten Tempp. anzusehen. Der sogen. *primäre Zementit* kann unter Atmosphärendruck nur bei ganz abnorm schneller Abschreckung erhalten werden; über die Gleichgewichtsverhältnisse desselben in Berührung mit Schmelze können nur Vermutungen geäußert werden. Bisher ist nur die Existenz des *Carbids*, Fe_3C, nachgewiesen worden, u. auch diese nur für *sekundären Zementit*, nicht für primären. (Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 1—23. 18/11. [28/7.] 1913. Berlin. Metallogr. Abtlg. des Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Paul Sabatier und **Léo Espil**, *Über die Reduktion des Nickeloxyds und über die Existenz eines Suboxyds.* Die Unters. der Reduktion des NiO durch absolut trocknen H, wobei nicht der Gewichtsverlust des Oxyds, sondern die gebildete Wassermenge gemessen wurde, ergab folgendes. Es entsteht bei der Reduktion des NiO durch H ein weiter reduzierbares Suboxyd, Ni_4O, welches indessen weit langsamer reduziert wird als das NiO. Es ist nicht möglich, die Reduktion so zu leiten, daß gerade dieses Suboxyd gebildet wird, vielmehr enthält das Ni_4O, weil es bei derselben Temp. wie das NiO reduziert wird, stets gewisse Mengen von metallischem Ni, dem Endprod. seiner Reduktion. Feuchter H reduziert das NiO langsamer, als trockner H. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 668—75. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

O. Bauer, *Sprödigkeit von Blei.* Die zuweilen zu beobachtende Erscheinung, daß Bleigegenstände allmählich spröde und brüchig werden, ist noch wenig geklärt. In einem besonderen Falle war es möglich, diese schlechte Biegungsfähigkeit durch Umschmelzen und Aushämmern zu beheben, sie konnte demnach nicht eine dem Blei als solchem zukommende Eigenschaft sein, sondern mußte durch

irgendwelche Einflüsse, denen das Blei unterlag, herbeigeführt worden sein. Zur Klärung der Frage wurden mit Blei Verss. über den Einfluß von Zeit und Temp. auf Biegungsfähigkeit und Korngröße angestellt, wie sie bereits für Eisen und Kupfer von HEYN (Ztschr. d. Ver. Dtsch. Ingenieure **46**. 1115) ausgeführt worden sind. Die Verss. mit Blei ergaben, daß mit Zeitdauer u. Temp. der Erhitzung die Kornabmessungen wachsen. Das Gefüge des Bleies wird allmählich grobkrystallinisch; einzelne Bleikrystalliten einer Probe, die 40 Tage auf etwa 260° erhitzt worden war, bedeckten eine Fläche bis zu 0,557 qmm. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 357—69. Abt. 4. [Metallographie.].) RÜHLE.

Werner Mecklenburg, *Zur Isomerie der Zinnsäuren.* (Dritte Mitteilung.) (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 207; C. **1912**. I. 1691.) Vf. berichtet in Ergänzung der früheren Mitteilung über die *Darstellung und Eigenschaften leicht peptisierbarer Zinnsäuren.* Leicht peptisierbare Zinnsäuren erhält man durch Oxydation von metallischem Zinn mit schwach HCl-haltiger HNO_3. Bei dieser Rk. treten innerhalb gewisser Konzentrationsverhältnisse Stannoverbb. auf, die Vf. bei Behandlung derselben Menge Sn mit reiner HNO_3 von derselben Konzentration und bei derselben Temp. nicht nachweisen konnte. Diese Stannoverbb. sind in ihrer Mutterlsg. nur wenig beständig; sie oxydieren sich rasch, besonders beim Erwärmen der Lsg., zu Zinnsäure, welche sich aus der HCl-haltigen HNO_3 nicht ausscheidet, sondern auch beim Erwärmen der Lsg. kolloid gelöst bleibt, sofern die HNO_3-Konzentration nicht zu groß ist. Beim Eindampfen trüben sich die Lsgg.; aber die Ndd. gehen auf Zusatz von W. leicht wieder in Lsg. Die bei vollständigem Eindampfen der Lsgg. bis zur Trockene hinterbleibenden Rückstände zeichnen sich durch ihre leichte Peptisierbarkeit aus. Je größer die HCl-Menge in der Mutterlauge war, um so schwächere Peptisierungsmittel reichen zur Peptisierung aus, u. um so feiner sind die Kolloidteilchen. Außer W. und NH_3 enthalten diese Präparate HNO_3 und HCl; der HCl-Gehalt war um so größer, und der HNO_3-Gehalt um so kleiner, je größer der HCl-Gehalt in der Mutterlauge war. Die Peptisierbarkeit der Präparate ist in erster Linie eine Funktion des HCl-Gehaltes. Der HCl bildet mit der Zinnsäure höchstwahrscheinlich keine Verb., sondern wird durch Adsorption festgehalten; er spielt der Zinnsäure gegenüber die Rolle eines „Schutzelektrolyten". (Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 121—44. 18/11. [18/9.] 1913. Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Jean Timmermans, *Das reine Propan; Gewicht des Normalliters.* Das reine Propan wurde erstens nach der Methode von LEBEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1042; C. **1905**. I. 1526) durch Einwirkung von Natriumammonium auf Propyljodid dargestellt u. von den Verunreinigungen durch Waschen mit konz. Schwefelsäure, Brom, konz. Kalilauge, reiner Schwefelsäure, die mit etwas Vanadinsäureanhydrid versetzt war, u. Phosphorpentoxyd gereinigt. Schließlich wurde es noch mehrere Male fraktioniert destilliert. Eine zweite Probe wurde nach einer Methode von FRANKLAND-KOLBE, modifiziert von STAHRFOSS (Journ. de Chim. physique **10**. 497) durch Einwirkung von Natrium auf Propylcyanid dargestellt. Diese Methode liefert ein sehr reines Gas, das nur noch einige Male fraktioniert destilliert zu werden braucht.

Die D.D. dieser beiden Proben wurden nach der Ballonmethode, wie sie im Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Genf gebräuchlich ist, bestimmt. Vier Versuche mit dem ersten Gase ergaben den Wert 2,01952, drei

Versuche mit dem zweiten Gase lieferten den Wert 2,01959. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte unter sich ist nicht allzugroß. Ein Fehler bei den D.-Bestimmungen dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe könnte ihre Löslichkeit in dem Fett der Hähne sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 789—91. [16/3.*].) MEYER.

Charles Mouren und **Emile André**, *Thermochemie der Acetylenverbindungen.* (Ann. Chim. et Phys. [9] **1**. 113—44. Febr. — C. **1914**. I. 119.) DÜSTERBEHN.

R. Lespieau, *Übergang der Dimethyläther der Acetylenglykole in diese Glykole.* (Vgl. S. 339.) Die aus Chlormethyläther und den Acetylenmagnesiumderivaten erhältlichen Acetylenäther, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, behandelt man zuerst mit Brom, wobei die zum Teil bereits bekannten Dibromide gebildet werden. Neu ist die *Verb.* $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, Fl., $Kp._{15}$ 132°. Diese Dibromide lassen sich bei 100° durch einem HBr-Strom leicht entmethylieren; es resultieren hierbei die *Verbb.* $CH_2Br \cdot CBr : CBr \cdot CH_2Br$, Krystalle aus PAe., F. 69,5—70,5°, $CH_2Br \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Krystalle aus PAe., F. 64—65° (Phenylurethan, F. 88 bis 89°), $CH_2Br \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2Br$, F. 86—87°. Durch Behandlung mit Silberacetat gehen diese Bromide glatt in die *Acetine*, $CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$, F. 61°, $CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Fl., $Kp._{16}$ 168°, $CH_3COO \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$, F. 59—60°, über. Durch Verseifung erhält man die *bromierten Glykole*, $CH_2OH \cdot CBr : CBr \cdot CH_2OH$, F. 116,5—117,5° (Diphenylurethan, F. 186—187°), $CH_2OH \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2OH$, F. 116—117° (Diphenylurethan, F. 205—206°). Das dritte Glykol, eine Fl., konnte aus Mangel an Material nicht gereinigt werden. Das erste der beiden bromierten Glykole liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. das bereits von JOZITSCH beschriebene Glykol, $CH_2OH \cdot C \vdots C \cdot CH_2OH$, das letzte das noch unbekannte *Diacetylenglykol*, $CH_2OH \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2OH$, dünne, watteähnliche Nadeln aus sd. Bzl., F. 88,5—89,5°; Diphenylurethan, F. 180°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 707—8. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Über die Ringschließung der 1,4-Diketone.* (Vgl. S. 343 u. 1249.) Während das *Acetonylaceton* durch Alkalien, wie Ätzalkalien, Alkalicarbonat, Alkalicyanide entweder überhaupt nicht angegriffen, oder aber direkt verharzt wird, geht das *Dipropionyläthan* unter 20 Min. langer Einw. von sd. 10%ig., methylalkoh. Kalilauge glatt in *Methyläthylcyclopentenon*, $C_2H_5 \cdot \overline{C : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, über. Bewegliche, lichtbrechende Fl., $Kp._{15}$ 90,5°, besitzt einen an die cyclischen Ketone des Holzteers erinnernden Geruch, Semicarbazon, Nadeln, F. 267°, p-Nitrophenylhydrazon, rote, metallisch reflektierende Nadeln, F. 204°. Wird durch $KMnO_4$ zu Essigsäure und β-Propionylpropionsäure oxydiert. Wie das Acetonylaceton verhält sich auch das *Acetonylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Fl., $Kp._{12}$ 162°, nahezu ohne Zers., bei der Einw. der Alkalien; durch 10%ig. methylalkoh. Kalilauge wird es nicht angegriffen, durch 20%ig. alkoh. Kalilauge verharzt. Die Verss., durch CO_2-Abspaltung aus der *Dehydroacetonylacetophenoncarbonsäure* von PAAL zum Phenylcyclopentenon zu gelangen, verliefen gleichfalls ergebnislos. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 708—11. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

Hugh Mills Bunbury und **Herbert Ernest Martin**, *Studien über die Konstitution von Seifenlösungen. Die elektrische Leitfähigkeit der Kaliumsalze von Fettsäuren.* In Fortsetzung früherer Unterss. (MC BAIN, CORNISH, BOWDEN, Journ. Chem. Soc. London **101**. 2042; C. **1913**. I. 510) wurde die molare *Leitfähigkeit der Kaliumseifen* bei 90° bestimmt:

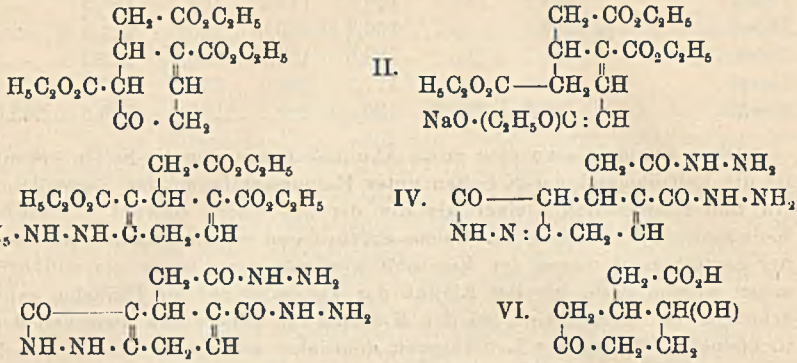
Konzentration	1,0	0,75	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
Stearat	113,4	112,6	113,9	100,0	96,0	101,7	124,9	147,7
Palmitat	124,2	127,9	127,0	111,0	107,0	110,8	133,2	171,6
Myristat	136,2	—	135,4	130,8	121,8	136,6	181,6	224,3
Laurat	143,2	142,6	146,0	144,2	159,7	195,6	—	233,0
Decat	145,9	—	156,3	180,9	200,6	211,9	—	232,4
Octat	148,7	—	168,5	191,0	205,2	219,2	—	239,5
Hexat	149,5	—	177,7	201,2	216,5	227,7	—	245,9
Acetat.	176,9	183,9	196,6	221,2	236,5	249,5	262,6	270,4.

Diese Zahlen lassen eine große Ähnlichkeit mit den Na-Seifen erkennen, doch ist die Leitfähigkeit der K-Seifen unter Berücksichtigung der Beweglichkeiten des $Na^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$ merklich kleiner als die der Na-Seifen, obwohl die Viscosität der K-Seifenlsgg. die kleinere ist. Solche Erfahrungen erinnern daran, daß die Korrektur der Leitfähigkeit wegen der *Viscosität* wenigstens so lange als willkürlich angesehen werden muß, bis der Einfluß der Viscosität auf die Diffusion experimentell erforscht ist. Ferner sind bei den K-Seifen die Differenzen zwischen den größten u. kleinsten Werten der Leitfähigkeit deutlicher ausgeprägt als bei den Na-Seifen, was ebenfalls dem $K^{\cdot}$ allein nicht zugeschrieben werden kann. Die D.D. der Lsgg. steigen sehr viel weniger an, als die Proportionalität mit der Konzentration verlangen würde. Nach Aussehen, Waschkraft, D. und Leitfähigkeitskurve der Lsgg. beginnt beim Kaliumhexat die Abweichung vom Verhalten des Acetats, die dann schnell und regelmäßig in den typischen Seifencharakter übergeht. Dabei kann aber noch nicht gesagt werden, ob bei Konzentrationsänderung oder Übergang zum Homologen ein allmählicher Übergang vom Krystalloid zum Kolloid erfolgt, oder ob es sich nur um eine verhältnismäßig geringe Verschiebung zwischen den Mengen koexistierender Elektrolyte, Kolloide und elektrolytischer Kolloide handelt. Nach den bisherigen Erfahrungen liegt die Depression der Leitfähigkeit aller Seifen in demselben Konzentrationsgebiet; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die bei den niederen Homologen fehlende Depression bei höheren Konzentrationen liegt. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 417—435. Febr. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Raymond Curtis und **James Kenner**, *Die Kondensation des Glutaconsäureäthylesters.* Beim Erhitzen von Glutaconsäureäthylester mit Äthylenbromid und Natriumäthylat entsteht neben dem Cyclopropanderivat (FECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3883; C. **1907**. II. 1493) Verb. $C_{16}H_{22}O_7$, die aus Glutaconsäureester und Natriumäthylat allein entsteht und von BLAISE (Bull. Soc. Chim. de France [3] **29**. 1028; C. **1903**. II. 1315) als *Glutaconylglutaconsäureäthylester* und von v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER (Ber. Dtsch. Dtsch. Ges. **37**. 2113; C. **1904**. II. 436) als *Dihydro-5-oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäuretriäthylester* beschrieben worden ist. Das Verhalten dieser Verb. kann außer durch die v. PECHMANNsche Formel durch die isomere Formel I. erklärt werden, deren Ableitung aus dem Zwischenprod. II. möglich ist; als Enol von I. wäre die Verb. $C_{16}H_{22}O_7$ als 2,6-Dicarbäthoxy-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien-5-ol-1-essigsäureäthylester zu bezeichnen. Die B. von II. entspricht der Anlagerung von Natriumcyanessigester an α,β-ungesättigte Ester (THORPE, Journ. Chem. Soc. London **77**. 932; C. **1900**. II. 466); α-Äthylglutaconsäureester vermag sich nicht in dieser Weise zu kondensieren. Mit Phenylhydrazin liefert I. kein Pyrazolon oder Hydrazon, wie BLAISE annahm, sondern wohl das Hydrazid III., das sich zu einer roten Azoverb. oxydieren läßt; dagegen erhält man mit Hydrazinhydrat ein Pyrazolon (IV. oder V.). Die von BLAISE durch Hydrolyse mit verd. S. erhaltene einbasische *Säure* $C_8H_{12}O_4$ dürfte das Cyclohexanonderivat VI. sein.

Experimentelles. *2,6-Dicarbäthoxy-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien-5-ol-1-essigsäureäthyl-*

ester, $C_{16}H_{22}O_7$ (I.), aus 6,2 g Glutaconsäureäthylester, 6,3 g Äthylenbromid u. 0,8 g Na in 12 ccm A. bei mehrstdg. Stehen und 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, Nadeln aus Methylalkohol, F. 78,5°, ll. in organischen Fll., wss. Na_2CO_3; gibt mit FCl_3 eine tiefblaue Färbung. $Cu(C_{16}H_{21}O_7)_2$, Nadeln aus A., F. 145°, unl. in W.,



k. A., ll. in Ä., Chlf., Bzl. — *Phenylhydrazid*, $C_{22}H_{28}O_6N_2$ (III.), aus 5 g 2,6-Dicarbäthoxy-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien-5-ol-1-essigsäureäthylester und 2 g Phenylhydrazin in Ggw. von 12 Tropfen Eg. bei 100° in 15 Min., hexagonale Pyramiden aus A., F. 130°, unl. in Alkali; HgO oxydiert zu einer roten Azoverb. — *Pyrazolonderivat* $C_{10}H_{14}O_3N_6$ (IV., V.); Hydrazinsalz, $N_2H_4 \cdot C_{10}H_{14}O_3N_6$, aus 5 g 2,6-Dicarbäthoxy-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien-5-ol-1-essigsäureäthylester in A. und 5 g Hydrazinhydrat, weiß, F. 205—206°, unl. in A., Bzl., Chlf., ll. in W., Alkali, verd. SS., geht bei 100° langsam in das gelbe Pyrazolon über. $Cu \cdot C_{10}H_{12}O_3N_6$. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 282—90. Februar. Sheffield. Univ.) FRANZ.

Jean Bielecki und **Victor Henri**, *Einfluß der Äthylenbindung und der Carbonyl- und Carboxylgruppen auf die Absorption der ultravioletten Strahlen.* (Vgl. S. 128.) Folgende Substanzen wurden untersucht: *Brenztraubensäure*, *Brenztraubensäureäthylester*, *Acetessigsäureäthylester*, *Lävulinsäureäthylester*, *Crotonsäureäthylester*, *Mesityloxyd*, *Methylisobutylketon*, *Allylaceton*, *Methylheptenon*, *Citral*, *Phoron*. Die Resultate der Unters. werden im Original in Form der Absorptionskurven mitgeteilt (Abszissen: Frequenzen; Ordinaten: Logarithmen der molekularen Absorptionskonstanten ε, berechnet nach der Formel $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$); alle Substanzen wurden in alkoh. Lsgg. untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die charakteristische Bande der Carbonylgruppe durch die Ggw. einer Carboxylgruppe im Molekül deutlich beeinflußt wird. Ist die letztere in konjugierter Stellung, so wird die Carbonylbande um 600 Å.-E. nach Rot zu verschoben. Befindet sich das Carboxyl in γ-Stellung, so erzeugt sie nur eine Erhöhung der Absorption ohne Verschiebung der Bande („hyperchromer Effekt"). Auch die Ggw. einer Äthylenbindung im Molekül beeinflußt die Carbonylbande. Ist die Äthylenbindung vom Carbonyl weit entfernt, so beobachtet man nur einen Exaltationseffekt ohne Verschiebung. Ist die Äthylenbindung in konjugierter Stellung, so ruft sie in der Hauptsache eine Verschiebung der Bande nach Rot hervor (Hypsochromie). Im letzteren Falle erscheint im äußersten Ultraviolett (bei λ 2350) eine neue, sehr starke Bande, die der Äthylenbindung zuzuschreiben ist. Enthält das Mol. ein Carbonyl u. zwei Äthylenbindungen, so verschiebt sich die Carbonylbande um 400 (Citral), bezw. 800 Å.-E. (Phoron) nach Rot. Die Bande der Äthylenbindung nimmt im ersten Falle dieselbe Stellung ein wie beim Mesityloxyd (λ 2350) und erscheint nur verstärkt; im zweiten Fall ist sie um 300 Å.-E. nach Rot verschoben (λ 2640). Als allgemeine Folgerung ergibt sich aus

diesen Beobachtungen: Enthält ein Mol. zwei Chromophore, so beeinflussen sich diese gegenseitig; befinden sich die Chromophore im Mol. weit voneinander, so resultiert hauptsächlich eine Exaltation der Absorption (hyperchromer Effekt); sind die beiden Chromophore benachbart und in konjugierter Stellung, so findet außerdem eine Verschiebung der charakteristischen Banden jedes Chromophors nach Rot statt (hypsochromer Effekt). (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 567—70. 23/2.*].)

BUGGE.

H. Gault, *Über den Oxalessigester.* Völlig reiner, destillierter Oxalessigester ist nicht beständig; er verändert sich bei der Aufbewahrung mehr oder minder rasch, besonders in Ggw. von Alkalien, und zwar besteht das Umwandlungsprod. aus *Oxalcitronensäurelacton.* Diese Lactonisierung des Oxalessigesters tritt ein: 1. spontan bei der Aufbewahrung, 2. unter dem Einfluß der Hitze, 3. in Berührung mit Lsgg. von $KHCO_3$ u. K_2CO_3, wenn dieselben so weit verd. sind, daß sich das K-Salz des Esters nicht in fester Form abscheiden kann. — Der Oxalessigester zeigt charakteristische saure Eigenschaften. Die äth. Lsg. des Esters scheidet beim Schütteln mit einer konz. $KHCO_3$- oder K_2CO_3-Lsg. das K-Salz in fester Form ab. Dieses ist in 50%ig. K_2CO_3-Lsg. unl., nicht aber in gesättigter $KHCO_3$-Lsg., welche das K-Salz teilweise löst u. lactonisiert. — Dieses Verhalten des Oxalessigesters führt zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Das Waschen der äth. Esterlsg. mit gesättigter $KHCO_3$-Lsg. ist nicht zu lange auszudehnen. Der Oxalessigester ist nur in kleinen Mengen zu destillieren. Größere Mengen reinigt man besser dadurch, daß man den Ester durch konz. K_2CO_3-Lsg. in sein K-Salz verwandelt. Dieses K-Salz ist im Gegensatz zum freien Ester sehr beständig und stellt die beste Form der Aufbewahrung des Esters dar. Durch einfaches Ansäuern in der Kälte liefert das Salz einen absolut reinen Ester.

Die zum Waschen des rohen Esters benutzten Carbonatlsgg., sowie die Destillationsrückstände bilden ein Material zur Gewinnung von Oxalcitronensäurelacton, bezw. von *Propantetracarbonsäureester* = *Tricarballylsäure.* — Als weiteres Nebenprod. bei der Darst. des Oxalessigesters wurden geringe Mengen eines α-Pyronesters gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 711—14. [9/3.*].) DÜSTERB.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Cholsäure.* IV. Mitteilung. *Über Oximumlagerung bei Cholsäureabkömmlingen.* (III. Mitteilung vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 59; C. 1913. II. 1465.) Biliansäure, entstanden durch Oxydation von Dehydrocholsäure, enthält außer 3 Carboxylgruppen 2 allgemein als Ketongruppen angenommene Carboxyle, und kann deshalb mit Hydroxylamin ein Dioxim bilden. Es ist wahrscheinlich, daß die Ketongruppen ringförmig gebunden sind. Bei der BECKMANNschen Umlagerung lassen sich die Oxime gesättigter cyclischer Ketone glatt in Isoxime (Lactame) umlagern, die ihrerseits zu Aminosäuren aufgespalten werden können. Da Cholsäure wohl zu den gesättigten cyclischen Verbb. gezählt werden kann, so müssen sich die Oximumlagerungen auch bei ihren Derivaten realisieren lassen. In der Tat gelang sie Vf. bei dem *Dehydrocholsäuretrioxim* u. dem *Biliansäuredioxim.* — *Umlagerung des Trioxims der Dehydrocholsäure. Isotrioxim der Dehydrocholsäure. Dehydrocholsäuretrioxim*, $C_{24}H_{37}N_3O_5$, vom Zersetzungspunkt 273—274°, wird mit der 12-fachen Menge ca. 90%ig. H_2SO_4 15 bis 20 Min. lang auf dem Dampfbade erhitzt, wobei eine etwas bräunliche Lsg. resultiert. Nach dem Abkühlen Eingießen der Fl. in wenig W., welches mit Eisstückchen gekühlt wird, u. verd. Lsg. unter Eiskühlung mit NaOH schwach alkalisieren. Auf tropfenweisen Zusatz von verd. Essigsäure fallen zunächst bräunlich gefärbte Flocken aus, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird mit Essigsäure vollständig ausgefällt. Schneeweißen Nd. aus verd. A. (2 + 8) umkrystallisieren. Kugeln, mit Spitzen und Zacken, manchmal deutlich sphärische Aggregate von

Nadeln, ll. in A. (das Trioxim ist swl. in A.), die sich bei 187° bräunen und bei ca. 210° aufschäumen. Die Analyse entspricht der Formel $C_{24}H_{37}N_3O_5$. Zur Unterscheidung des Isotrioxims vom Trioxim eignet sich folgende Rk.: Beide sind ll. in HCl. Beim Kochen der Lsgg. scheidet das Trioxim swl. Dehydrocholsäure aus, das Isotrioxim liefert unter gleichen Bedingungen eine klare Lsg., offenbar infolge B. von in HCl l. Aminosäure. — *Umlagerung des Dioxims der Biliansäure: Isodioxim der Biliansäure. Biliansäuredioxim*, $C_{24}H_{36}N_2O_3$, aus verd. A. Zersetzungspunkt 266°, wird, wie oben, mit H_2SO_4 umgelagert, das Reaktionsprod. vorsichtig mit starker NaOH (ca. 22%ig.) übersättigt und durch tropfenweisen Zusatz von 10%ig. H_2SO_4 das *Biliansäureisodioxim*, $C_{24}H_{36}N_2O_3$, ausgefällt. Nd. mit k. W. behandeln, aus h. W. umkrystallisieren. Mkr. Nadeln, meist sternförmig gruppiert, bei sehr langsamem Krystallisieren langgestreckte Rechtecke, deren Längsseiten schwach gewölbt sind. Beginnen bei ca. 250° sich schwach zu bräunen, bei ca. 258° Zers. unter Aufschäumen, zwl. in 96%ig. A. Beim Erhitzen der salzsauren Lsg. resultiert eine auch in der Kälte vollständig klare Lsg., während bei gleicher Behandlung das Dioxim wl. Biliansäure ausscheidet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 360 bis 366. 28/2. [31/1.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

A. Colombano, G. Sanna und **I. Delitala**, *Spaltung des α-Alanins in die optischen Antipoden mittels aktiver Säuren.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung siehe S. 1253.) Da es den Vff. nicht gelungen ist, die optische Spaltung der freien Aminosäuren zu erzielen, haben sie sich mit gutem Erfolge des FISCHERschen Kunstgriffes bedient, die amphotere Natur der Aminosäure aufzuheben. Dies geschah in dem vorliegenden Falle durch Veresterung der S. und dadurch bewirkte Betonung des basischen Charakters derselben. Die Spaltung geschah, wie in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben, durch Salzbildung mittels *d-Campher-* und *d-Bromcamphersulfosäure.* Eine ähnliche Spaltung ist schon von E. FISCHER und HAGENBACH mit dem Äthylester der α-Amino-n-capronsäure mittels des Tartrats ausgeführt worden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3764; C. **1902**. I. 29). Die Esterifizierung wurde nach der FISCHERschen Methode zur Trennung der Aminosäuren (Einleiten von HCl-Gas in die absol., alkoh. Lsg. der Säure etc.) ausgeführt. Die erhaltenen Ester lassen sich durch Kp., Löslichkeit und den F. ihrer Pikrate leicht charakterisieren; sie verhalten sich im Gegensatz zu den freien Säuren wie primäre Amine und sind l. in A., Ä., Bzl. etc.

d-Camphersulfonat des Äthylesters des rac. α-Alanins, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$, durch Zufügen der berechneten Menge d-Camphersulfosäure zu der alkoh. Lsg. des Esters; krystallisiert mit $^1/_2H_2O$, F. 95—100°, l. in W., A. u. Ä., $[\alpha]_D = +11{,}49°$ (8,174 g Substanz in 100 ccm wss. Lsg.). — Wendet man als Lösungsmittel W. an, so erhält man zwei verschiedene Salze, die im Gegensatz zu dem vorigen mit 1 Mol. W. krystallisieren. Durch Umkrystallisieren aus W. wurden sie in verschiedene Fraktionen zerlegt, deren Endglieder die entsprechenden Konstanten, F. 135°, $[\alpha]_D^{20} = +29{,}50°$ (c = 6,48%), bezw. F. 185°, $[\alpha]_D^{20} = +42{,}83$ (c = 6,91%), aufwiesen. Bei der Fraktion mit dem höheren F. handelt es sich offenbar um das *d-Camphersulfonat des d-Alaninesters*, doch konnte der freie d-Ester nicht erhalten werden, da die Menge des Salzes zur Zers. nicht ausreichte.

Bessere Resultate ergab Verwendung der d-Bromcamphersulfosäure, ebenfalls in wss. Lsg. — *d-Bromcamphersulfonat des d-Alaninesters*, $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_{10}H_{14}OBr \cdot SO_3H$, scheidet sich krystallinisch ab beim Vermischen der wss. Lsgg. von d-Bromcamphersulfosäure und rac. Alanin; wird besser dargestellt durch doppelte Umsetzung des d-bromcamphersulfosauren Ammoniums mit dem Chlorhydrat des Alaninesters, da man in diesem Falle die schwierige und geringe Aus-

beuten liefernde Zers. des Alaninesterchlorhydrates vermeidet. Tafelförmige Krystalle mit 1 Mol. W., F. 145°. Wird bei 105° wasserfrei und schm. dann bei 192°, Prismen (wasserfrei) aus Essigester; $[\alpha]_D^{26} = +67,54°$ (wasserhaltiges Salz in 3,488°/₀ig. alkoh. Lsg.). Beim Versetzen mit der berechneten Menge 33°/₀ig. Kalilauge unter Kühlung, Verreiben mit pulverisiertem Kaliumcarbonat u. Extrahieren mit Ä. erhält man den *rechtsdrehenden Alaninester*, $[\alpha]_D^{28} = +11,26°$ (in 26,384°/₀ig. alkoh. Lsg.), daraus durch 5-stünd. Kochen mit W. am Rückflußkühler in nadelförmigen Krystallen das *linksdrehende freie α-Alanin*, dessen Chlorhydrat $[\alpha]_D^{28} = -10,20°$ (in 7,304°/₀ig. Lsg.) zeigt.

Aus den Mutterlaugen von der Darst. des d-Bromcamphersulfonats des d-Alaninesters wurde ein noch unreiner *linksdrehender Alaninester* vom $[\alpha]_D^{20} = -2,10°$ (in 9,61°/₀ig. Lsg.) gewonnen, zu dessen Reindarst. man wohl besser vom entsprechenden Salz der l-Bromcamphersulfosäure ausgehen wird. (Gazz. chim. ital. **44**. I. 97—104. 18/2. Cagliari. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

J. U. **Nef**, *Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe.* (*Dritte Abhandlung.*) (Forts. von LIEBIGS Ann. **376**. 1; C. **1910**. II. 1366.) Die vorliegende Arbeit erklärt das Verhalten aller denkbaren einfachen Zuckerarten in ätzalkal. Lsg. gegen Oxydationsmittel, wie Luft, Wasserstoffsuperoxyd, Quecksilber-, Kupfer- u. Silberoxyd, vollständig und in einfacher Weise. Hierzu war es vor allem nötig, das Verhalten dieser Körperklasse gegen Ätzalkalien allein zu verstehen. Hiermit beschäftigte sich die vorangegangene Veröffentlichung. Ihr wichtigstes Ergebnis war der Nachweis, daß in einer schwach ätzalkal. Lsg. irgend einer gewöhnlichen Zuckerart sich schließlich ein Gleichgewicht einstellt, bei dem theoretisch 116, tatsächlich aber, wie sich gezeigt hat, 93 verschiedene Substanzen teilnehmen. Das vorhandene Gleichgewicht kann bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels durch die Überführung der verschiedenen Zucker in C_3-, C_4-, C_5- u. C_6-Saccharinsäuren, einem nicht umkehrbaren Vorgang, gestört werden. Ist dagegen noch Luft oder irgend ein anderes Oxydationsmittel zugegen, so bildet sich durch Oxydation der 47 vorhandenen Zucker ein Gemisch von Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Oxalsäure, d,l-Glycerinsäure, isomeren Trioxybuttersäuren (4), Tetraoxyvaleriansäuren (8) und Pentaoxycapronsäuren (8) mit deren Trennung und quantitativen Isolierung Vf. sich seit 9 Jahren beschäftigt.

Die Lage hat sich in der Zwischenzeit in folgenden 3 Punkten geändert. I. Es konnte festgestellt werden, daß die Hexosen in ätzalkal. Lsg. durch die Entstehung von 1,2-, 2,3- und 3,4-Hexosedienolen und deren spontanen Zerfall sich gleichzeitig a) in Formaldehyd und Aldopentosen (8), b) in Diose und Aldotetrosen (4), und c) in 2 Mol. dl-Glycerinaldehyd spalten. II. Es konnte nachgewiesen werden, daß bei einzelnen Gruppen von Zuckerarten ein viel beschränkterer Gleichgewichtszustand existiert, sobald man die Menge des vorhandenen Ätzalkalis von mehr als 1 Äquivalent auf $^1/_{20}$ Äquivalent herunterbringt. d-Glucose, bezw. d-Galaktose gehen z. B. unter diesen Bedingungen nur in ein Gemisch von 6 isomeren optischaktiven Hexosen der zugehörigen Reihe über. l-Arabinose, bezw. l-Xylose geben unter ähnlichen Umständen nur ein Gemisch von je 3 Pentosen. Wichtig ist hierbei der Nachweis, daß, sobald Gleichgewicht eingetreten ist, die relative Menge der vorhandenen Zucker ganz auffallend verschieden ist, und daß die Ketosen nur nach ganz bestimmten Richtungen enolisiert werden, d. h. daß sich nur einzelne bevorzugte und nicht alle denkbaren Olefindienole bilden. Bei der Unters. der beschränkten Gleichgewichtszustände bei Pentosen und Hexosen ergaben sich besonders 2 Schwierigkeiten, erstens die immer eintretende Harzbildung, die sich vermeiden läßt, wenn man die Umwandlung der Zuckerarten mit nur $^1/_2$ Äquivalent

Soda bei gewöhnlicher Temp. untersucht, und zweitens die Synthese von Polysacchariden.

Im ganzen haben sich folgende Verhältnisse ergeben. Reines K_2CO_3 bis zu 3 Äquivalenten wirkt nicht auf konz. Zuckerlsgg. ein. Calciumacetat bewirkt eine sehr langsame, wohl nicht umkehrbare Umwandlung (Polymerisation) in *Tris-Osen*, $(C_nH_{2n}O_n)_3$, bezw. in *α-Bis-Osen*, $(C_nH_{2n}O_n)_2$. Hier findet weder Enolisierung, noch Salzbildung statt. Na_2CO_3 bewirkt Enolisierung, aber keine Salzbildung. Man erreicht daher hiermit unter bestimmten Bedingungen eine glatte Umwandlung einer Zuckerart in ein Gemisch von 6, bezw. 3 Isomeren der zugehörigen Reihe. Wendet man sehr geringe Mengen Ätzalkalien (am besten Calciumhydroxyd) an, so findet außer den erwähnten Umwandlungen noch Salzbildung statt, und damit entstehen *Anhydro-α-bis-saccharide* und *Bis-Anhydro-α-bis-saccharide*. Es entstehen hierdurch Substanzen von der Natur des Rohrzuckers. Außerdem bilden sich Zuckerharze und *ortho-Osone*, und aus letzteren durch eine Benzilsäureumlagerung *Saccharinsäuren*. Bei der Einw. von Bleiacetat oder Chlorblei tritt keine Enolisierung, wohl aber Salzbildung ein, und neben Autoracemisierung u. Verharzung kann Umwandlung eines Zuckerpaares in das entsprechende ortho-Oson eintreten.

Experimenteller Teil. I. Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist so umfangreich und enthält so viele Einzelheiten, daß zu seinem Verständnis auf das Original verwiesen werden muß. Im Ref. lassen sich nur einige der wichtigsten Resultate wiedergeben. *d-Galaktose* liefert bei Ggw. von 6 Mol. NaOH durch Oxydation mit Luft: CO_2, Ameisensäure, Glykolsäure, Spuren von Oxalsäure, d,l-Glycerinsäure, l-Threonsäure-*β,γ*-lacton, wenig d-Erythronsäure-*γ*-lacton, d-Lyxonsäure-*γ*-lacton, wenig l-Xylonsäure-*γ*-lacton und etwas Zuckerharz. Die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Zucker verharzen, erklärt, warum die verschiedenen Glieder der d-Glucose-, bezw. d-Galaktosereihe bei der Titration mit FEHLINGscher Lsg. nicht die gleichen Resultate liefern. — *d-Lyxonsäure-γ-lacton*, $C_5H_8O_5$. Farblose Nadeln aus Essigester. F. 113—114°. $[\alpha]_D^{20} = +81,46°$ (0,4789 g in 12,0401 g W.). — *Phenylhydrazid.* Weiße Nadeln aus A. F. 162°, swl. in k. A. — *Brucinsalz der d-Lyxonsäure.* Nadeln aus verd. A. F. 168°. Verliert über H_2SO_4 Krystallwasser. F. getrocknet 168—170°. $[\alpha]_D^{20} = -27,57°$ (0,9576 g in 22,8714 g W.). — *Chininsalz.* Nadeln aus A. F. 169°. $[\alpha]_D^{20} = -109,8°$ (0,9452 g in 23,1765 g W.). d-Lyxonsäure-*γ*-lacton liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *d-Trioxyglutarsäure*, $C_5H_8O_7$. Durchsichtige Tafeln aus W. F. 128°. $[\alpha]_D^{20} = +22,2°$ (0,5965 g in 14,2920 g W.). — *l-Xylonsäure-γ-lacton.* Darst. Aus l-Xylose durch Oxydation mit Brom und W. Krystalle aus Aceton. F. 99—103°. $[\alpha]_D^{20} = +89,56°$ (0,5312 g in 12,7190 g W.). Cadmiumbromiddoppelsalz, $Cd(C_5H_9O_6)_2CdBr_2$, $2H_2O$. Tafeln aus W., swl. in k. W. $[\alpha]_D^{20} = +7,4°$. — *Cinchoninsalz der l-Xylonsäure.* Durchsichtige Platten aus absol. A. F. 170°. $[\alpha]_D^{20} = +126,2°$ (0,5800 g in 13,9530 g W.). — *Brucinsalz.* Dicke Tafeln mit Krystallwasser aus verd. A. F. (getrocknet) 176°. $[\alpha]_D^{20} = -18,7°$ (0,7067 g in 16,8761 g W.). — *Strychninsalz der l-Threonsäure.* Durchsichtige Tafeln aus verd. A. F. 115—120°. $[\alpha]_D^{20} = -28,5°$ (0,9426 g in 22,6757 g W.). — *Chininsalz.* Nadeln aus absol. A. F. 168°. $[\alpha]_D^{20} = -116,99°$ (0,6990 g in 16,8862 g W.). — *Brucinsalz.* F. 214°. $[\alpha]_D^{20} = -32,4°$. — *Phenylhydrazid.* Dünne Blättchen aus A. F. 157°. $[\alpha]_D = -29,05°$.

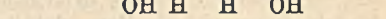
l-Gulonsäure-γ-lacton. Darst. Aus l-Xylose und HCN. Krystalle, swl. in sd. A. F. 182—185°. $[\alpha]_D^{20}{}_{20} = -57,1°$ (1,0372 g in 24,8768 g W.). — *l-Gulonsäure.* Gummiartige M., ll. in k. A. Na-Salz. $[\alpha]_D^{20} = +11,51°$ in 4%ig., wss. Lsg. — *Brucinsalz der l-Gulonsäure.* Flache Nadeln aus verd. A. F. 162—164°. $[\alpha]_D^{20} = -18,67°$ (0,9775 g in 23,6270 g W.). — *Chininsalz.* Weiße Nadeln oder Krusten aus absol. A. F. 155°. $[\alpha]_D^{20} = 94,4°$ (0,8139 g in 19,5737 g W.). — *Strychninsalz.* Nadeln aus verd. A. Zers. sich bei 120—125°. $[\alpha]_D^{20} = -17,24°$ (0,9196 g in

21,9792 g W.). — *Cinchoninsalz.* Gummiartig, ll. in A. — *Phenylhydrazid.* Dünne Blättchen aus A. F. 147°. $[\alpha]_D^{20} = +13,74°$ (0,4225 g in 10,0565 g W.). — *l-Idonsäurelacton.* B. Aus l-Xylose und Blausäure. Konnte nicht rein erhalten werden. Sirup. — *Chininsalz der l-Idonsäure.* Nadeln aus A. F. 158°. $[\alpha]_D^{20} = -103,1°$ (0,8672 g in 20,8078 g W.). — *Strychninsalz.* Nadeln aus verd. A. Zers. sich bei 120—125°. $[\alpha]_D^{20} = -26°$ (0,8450 g in 20,2345 g W.). — *Phenylhydrazid.* Weiße Krystallmasse. F. 100—110°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. $[\alpha]_D^{20} = -12,42°$ (0,4900 g in 23,4839 g W.).

Ortho-bis-d-Galaktonsäure, $C_{12}H_{26}O_5 = C_6H_{12}O_7, CH_2OH\cdot(CHOH)_4\cdot C(OH)_3$. Aus dem Ca-Salz mit Oxalsäure. Durchsichtige Nadeln aus verd. A. F. 140—142°. $[\alpha]_D^{20} = -11,69°$. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2, 4H_2O$. Krystalle aus W. Verliert über H_2SO_4 nur 3 Mol. H_2O. $[\alpha]_D^{20} = +1,5°$ nach dem Trocknen (4%ig. Lsg. in W.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2H_2O$ (nach dem Trocknen über H_2SO_4). Krystalle, swl. in W. Diese beiden Salze sind bisher als Salze der *d-Galaktonsäure* beschrieben worden, sind aber offenbar Salze der vorstehenden S. Die ortho-bis-d-Galaktonsäure liefert beim Erhitzen im Vakuum zunächst *d-Galaktonsäure-γ-lactonhydrat* (I.) (wasserhelle Prismen aus Essigester, F. 66°, $[\alpha]_D^{20} = -70,1°$), und dann *d-Galaktonsäure-γ-lacton* (II.)

I.

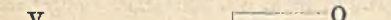
II.



III.

IV.

V.



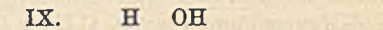
VI. $CH_2OH\cdot(CHOH)_x\cdot C(OH)\cdot CH_2$ (O)

VII. $CH_2OH\cdot(CHOH)_{x-1}\cdot CH\cdot C(OH)\cdot CH_2OH$ (O)

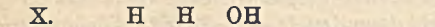
VIII.

$CH_2OH\cdot(CHOH)_x\cdot CH\cdot CHOH$ (O)

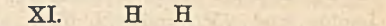
IX.



X.



XI.



XII.

(Nadeln aus A. oder Essigester, F. 108 bis 111°, $[\alpha]_D^{20} = -76,39°$). Die beiden letztgenannten Verbb. zeigen ebenso wie ortho-bis-d-Galaktonsäure Multarotation, indem sie in wss. Lsg. ein Gleichgewicht aller 3 Verbb. liefern, das den Wert $[\alpha]_D^{20} = -53°$ oder $[\alpha]_D^{100} = -58°$ zeigt. — *Brucinsalz der d-Galaktonsäure.* Krystallwasserhaltige Nadeln oder vierseitige Prismen aus A. F. 141—143°. $[\alpha]_D^{20} = -23,39°$ nach dem Trocknen über H_2SO_4 (0,9092 g in 21,9845 g W.). — *Strychninsalz.* Nadeln aus A. Zers. sich bei 120—125°. $[\alpha]_D^{20} = -18,25°$ (0,9997 g in 24,9726 g W.). — *Chininsalz.* Kugelige Aggregate aus absol. A. F. 160°.

$[\alpha]_D^{20} = -98,7^0$ (0,9285 g in 21,9351 g W.). — *Phenylhydrazid.* F. 203°, swl. in sd. A., wl. in k. W. $[\alpha]_D^{20} = +10,44^0$ (in W. $p = 2,0$).

d-Galaktose liefert mit FEHLINGscher Lsg. CO_2, Ameisensäure, sehr viel Glykolsäure, d,l-Glycerinsäure, viel d-Talonsäure, weniger d-Galaktonsäure, Oxalsäure, d-Lyxonsäure, l-Threonsäure, ganz kleine Mengen d-Erythronsäure, aber anscheinend weder l-Gulonsäure, noch l-Idonsäure. Mit Wasserstoffsuperoxyd liefert d-Galaktose Glykolsäure, Spuren von Oxalsäure, d,l-Glycerinsäure, l-Threonsäure, d-Galaktonsäure, d-Talonsäure, neben wenig d-Erythronsäure, d-Lyxonsäure und l-Xylonsäure. l-Xylose liefert mit Wasserstoffsuperoxyd höchstwahrscheinlich ein Gemisch von d-Lyxon-, l-Xylon-, l-Threon-, d,l-Glycerin- und Glykolsäure nebst Spuren von d-Erythron- u. Oxalsäure. — *l-Arabinose* liefert mit Wasserstoffsuperoxyd l-Arabonsäure, l-Erythronsäure und l-Glycerinsäure. Über das wichtige Verhalten von *d-Maltose* und *d-Lactose* gegen Wasserstoffsuperoxyd wurden bisher nur Vorverss. gemacht, doch wird die theoretische Bedeutung dieser Unters. ausführlich besprochen.

d-Gluconsäurephenylhydrazid, swl. in sd. A. F. 200°. $[\alpha]_D^{20} = +12^0$ (in W. $p = 2,0$). Calciumsalz der *d-Gluconsäure.* Wasserfreie Krystalle aus W. $[\alpha]_D^{20} = +10,5^0$ (in W. $p = 4,0$). — *Cinchoninsalz.* Durchsichtige Tafeln aus 95%ig. A. F. 189°. $[\alpha]_D^{20} = +124,6^0$ (1,0909 g in 34,9865 g W.). — *Brucinsalz.* Krystallwasserhaltige Krusten aus 95%ig. A. F. 120—125°. F. wasserfrei 150—155°. $[\alpha]_D^{20} = -18,76^0$ (in W. $p = 4,0$). — *Chininsalz.* Nadeln aus absol. A. F. 140°. $[\alpha]_D^{20} = -94,6^0$ (0,8241 g in 19,8035 g W.). — *Strychninsalz.* Krystallwasserhaltige Nadeln aus verd. A. Zers. sich (wasserfrei) bei 110—130°. $[\alpha]_D^{20}$ (wasserfrei) = $-14,38^0$ (0,9373 g in 22,5570 g W.). — *d-Mannonsäurephenylhydrazid*, swl. in k. W., daher $[\alpha]_D^{20}$ nicht bestimmbar. Calciumsalz der *d-Mannonsäure.* Nadeln. Hat nach dem Trocknen über H_2SO_4 die Zus. $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$ wasserfrei $= -7,52^0$ (0,9458 g = 0,8726 g wasserfreies Salz in 22,8029 g W.). — *Brucinsalz.* Nadeln aus W. oder verd. A. F. 212°, swl. in sd. A. $[\alpha]_D^{20} = -26,73^0$ (0,9124 g in 22,3512 g W.) — *Chininsalz.* Nadeln aus A., ll. in k. W. F. 165°. $[\alpha]_D^{20} = -102^0$ (1,3902 g in 33,2377 g W.).

Experimenteller Teil. II. Die freie *d-Mannonsäure* (Sirup, ll. in k. A., $[\alpha]_D^{20} = -1,0^0$) geht bei 20° fast nur in das normale β-Lacton (III.), bei 100° fast nur und bei Zusatz von HCl vollständig in das γ-Lacton (IV.) über. Beim Stehen der wss. Lsg. bildet sich derselbe Gleichgewichtszustand wie beim β-Lacton. — *d-Mannonsäure-β-lacton*, $C_6H_{10}O_6$ (III.). Durch Eindampfen einer wss. Mannonsäurelsg. im Vakuum bei niedriger Temp. Stark lichtbrechende, oktaederähnliche Krystalle aus A. F. 156°. $[\alpha]_D^{20} = +111,1^0$ (0,6015 g in 14,3735 g W., sofort nach Lsg. gemessen). Geht in wss. Lsg. ziemlich schnell in ein Gleichgewicht von 25% Lacton und 75% freier S. über und zeigt dann $[\alpha]_D^{20} = +28,08^0$. Gleichzeitig findet eine langsame, nicht umkehrbare Umwandlung in γ-Lacton statt. — *d-Mannonsäure-γ-lacton*, $C_6H_{10}O_6$ (IV.). Beim Eindampfen einer wss. Mannonsäurelsg. unter Zusatz von HCl. Glänzende Prismen aus absol. A. F. 151°. $[\alpha]_D^{20} = +51,8^0$ (4%ig., wss. Lsg.). Die wss. Lsg. verändert sich bei 20° nicht. Beim Kochen findet teilweiser Übergang in β-Lacton statt. — *d-Mannonsäureäthylester*, $C_8H_{16}O_7$. Aus dem β-Lacton mit 1%ig., alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. Nadeln aus A. F. 164°, ll. in k. W. Optisch inaktiv. Die wss. Lsg. erleidet bei längerem Stehen Verseifung zu freier S., β- und γ-Lacton.

Vf. nimmt an, daß die α-Oxysäuren, bezw. ihre Ester beim Erhitzen immer zuerst durch intramolekulare Addition u. darauffolgende Abspaltung von W., bezw. A. in monomolekulare α-Lactone übergehen, die aber nicht existenzfähig sind, sondern nach Aufspaltung des Ringes zuerst in Oxyacyl-α-oxysäure, bezw. -ester, und dann, je nach den Umständen, in bimolekulare α-Lactone oder in poly-

oxyacylierte α-Oxysäuren, bezw. -ester übergehen. — *Milchsäure* liefert beim Erhitzen auf 90° hauptsächlich Monolactylmilchsäure, auf 100—110° immer mehr Di-, Tri-, Tetra- und Pentalactylmilchsäuren und erst beim Erhitzen auf 180—250° im Vakuum Lactid.

d-Gluconsäure, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}7°$, geht bei allen Tempp. zwischen 20 u. 100° in ein Gemisch von mono-, bezw. polymolekularen Anhydriden über, deren Trennung bisher nur teilweise gelungen ist. — *d-Gluconsäure-β-lacton*, $C_{16}H_{10}O_6$ (V.). Aus freier d-Gluconsäure, bezw. aus Äthyl-d-gluconat durch Erhitzen im Vakuum auf 50, bis schließlich 100°. Dünne Nadeln aus A. F. 150—152°. Geht in wss. Lsg. rasch in die freie S. über. $[\alpha]_D^{20} = +61{,}7°$ (0,8010 g in 19,3220 g W., sofort nach der Lsg. gemessen). Nach 26 Stdn. Minimaldrehung. $[\alpha]_D^{20} = +6{,}2°$. — *d-Gluconsäureäthylester*, $C_8H_{16}O_7$. Nadeln aus A. F. 60—65°. $[\alpha]_D^{20} = -0{,}997°$ (0,500 g in 12,0950 g W.). — *d-Gluconsäure-γ-lacton*, $C_6H_{10}O_6$. Aus d-Gluconsäure oder Äthyl-d-gluconat durch Erhitzen auf 100°. Prismen aus A. F. 133—135°. $[\alpha]_D^{20} = +67{,}82°$ (0,5036 g in 12,1498 g W.). Erleidet in wss. Lsg. sehr langsame Umwandlung in freie S.

Vf. nimmt an, daß die beiden *Methyl-d-glucoside*, die beiden *d-Glucosepentacetate* und die beiden Formen der d-Glucose (*α- und β-d-Glucose*) nicht, wie bisher angenommen wurde, Paare von raumisomeren d- und l-γ-Lactonen, sondern Paare von Strukturisomeren sind. Wahrscheinlich sind alle einfachen Zuckerarten in ihren bis jetzt bekannten Formen einerseits als wirkliche Ketosen, $CH_2OH \cdot (CHOH)_x \cdot CO \cdot CH_2OH$, bezw. wirkliche Aldosen, $CH_2OH \cdot (CHOH)_{x+1} \cdot CHO$, andererseits aber als α-Lactone von Ketosehydraten (VI. oder VII.), bezw. von Aldosehydraten (VIII.) aufzufassen. Die β-Glucoside, wie β-Methyl-d-glucosid, β-d-Glucosepentacetat, sind als β-Lactone aufzufassen, während die viel beständigeren α-Glucoside einen γ-Lactonring enthalten. Da ferner die mögliche Existenz eines entsprechenden α-Lactons in Betracht gezogen werden muß, so schlägt Vf. vor, die Vorsilben α-, β- und γ- so zu ändern, daß sie die Natur des Lactonringes angeben, d. h. das α-Methyl-d-glucosid als γ-Methyl-d-glucosid zu bezeichnen.

Experimenteller Teil. III. *d-Galaktose* liefert in wss. Lsg. bei Ggw. von $^1/_{10}$ Äquivalent Calciumhydroxyd bei 70°, abgesehen von den Saccharinsäuren, d-Talose in geringer Menge (l-Gulose und l-Idose gar nicht), l-Sorbose, d-Tagatose und d-Galtose. Bei Ggw. von $^1/_{20}$ Äquivalent CaO bei gewöhnlicher Temp. entsteht neben geringen Mengen von Saccharinsäuren und großen Mengen von Polysacchariden l-Sorbose, d-Tagatose und geringe Mengen von d-Talose. Mit Natriumcarbonat liefert d-Galaktose ein Aldoketosegemisch, in dem Galaktose fast der einzige Aldehydzucker ist. Mit Calciumacetat entstehen auschließlich durch Polymerisation Bi- und Trisaccharide, welche dann auf Grund ihrer außerordentlich leichten Spaltung selbst durch verd. Essigsäure völlig glatt wieder in d-Galaktose zurückgeführt werden. Es wurden dann Vorverss. über das Verhalten von d-Galaktose gegen Bleihydroxyd, bezw. essigsaures Blei angestellt. Nach Ansicht des Vfs. sind hier nur 3 Möglichkeiten vorhanden: eine gegenseitige Umwandlung von d-Galaktose und d-Talose, eine B. von d-Galaktose-d-Talosezuckerharzen und eine Überführung dieses Zuckerpaares in das nichtgärfähige *ortho-d-Galaktason A* (IX.). Letzteres muß daher identisch sein mit der *Galtose* von Lobry de Bruyn und van Ekenstein (Rec. trav. chim. Pays-Bas 14. 206).

Es wurde dann das Verhalten von *d-Fructose*, *d-Mannose* und *d-Glucose* in wss. Lsg. bei Ggw. von $^1/_6$ Äquivalent CaO, bezw. BaO untersucht. Gleichgültig welcher der drei Zucker angewendet wird, entsteht dasselbe Gleichgewicht der drei Zuckerarten, aber offenbar weder d-Allose, noch d-Latose. Die vorstehenden Mengen von Glucose und Mannose verhalten sich etwa wie 5 : 1. Man muß also annehmen, daß das gemeinsame 1,2-d-Glucoseolefindienol (X.) W. durch Addition

an beiden verschiedenen aktiven Modifikationen in ungleichem Maßstabe aufnimmt. Ammoniak wirkt ebenso ein wie Ätzalkalien. In gleicher Weise wurde das Verhalten von d-Fructose und d-Glucose gegen Natriumcarbonat verfolgt. Durch Calciumacetat werden Traubenzucker und Fruchtzucker in die entsprechenden Polymeren übergeführt. Die Polymerisation der einfachen Zuckerarten bei Ggw. von organischen Kalksalzen ist offenbar, genau wie in der Natur, ein äußerst langsam stattfindender Vorgang. Bei Ggw. von Bleihydroxyd, bezw. Bleiacetat bilden die drei genannten Zucker, abgesehen von ihrer gegenseitigen Umwandlung, die ortho-d-Glucosone A, bezw. B (XI., bezw. XII.), und die *Glutose* von LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN ist danach identisch mit dem *ortho-d-Glucoson B* (XII.).

Analog wurde das Verhalten von *l-Arabinose* und *l-Xylose* bei Ggw. von BaO und CaO und von *d-Lactose* u. *d-Maltose* bei Ggw. von CaO untersucht. (LIEBIGS Ann. **403**. 204—383. 20/3. 1914. [28/9. 1913.] Chicago. Univ. Kent Lab. f. Chem.) POSNER.

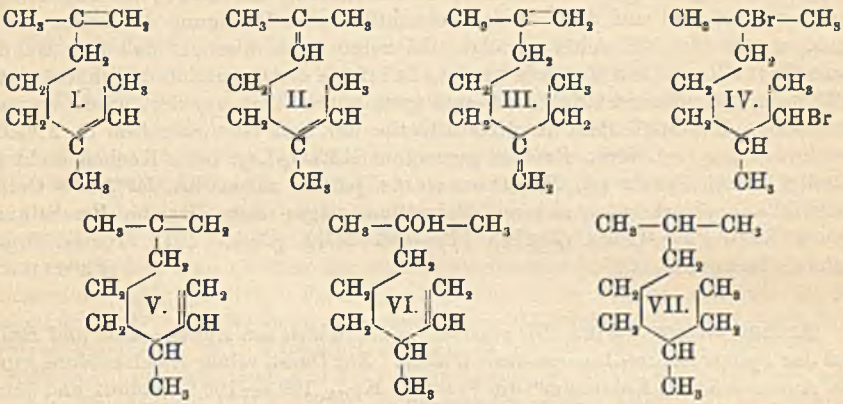
Walther Löb, *Über die Einwirkung der stillen Entladung auf Stärke und Glykokoll.* Bei geeigneter Versuchsanordnung gelingt es, durch die stille elektrische Entladung l. Stärke in erheblichem Umfange zu hydrolysieren. Gleichzeitig scheint sich — vielleicht durch einen synthetischen Vorgang — etwas unl. Stärke zu bilden. Auch Glykokoll wird unter den gleichen Bedingungen in einer Weise angegriffen, die der fermentativen Spaltung durch Tyrosinase, wie sie von CHODAT und SCHWEIZER demonstriert worden ist (S. 156), analog zu sein scheint. Es wurde Ammoniak, wenn auch in geringer Menge, gebildet, die Anwesenheit von Glyoxylsäure und von Formaldehyd durch typische Rkk. wahrscheinlich gemacht. Es scheint also wie bei der Fermentwrkg. aus Glykokoll, NH_3, HCHO und CO_2 zu entstehen. (Biochem. Ztschr. **60**. 286—96. 13/3. [12/2.] Berlin. Biochem. Abt. des Virchow-Krankenhauses.) RIESSER.

N. Kishner und **G. Chonin**, *Über die Hydrierung und andere Umwandlungen des 1,1,2-Trimethylcyclopropans.* Ein Vers., Trimethylcyclopropan zu nitrieren, sowohl mit HNO_3, als mit HNO_2 in Lsg. von Essigsäure, führte nicht zu Nitroprodd., sondern zu Prodd., die durch Aufspaltung des Ringes entstehen. 10 g Trimethylcyclopropan wurden mit 150 g Nitriergemisch (1 Vol. HNO_3, D. 1,4, und 2 Vol. Eisessig) 4 Stdn. lang auf 50° erwärmt; beim Verdünnen mit W. fällt ein Öl aus, das bei der Fraktionierung hauptsächlich *Dimethylisopropylcarbinol*, $C_6H_{13}OH$, gibt, $Kp._{762}$ 120—121°, $D._0^0$ 0,8375, $D._0^{20}$ 0,8208, $n_D = 1,4140$. — Beim Erhitzen des Carbinols mit Oxalsäure entsteht *Tetramethyläthylen*, C_6H_{12}, $Kp._{754}$ 70—71°, $D._0^0$ 0,7190, $D._0^{20}$ 0,7007, $n_D = 1,4080$, und eine *Verbindung*, $Kp._{754}$ 66—68°, die wohl ein Gemisch von Tetramethyläthylen und einem Isomeren ist. Beide KW-stoffe geben bei der Reduktion nach SABATIER *Diisopropyl*, C_6H_{14}, $Kp._{751}$ 58,5°, $D._0^{17,5}$ 0,6605, $n_D = 1,3735$, und $Kp._{762}$ 58,7°, $D._0^{17,5}$ 0,6617, $n_D = 1,3735$.

Durch Behandlung von Trimethylcyclopropan mit rauchender Bromwasserstoffsäure, anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemp., entsteht ein Gemisch von *Bromiden:* Kp. 131—135° und Kp. 135—142°, für die folgende Formeln möglich sind: $(CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2CH_2CH_3$. Aus beiden Fraktionen entstehen durch Erhitzen mit Anilin KW-stoffe von fast gleichen Eigenschaften: eine Fraktion, Kp. 68—70°, ist *Tetramethyläthylen;* die niedrigsiedende Fraktion, Kp. 60—64°, ist die *Verbindung* $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(CH_3)$, da sie bei der Reduktion nach SABATIER einen KW-stoff gibt, der *Diisopropyl* ist; $Kp._{757}$ 58—58,5°, $D._0^{17,5}$ 0,6611, $n_D = 1,3727$°. — Wenn Trimethylcyclopropan im Rohr mit rauchender HCl auf 100° 9 Stdn. lang erwärmt wird, entsteht eine *Verbindung* $C_6H_{13}Cl$, $Kp._{759}$

112—112,5°, D.$^{20}_{0}$ 0,8724, n_D = 1,4178. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1770 bis 1779. 20/11. [6/10.] 1913. Tomsk. Organ. Lab. d. Techn. Inst.) FRÖHLICH.

N. Kishner, *Katalytische Zersetzung von Alkylidenhydrazinen. Untersuchung der Kohlenwasserstoffe aus Citral und Citronellal.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 960; C. **1911**. II. 1925.) Aus dem Hydrazon des Citrals entsteht durch die früher beschriebene Zers. ein KW-stoff, der in zwei Fraktionen zerlegt werden konnte: *Verbindung* $C_{10}H_{18}$ (I.), Kp.$_{760}$ 162—163°, D.$^{20}_{0}$ 0,7677, n_D = 1,4422, und *Verbindung* $C_{10}H_{18}$ (II.), Kp.$_{760}$ 163—165°, D.$^{20}_{0}$ 7699, n_D = 1,4439; da das als Ausgangsmaterial benutzte nicht gereinigte Citral ein Gemisch von Limonen- und Terpinolenform ist, könnten auch beide oben erhaltenen Fraktionen entsprechende Verbb. darstellen. Die Verb. II. gibt bei der Oxydation *Aceton* neben unverändertem KW-stoff, der aber Verb. I. ist, woraus zu schließen ist, daß die Fraktion II. ein



Gemisch beider ist; die Verb. II. konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden. Da ein von SEMMLER durch Reduktion aus Myrcen erhaltenes *Dihydromyrcen* dieselbe Zus., aber ganz andere Eigenschaften hat, müßte dieser Verb., nach Ansicht des Vfs., die Formel III. zugeschrieben werden.

Die Verb. I. gibt durch Schütteln mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemp. 18 Stdn. lang ein *Bromid*, $C_{10}H_{20}Br_2$ (IV.), das beim Erhitzen mit Anilin eine mit dem Ausgangsprod. isomere *Verbindung*, *Linaloolen*, $C_{10}H_{18}$ (V.), gibt; Kp. 165—166°, D.$^{20}_{0}$ 0,7814, n_D = 1,4490; beim Erhitzen dagegen mit alkoh. KOH auf dem Wasserbad 5 Stdn. lang findet nicht völlige Abspaltung von HBr statt, sondern das Hauptprod. ist die *Verbindung* $C_{10}H_{19}OH$ (VI.), Kp. 190—195°; dieser Alkohol gibt beim Erhitzen mit Oxalsäure den *KW-stoff* $C_{10}H_{18}$, Kp.$_{748}$ 166 bis 168°, D.$^{20}_{0}$ 0,7872, n_D = 1,4500, der identisch mit V. ist; derselbe KW-stoff entsteht auch, wenn der Alkohol (VI.) mit rauchender HBr auf 100° in ein Bromid übergeführt wird, das darauf mit Chinolin erhitzt wird. Diesen KW-stoff hat SEMMLER durch Reduktion von Linalool erhalten.

Durch Reduktion der Verb. I. nach SABATIER bei 150° entsteht *2,6-Dimethyloctan*, $C_{10}H_{22}$ (VII.), Kp.$_{776}$ 159,5°, D.$^{20}_{0}$ 0,7287, n_D = 1,4100, $[\alpha]_D$ = ±0°; dasselbe Dimethyloctan sollte durch Reduktion nach SABATIER aus der *Verbindung* (V.) entstehen, der KW-stoff hatte jedoch andere Eigenschaften: Kp.$_{772}$ 161—162°, D.$^{20}_{0}$ 0,7399, n_D = 1,4146; es entstehen also Zweifel, ob dem KW-stoff (V.) die richtige Struktur zugeschrieben wurde.

d-2,6-Dimethyloctan, $C_{10}H_{22}$, entsteht durch Reduktion nach SABATIER bei 170° aus dem KW-stoff, der über das Hydrazon aus Citronellal erhalten wird: Kp.$_{752}$

159,5°, D.$^{20}_{0}$ 0,7308, n_D = 1,4106, $[\alpha]_D$ = +6,43°. — Ein *Dimethyloctan* mit ähnlichen Eigenschaften entsteht auch auf folgende Weise: der KW-stoff aus dem Hydrazon des Citronellals wird mit HBr in das *Bromid*, $C_{10}H_{21}Br$, übergeführt, das durch Erhitzen mit Chinolin einen *KW-stoff*, $C_{10}H_{20}$, gibt; Kp.$_{782}$ 164—164,5°, D.$^{20}_{0}$ 0,7521, n_D = 1,4319, $[\alpha]_D$ = +8,59°; letzterer gibt bei der Reduktion nach SABATIER *d-2,6-Dimethyloctan*, $C_{10}H_{22}$, Kp.$_{760}$ 159,5—160°, D.$^{20}_{0}$ 0,7293, n_D = 1,4145, $[\alpha]_D$ = +6,97°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1779—87. 20/11. [20/10.] 1913. Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

N. Kishner, *Über die gleichzeitige Oxydation gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit $KMnO_4$.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 1748; C. **1913**. I. 705.) Die früher gemachte Beobachtung, daß aus einem Gemisch gesättigter u. ungesättigter KW-stoffe durch Behandlung mit $KMnO_4$ der ungesättigte oxydiert wird und auf diese Weise bekanntlich eine Reinigung der ersten erzielt wird, wurde vom Vf. weiter verfolgt. Es zeigte sich hierbei, daß eine richtige induzierte Reaktion zustande kommt, da infolge der Oxydation des ungesättigten KW-stoffs auch der gesättigte KW-stoff ganz beträchtlich oxydiert wird, was mit dem reinen KW-stoff nicht in diesem Grade der Fall ist. So ist z. B. 2,6-Dimethyloctan (vgl. vorst. Referat) gegenüber $KMnO_4$-Lsg. beim Kochen recht beständig, durch Zusatz von Menthen wurde jedoch schon bis 50% des Octans gleichfalls oxydiert. An anderen Beispielen zeigte sich dieselbe Erscheinung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1788—92. 20/11. [26/10.] 1913. Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

Arthur James Ewins, *Die gegenseitige Löslichkeit von Ameisensäure und Benzol und das System Benzol-Ameisensäure-Wasser.* Zur Darst. reiner Ameisensäure wurde aus Ameisensäure „Kahlbaum" die Fraktion Kp.$_{760}$ 100,4—100,6° isoliert und durch fraktionierte Krystallisation unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit weiter gereinigt, bis F. und die kritische Lösungstemp. mit reinem Bzl. konstant waren. Reine *Ameisensäure* hat F. 8,39 ± 0,02°, Kp.$_{760}$ 100,47°, D.$^{18}_{4}$ 1,2259 ± 0,0$_3$1; *Benzol*, krystallisiert und über Na destilliert, hat F. 5,58°. Die gegenseitige *Löslichkeit von Ameisensäure und Benzol* wurde durch Best. der Temp. der vollkommenen Mischbarkeit der Gemische abgewogener Mengen ermittelt. Die erhaltene Kurve ist in der Nähe der kritischen Lösungstemp. sehr flach und zu beiden Seiten sehr steil; die Halbierungspunkte der Ordinaten zwischen beiden Ästen liegen auf einer Geraden, die die Kurve im Punkte der wahren kritischen Konzentration (48% Ameisensäure) schneidet. Einige Resultate seien hier angeführt (P = % Ameisensäure, T Lösungtemp.):

P	9,2	11,8	14,2	17,5	19,7	22,2	25,1	31,3	36,9	43,0	48,9	54,2	64,5	89,8
T	21,0	31,9	44,2	51,4	56,0	59,9	64,2	70,1	72,5	73,2	73,2	73,4	70,2	3,8

Der Einfluß von W. auf F. der Ameisensäure ist additiv u. entspricht einem Mol.-Gew. des W. von 17—21; die kritische Lösungstemp. mit Bzl. wird, abgesehen von sehr kleinen Mengen W., proportional der Menge W. erhöht; durch 2,04 Gew.-% W. wird F. der Ameisensäure um 2,67° herabgedrückt, während die kritische Lösungstemp. mit Bzl. von 73,2° auf 92,8° erhöht wird. Man sieht, wie man mittels der kritischen Lösungstemp. sehr leicht W. in Ameisensäure nachweisen kann.

Das ternäre *System*: *Ameisensäure-Benzol-Wasser* gehört zu denen, bei welchen zwei Paare partiell mischbarer Fll. (SCHREINEMAKERS, Ztschr. f. physik. Ch. **29**. 577; C. **99**. II. 697) auftreten, das seinen besonderen Charakter durch die sehr geringe Löslichkeit von Bzl. und W. erhält. Aus den Tempp. der vollständigen

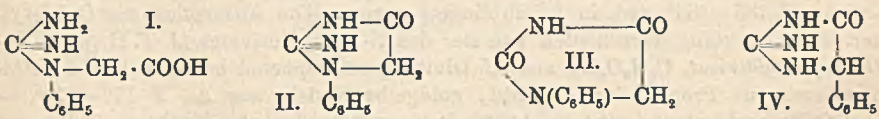
Mischbarkeit von Bzl. mit verd. Ameisensäure wurden folgende Isothermen abgeleitet (W. ergänzt die Summe der beiden anderen zu 100):

50°	A.	1,9	2,25	3,04	16,0	79,3	83,1	82,1	78,9	70,9	58,2
	Bzl.	97,8	97,5	96,8	84,0	20,7	12,5	8,8	7,2	5,5	3,0
70°	A.	2,13	3,15	4,1	31,5	63,0	79,4	80,1	77,9	70,7	58,0
	Bzl.	97,5	96,5	95,7	68,5	37,0	16,5	11,0	8,4	5,8	3,3
110°	A.	4,4	7,2	13,5	64,6	69,3	70,1	67,5	55,8		
	Bzl.	94,8	92,0	85,8	22,0	23,0	17,5	10,0	7,0.		

Nur wenn viel Ameisensäure vorliegt, kann mit steigender Temp. eine etwas weitere Variation von Bzl. und W. im homogenen Gemisch eintreten; bei großen Mengen Bzl. sind die Änderungen mit der Temp. sehr gering. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 350—64. Februar. London, New Cross. The GOLDSMITHS' College.) FRANZ.

Paul Brenans, *Jodverbindungen, erhalten aus o-Nitranilin und o-Nitrosulfanilsäure.* (Vgl. S. 237.) Das von KÖRNER u. CONTARDI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 577; C. **1907**. I. 542) beschriebene *Dijodnitranilin*, $C_6H_2J_2^{4,6}(NO_2)^2(NH_2)^1$, ist identisch mit dem vom Vf. aus Chlorjod und o-Nitranilin erhaltenen Prod. Dagegen besitzen das *Monojod-o-nitranilin* von KÖRNER und CONTARDI, $C_6H_3(J)^6(NO_2)^2(NH_2)^1$, F. 122°, das *Dijodnitrobenzol*, $C_6H_3(J_2)^{2,3}(NO_2)^1$, F. 110,2°, nicht diese Konstitution, sondern sind identisch mit dem *Monojodnitranilin*, $C_6H_3(J)^4(NO_2)^2(NH_2)^1$, F. 123°, bezw. *Dijodnitrobenzol*, $C_6H_3(J_2)^{3,6}(NO_2)^1$, F. 109—110°, des Vfs. Verwandelt man nämlich das dem letzteren Monojodnitranilin entsprechende *Dijodanilin*, $C_6H_3(J_2)^{3,6}(NH_2)^1$, F. 88°, in Dijodbenzol, so gelangt man zum *1,4-Dijodbenzol*, F. 129°. Als Nebenprod. entsteht hierbei *Dijodphenetol*, $C_6H_3(J_2)^{3,6}(OC_2H_5)^1$, farblose Nadeln, F. 46°. Überführt man ferner das eben erwähnte Dijodanilin in Trijodbenzol, so erhält man das *1,2,4-Trijodbenzol*, F. 91,5°, welch letzteres auch aus dem Dijodanilin, $C_6H_3(J_2)^{2,4}(NH_2)^1$, dargestellt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 717—20. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

Alexander Ellinger und **Zenji Matsuoka**, *Darstellung von Phenylglykocyamidinen, ihr Verhalten gegen Alkalien nebst Versuchen über die Veränderungen des Kreatins durch verdünntes Alkali.* Verss., das *Phenylglykocyanin* der Formel I. aus Cyanamid und Phenylglycin nach der STRECKERschen Methode darzustellen, führten zum Lactam, dem *Phenylglykocyamidin* (II.), das mit dem Kreatinin große Ähnlichkeit zeigt; als Nebenprod. der Einw. wurde das Anhydrid des Phenylglycins, das *Diphenyl-α,γ-diacipiperazin*, erhalten. Beim Vers., das Lactam nachträglich in die Guanidosäure zu verwandeln, wurde auch bei noch so gelinden hydrolytischen Spaltungen unter B. eines *Phenylhydantoins* (IV.) Ammoniak abgespalten. Aus

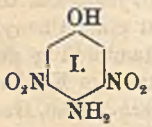


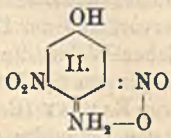
diesen und den Verss. anderer Autoren (vgl. GANSSER, Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 16; C. **1909**. II. 688) geht als wahrscheinlich hervor, daß der Eintritt einer Phenylgruppe am Stickstoff des Glykokolls in ähnlicher Weise die Lactambildung der Guanidosäuren begünstigt, wie der je eines Alkyls am Stickstoff und am Kohlenstoff der CH_2-Gruppe. Bei Wiederholung der von RAMSAY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4392; C. **1909**. I. 442) untersuchten Einw. von *Guanidin* auf *Phenylbromessigsäure* wurde nicht die *Phenylguanidoessigsäure*, sondern deren *Lactam* (IV.) erhalten,

das sich auch beim Zusammenschmelzen von *Guanidincarbonat* mit *Phenylaminoessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, bildete.

Experimenteller Teil (siehe auch den vorstehenden Teil!). *Phenylglykocyamidin* (II.); Blättchen aus A.; färben sich bei 220°; schm., langsam erhitzt, bei 227—228°, rasch erhitzt, bei 235—236° unter Zers.; gibt die WEYLsche Rk. mit Nitroprussidnatrium und die JAFFEsche Rk. mit Alkali und Pikrinsäure; bildet mit Mineralsäuren krystallinische Doppelsalze; wird bei subcutaner Injektion von Kaninchen unverändert wieder ausgeschieden. Pikrat; rosettenförmig angeordnete Blättchen vom F. 203° aus A. Bei quantitativer Unters. der Umwandlung des Phenylglykocyamidins durch Barytwasser mittels der colorimetrischen Methode zeigte sich, daß nach 24-stdg. Stehen 50% verschwunden waren, wovon ein Teil wahrscheinlich in Phenylglykocyamin, ein anderer in Phenylhydantoin u. andere Zersetzungsprodd. übergegangen war; bei länger dauernder Einw. wird der Anteil der in das Lactam zurückverwandelbaren Substanz kleiner. Die *Umwandlung des Kreatinins in Kreatin* verläuft sehr viel glatter; der Anteil des verschwundenen Kreatinins, der sich durch Säurebehandlung nicht in Kreatinin zurückverwandeln ließ, betrug 9, resp. 13%; der Kreatininverlust ist ganz oder teilweise auf B. von *Methylhydantoin* zurückzuführen, das sich auch unter alleiniger Einw. von verd. Sodalsg. auf Kreatinin bildete (vgl. hierzu ACKERMANN, Ztschr. f. Biologie **62**. 208; C. **1913**. II. 1562). — *Phenylglykocyamidin* (IV.); weiße Nadeln; swl. in W. und organischen Lösungsmitteln; l. in h. Salzsäure und daraus fällbar mit Ammoniak; schm. bei 314—315° nach schwacher Bräunung bei 300°. Nitrat; F. 160°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 441—55. 17/3. [5/2.] Königsberg i. Pr. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exper. Pharmakologie.) FÖRSTER.

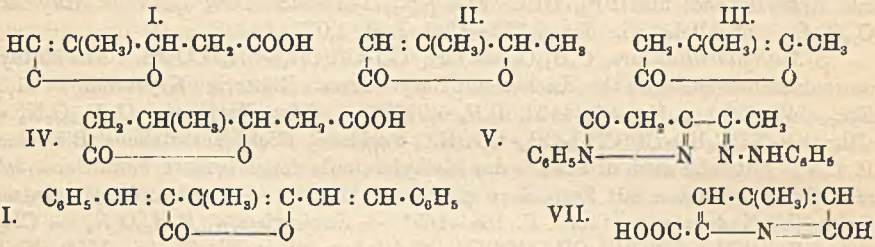
Raphael Meldola und **William Francis Hollely**, *Acetylierung unter dem Einfluß sterischer Hinderung: die Einwirkung von Säureanhydriden auf 3,5-Dinitro-p-aminophenol.* Bei der Isopikraminsäure ist die Oxygruppe durch die beiden Nitrogruppen so geschützt, daß die Methylierung mit Methylsulfat u. Alkali (vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 177; C. **1913**. I. 1677) allein in der NH_2-Gruppe erfolgt. Umgekehrt entzieht sich bei dem isomeren 3,5-Dinitro-p-aminophenol (I.), die Aminogruppe der Methylierung durch Methylsulfat. Während ferner sonst eine NH_2-Gruppe leichter als OH acetyliert wird, so erhält man aus Isopikraminsäure schnell das N-Monoacetylderivat, ist I. sehr indifferent gegen Acetanhydrid und liefert erst nach längerem Kochen das schon bekannte Diacetylderivat, das in Ggw. von etwas H_2SO_4 viel schneller entsteht. Aus dem Diacetylderivat erhält man durch schnelle alkal. Hydrolyse das N-Monoacetylderivat. Kocht man aber *3,5-Dinitro-p-aminophenol* in wenig Eg. ½ Stde. mit 2—3 Mol. Acetanhydrid, so entsteht *3,5-Dinitro-O-acetyl-p-aminophenol*, $C_8H_7O_6N_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 185—186°, zwl. in A., sublimiert unzers. Die Absorption des O-Acetylderivates ist völlig verschieden von der des N-Acetylderivates (J. T. HEWITT). — *O-Propionylderivat*, $C_9H_9O_6N_3$, aus 3,5-Dinitro-p-aminophenol beim Kochen mit Propionsäure und Propionsäureanhydrid, goldgelbe Nadeln aus A., F. 172—173°. — Das O-Benzoylderivat konnte nicht erhalten werden, da beim Kochen mit Benzoesäureanhydrid in Eg. das O-Acetylderivat entstand. — Unter den *Nitroaminophenolen* und ihren Derivaten sind diejenigen, die o-ständige NH_2- und NO_2-Gruppen haben, erheblich tiefer gefärbt als die anderen, was durch eine innere Salzbildung erklärt werden kann, die für das 3,5-Dinitro-p-aminophenol durch II. wiedergegeben wird.



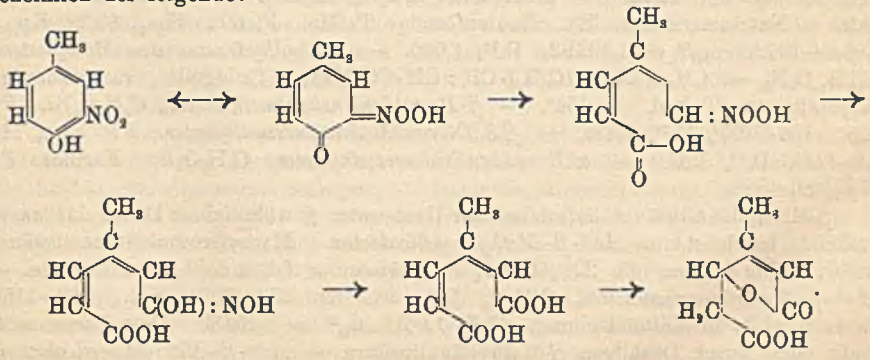


(Journ. Chem. Soc. London **105**. 410—16. Februar. London, E. C. Finsbury Technical College.) FRANZ.

H. Pauly, R. Gilmour und **G. Will**, *Eine direkte Benzolringspaltung ohne Abbau. I.* Bisher ist noch keine Rk. bekannt, durch die ein Benzolderivat unmittelbar in eine acyclische Verb. mit unverringerter Kohlenstoffanzahl umgewandelt wird. Als eine solche ergab sich die vor einiger Zeit von G. SCHULTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4324; C. **1909**. I. 915) untersuchte Einw. von Schwefelsäure auf *o-Nitro-p-kresol*, bei der nicht, wie bei den entsprechenden Derivaten des o- und m-Kresols, die zugehörige Sulfosäure, sondern im wesentlichen eine acyclische S. entsteht, die dieser Autor zuerst als eine S. $C_7H_8O_4$, später aber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 577; C. **1910**. II. 454) als *Acetacrylsäure*, $C_5H_6O_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$, ansprach. Die Vff. der vorliegenden Arbeit haben nun gefunden, daß letztere Annahme irrtümlich ist. Die Spaltungssäure ist von der Acetacrylsäure durchaus verschieden. Sie hat die zuerst angenommene Zus. $C_7H_8O_4$ und wird in der vorliegenden Arbeit als *$\Delta^{\alpha\beta}$-β-Methylcrotonlacton-γ-essigsäure* (I.) erwiesen.



Diese Konstitution ergibt sich aus folgenden Rkk. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder Alkalien wird 1 Mol. H_2O aufgenommen und 1 Mol. CO_2 abgespalten, wobei eine S. $C_6H_{10}O_3$ entsteht, die sich als *β-Methyllävulinsäure* erwies. Hieraus, wie aus dem Verhalten der S. $C_7H_8O_4$ bei der Titration und bei der Veresterung folgt ihre Konstitution als die einer einbasischen Lactonsäure. Die Kohlenstoffkette ergibt sich aus der Reduzierbarkeit zu *β-Methylhydromuconsäure* u. weiter zu *β-Methyladipinsäure.* Schließlich wurde die Lage der ungesättigten Bindung durch Oxydation und der Lactonring als γ-Lactonring durch das Reduktionsvermögen und durch die Kondensation mit Benzaldehyd bei Ggw. von organischen Basen bewiesen. Der Mechanismus bei der Aufspaltung des o-Nitro-p-kresols ist wahrscheinlich der folgende:



Experimenteller Teil. *o-Nitro-p-kresol* liefert mit konz. H_2SO_4 bei 110 bis 115° *$\Delta^{\alpha\beta}$-β-Methylcrotonlacton-γ-essigsäure*, $C_7H_8O_4$ (I.) (von G. SCHULTZ irrtümlich

für Acetacrylsäure gehalten). Farblose Krystalle aus A. + Bzl., F. 130°. Reduziert Permanganat nur langsam und addiert kein Brom. Färbt sich mit Alkalien gelb. Reduziert FEHLINGsche Lsg., ammoniakalische Silberlsg. und alkal. Mercurolsg. 30 ccm Chlf. l. bei 18°, 0,264 g. Liefert beim Kochen mit A. und H_2SO_4 nicht den zugehörigen Ester, sondern den Ester der β-Methyllävulinsäure (s. unten) mit A. und 10% HCl den Ester der zweibasischen S. $C_7H_{10}O_5$. — $AgC_7H_7O_4$. Gelblicher, mikrokrystallinischer Nd. — *Methylester*, $C_8H_{10}O_4$. Aus dem Ag-Salz mit Methyljodid oder aus der S. mit Methylalkohol und ½% HCl. Kp.$_{13}$ 180°, F. 36 bis 37°. Farblose Nadeln. Etwas l. in W. — *Äthylester*, $C_9H_{12}O_4$. Dickliche, farblose Fl. Kp.$_{13}$ 183—185°, D.$^{20}_4$ 1,153. — *Zweibasische S.* $C_7H_{10}O_5$ = HOOC·CH : C(CH$_3$)·CH(OH)·CH$_2$·COOH oder HOOC·CH$_2$·C(CH$_3$) : C(OH)·CH$_2$·COOH. Die Alkalisalze entstehen aus der Methylcrotonlactonessigsäure mit Alkali. Die freie S. konnte bisher nicht isoliert werden. — $Ag_3C_7H_8O_5$. Gelblicher, flockiger Nd. — $BaC_7H_8O_5$. Wurde nur in Lsg. erhalten. Zers. sich sehr leicht unter B. von $BaCO_3$. — *Methylester*, $C_9H_{14}O_5$. Aus dem zugehörigen Ag-Salz mit Methyljodid und aus der Methylcrotonlactonessigsäure oder besser deren Ester beim Kochen mit Methylalkohol und 10% HCl. Fl. Kp.$_{12}$ 146—148°, D.$^{20}_4$ 1,145. — *Äthylester*, $C_{11}H_{18}O_5$. Dickliche Fl. Kp.$_{10}$ 152—154°, D.$^{20}_4$ 1,077.

β-Methyllävulinsäure, $C_6H_{10}O_3$ = CH$_3$·CO·CH(CH$_3$)·CH$_2$·COOH. Aus Methylcrotonlactonessigsäure beim Kochen mit Barytwasser. Blätterige Krystalle. F. 31,5°, Kp.$_{14}$ 140—141°, n_D^{17} = 1,44431, D.$^{17}_4$ 1,0932. — *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = CH$_3$·C(N·NHC$_6$H$_5$)·CH(CH$_3$)·CH$_2$·COOH. Farblose, leicht zersetzliche Blättchen. F. 125°. Entsteht auch direkt aus der Methylcrotonlactonessigsäure beim Behandeln mit Alkali und dann mit Essigsäure u. Phenylhydrazin. — *p-Nitrophenylhydrazon.* Goldgelbe Nadeln aus Äther. F. 168—169°. — *Semicarbazon*, $C_7H_{13}O_3N_3$ = CH$_3$·C(N·NHCONH$_2$)·CH(CH$_3$)·CH$_2$·COOH. Nädelchen, wl. in W., F. 178—179°. (Nicht 197° wie BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1718, angibt.) — *Methylester der β-Methyllävulinsäure*, $C_7H_{12}O_3$. Aus der zugehörigen S. oder aus der Methylcrotonlactonessigsäure beim Kochen mit Methylalkohol und H_2SO_4. Bewegliche, farblose Fl. Kp.$_{758}$ 199,7—200,2°, Kp.$_{10}$ 82—83°, D.$^{20}_4$ 1,022, n_D^{73} = 1,40518, D.$^{73}_4$ 0,9786. — *Phenylhydrazon des Methylesters*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$. Farblose, rhombische Krystalle. F. 88°, zwl. in A. und Methylalkohol. Zersetzlich. — *p-Nitrophenylhydrazon des Methylesters.* Goldgelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 147°. — *Äthylester der β-Methyllävulinsäure*, $C_8H_{14}O_3$. Entsteht analog. Kp. 206°, D.$^{20}_4$ 0,989. (Ist von SCHULTZ irrtümlich als *Acetacrylsäureäthylester* beschrieben worden.)

Acetylacrylsäure, CH$_3$·CO·CH : CH·COOH. Aus β-Bromlävulinsäure durch HBr-Abspaltung. F. 125°. — *Methylester*, $C_6H_8O_3$. Aus β-Bromlävulinsäuremethylester u. Natriumacetat in Eg. Rautenförmige Tafeln. F. 60°. Kp.$_{14}$ 85,2°, Kp.$_{758}$ 196,8—197,3°, n_D^{73} = 1,43392, D.$^{73}_4$ 1,046. — *Phenylhydrazon des Methylesters*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = CH$_3$·C(N·NHC$_6$H$_5$)·CH : CH·COOCH$_3$. Goldgelbe, rautenförmige Krystalle aus Toluol. F. 156°. — *β-Bromlävulinsäuremethylester*, $C_6H_9O_3Br$. Fl. Kp.$_{13}$ 104—106°, D.$^{20}_4$ 1,430. — *β,δ-Dibromlävulinsäuremethylester.* Fl. Kp.$_{12}$ 144 bis 146°, D.$^{20}_4$ 1,811. — *α-Bromlävulinsäuremethylester*, $C_6H_9O_3Br$. Farblose Fl. Kp.$_{12}$ 86—88°.

β-Methyllävulinsäure liefert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck das nachstehend beschriebene *Δ$^{\alpha\beta}$-β-Methylangelicalacton.* Methylcrotonlactonessigsäure liefert beim Kochen mit 20% H_2SO_4 nebeneinander folgende beiden Lactone. — *Δ$^{\alpha\beta}$-β-Methylangelicalacton*, $C_6H_8O_2$ (II.). Fl. Kp. 233—237°, Kp.$_{13}$ 114—115°. Erstarrt nicht in Kältemischung. D.$^{20}_4$ 1,0613, n_D^{20} = 1,46439. Dies Lacton entsteht auch durch Dest. von β-Methyllävulinsäure. — *Δ$^{\beta\gamma}$-β-Methylangelicalacton*, $C_6H_8O_2$ (III.). Fl. Kp.$_{13}$ 87—89°. Erstarrt in Kältemischung. F. —12°. D.$^{20}_4$ 1,0563, n_D^{20} = 1,45452. Scheint bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in das

vorstehende Lacton überzugehen. Reduziert FEHLINGsche Lsg. u. ammoniakalische Silberlsg. β-Methyllävulinsäure liefert bei der Oxydation mit KOH und Brom Methylbernsteinsäure.

Methylcrotonlactonessigsäure liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *γ-Oxy-β-methyladipinsäurelacton*, $C_7H_{10}O_4$ (IV.). Nadeln aus Ä., F. 72°. Kp.$_{14}$ 205 bis 210°. Die Methylcrotonlactonessigsäure liefert durch Behandlung mit Alkali und Reduktion mit Natriumamalgam *β-Methylhydromuconsäure*, $C_7H_{10}O_4$ = $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ (?). Krystalle aus Ä. und Aceton. F. 140°. Liefert bei weiterer Reduktion mit Wasserstoff und kolloidaler Palladiumlösung β-Methyladipinsäure. Bei der Oxydation von Methylcrotonlactonessigsäure mit Permanganat entsteht *β-Oxylävulinsäure*, die durch ihre Überführung in Diacetyl nachgewiesen wurde. Ebenso liefert der Methylester der Methylcrotonlactonessigsäure die der Oxydation mit Ozon *β-Oxylävulinsäuremethylester*. Derselbe wurde nicht in reinem Zustande isoliert. Er liefert mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-acetyl-5-pyrazolons*, $C_{17}H_{16}ON_4$ (V.). Farblose Blättchen aus Bzl. F. 210—211°. H_2SO_4 färbt erst oliv, dann blaugrün. Die Methylcrotonlactonessigsäure kondensiert sich nicht bei Ggw. von Anilin, wohl aber bei Ggw. von Piperidin mit Benzaldehyd zu *α,δ-Dibenzal-β,γ-dimethylcrotonlacton*, $C_{20}H_{16}O_2$ (VI.). Orangerote Nadeln aus Methylalkohol. F. 130°.

Bei der B. der Methylcrotonlactonessigsäure aus o-Nitro-p-kresol entsteht als Nebenprodukt eine *Säure $C_7H_7O_3N$* (wahrscheinlich *γ-Methyl-α-pyridon-α-carbonsäure* VII.). Nadeln aus W. F. 207°. Dieselbe ist von SCHULTZ (l. c.) irrtümlich als *Nitroacetacrylsäure*, $C_5H_5O_5N$, angesehen worden. — *Methylester*, $C_8H_9O_3N$. Farblose Blättchen aus Toluol. F. 114°. Kp.$_{12}$ ca. 150°. (LIEBIGs Ann. **403**. 119 bis 167. 20/3. [14/1.] Würzburg. Lab. d. Univ.) POSNER.

Georges Dupont, *Über die stereochemischen Isomeren einiger γ-Glykole.* (Vgl. S. 755.) Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, welches von den beiden Stereoisomeren in seine optischen Antipoden zerlegt werden könne. Dieses Ziel wurde nicht erreicht. — *s. Di-p-tolylbutindiol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus Toluylaldehyd und Acetylendimagnesiumbromid, läßt sich durch k. Ä. leicht in die beiden Isomeren trennen. 1. Isomeres, klinorhombische, antihemiedrische Prismen aus A., F. 173°, unl. in k. Ä., stark lichtbrechend, a : b : c = 1,242 : 1 : 1,307, γ = 80° 57′. 2. Isomeres, trikline Prismen aus Ä., F. 127°, a : b : c = 1,066 : 1 : 0,7455, α = 87° 30′, β = 112° 22′, γ = 80° 24′, l. in k. Ä. Das erste Isomere bildet ein Dibenzoat, Blättchen aus A., F. 125°, wl. in A., während das zweite Isomere bei der Einw. von Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin kein krystallinisches Prod. liefert. Bei der katalytischen Reduktion mittels H in Ggw. von Platinschwarz und A. entstehen die beiden isomeren *Di-p-tolylbutandiole-1,4*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Nadeln aus A., F. 133—134°, bezw. Nadeln aus CCl_4, F. 103—104°.

s. Di-p-methoxyphenylbutindol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Anisaldehyd und Acetylendimagnesiumbromid, läßt sich durch k. Essigester in die beiden Stereoisomeren zerlegen. 1. Isomeres, kleine Prismen aus A., F. 131 bis 132°, wl. in Essigester. 2. Isomeres, Nadeln aus Chlf., F. 112—113°, l. in k. Essigester. Bei der Reduktion durch H in Ggw. von Platinschwarz und A. liefert das erste Isomere ein *Di-p-methoxyphenylbutandiol-1,4*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Nadeln aus CCl_4, F. 115—116°, während das zweite ein Gemisch ergab, aus dem eine geringe Menge einer Verb. vom F. 138° isoliert werden konnte, welche vermutlich der hydroaromatischen Reihe angehört.

Konz. H_2SO_4 gibt mit den meisten γ-Acetylen- und gesättigten Glykolen verschiedene, häufig sehr intensive Färbungen, die in der Hitze braun werden. Die

Isomeren zeigen eine ähnliche, aber nicht ganz die gleiche Färbung. Diese Farbenrk. geben auch die Äther der Glykole u. die korrespondierenden Diketone, nicht aber die KW-stoffe und Alkohole. *Dimethyl-* und *Dipentamethylenbutindiol* geben eine gelbe, *Tetramethyl-*, *Tetraäthyl-* und *Dimethyldiäthylbutindiol* eine gelbrote, *Dianisylbutindiol*, *Diphenyl-*, *Ditolyl-* und *Dianisylbutandiol* eine lebhaft rote, *Dicinnamyl-* und *Diphenyldimethylbutindiol* eine violette, *Tetraphenylbutindiol* eine gelbgrüne Färbung. *Diphenyl-* und *Ditolylbutindiol* werden einfach geschwärzt. Das Dibenzoat des Ditolylbutindiols wird durch H_2SO_4 rot gefärbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 714—16. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

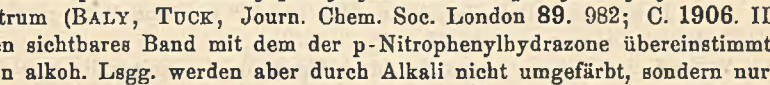
G. Vavon, *Katalytische Hydrierungen in Gegenwart von Platinschwarz. Überführung der Aldehyde und Ketone in Alkohole.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1912**. I. 1005; II. 599. 1273.) Nachzutragen ist folgendes. Acetat des *Methylsaligenins*, angenehm riechende Fl., Kp.$_{12}$ 130°; Benzoat, Kp.$_{12}$ 206°, krystallisiert aus PAe. in monoklinen Krystallen, F. 59°, ll. in Ä., Essigester, Bzl., l. in A., swl. in k. Lg. — *Anisaldehyd* liefert ausschließlich *Anisalkohol*, wenn man als Lösungsmittel 70%ig. A. verwendet, während ein *Kondensationsprod.* von der Zus. $C_{16}H_{18}O_3$, F. 37°, Kp.$_{15}$ 230°, Mol.-Gew. 255, ber. 258, als Hauptprod. erhalten wird, wenn 96%ig. A. als Lösungsmittel dient. Dieses Kondensationsprod. reagiert nicht mit sd. Essigsäureanhydrid. Anisylacetat, Kp.$_{12}$ 135—136°, D.$^{15}_4$ 1,115, n_D^{15} = 1,515. Anisylbenzoat, Kp.$_{12}$ 207—208°, krystallisiert aus Ä. + PAe. in Nadeln vom F. 35—36°. — Diacetat des Vanillinalkohols, dickliche Fl., Kp.$_{12}$ 185°, erstarrt nach längerer Zeit und krystallisiert dann aus Bzl. + PAe. in monoklinen Krystallen vom F. 48°, ll. in Ä., A., Bzl., swl. in PAe. Durch Schütteln mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid und verd. wss. Natronlauge geht der Vanillinalkohol in sein Monobenzoat über, monokline Krystalle aus Essigester + A., F. 90° bei raschem Erhitzen, sintert bei 90° und schm. nicht vor 99°, wenn langsam erhitzt wird, ll. in Essigester, weniger in A. u. Ä. Durch Reduktion des Vanillinbenzoats erhält man dasselbe Benzoat in triklinen Krystallen vom F. 99°. Die monoklinen Krystalle stellen nach DUFOUR die unbeständige Form dar und gehen bei ihrem F. in die trikline Form über. Bei der Behandlung mit überschüssigem Benzoylchlorid und Natronlauge liefert der Vanillinalkohol ein Dibenzoat, F. 121°, l. in Essigester, weniger in A., Ä., Bzl. — *Methylvanillinalkohol*, dickliche Fl., Kp.$_{12}$ 172°, D.$^{17}_4$ 1,157, n_D^{17} = 1,555; Acetat, dickliche Fl., Kp.$_{12}$ 170°, D.$^{17}_4$ 1,157, n_D^{17} = 1,5245; Benzoat, dickliche Fl., Kp.$_{12}$ 232—234°, D.$^{13}_4$ 1,193, n_D^{13} = 1,575. — Piperonylacetat, dickliche Fl., Kp.$_{14}$ 153—154°, D.$^{18}_4$ 1,240, n_D^{18} = 1,528.

Die aliphatischen Aldehyde lassen sich ebenfalls durch H in Ggw. von Platinschwarz zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. So liefert *Acetaldehyd* in wss. Lsg. Äthylalkohol, *Isovaleraldehyd* in äth. oder essigsaurer Lsg. Isoamylalkohol, *Önanthaldehyd* in alkoh. oder äth. Lsg. *Heptylalkohol*, Kp. 174—176°, Kp.$_{12}$ 76°. — *Citral* liefert bei der Reduktion in äth. Lsg. *2,6-Dimethyloctan*, $(CH_3)_2CH\cdot(CH_2)_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp. 158 bis 159°, D.$^{15}_4$ 0,733, n_D^{15} = 1,414, *2,6-Dimethyloctanol-8*, $C_{10}H_{22}O$, Kp.$_{12}$ 107—108°, D.$^{18}_4$ 0,830, n_D^{18} = 1,438, u. ein Kondensationsprod. vom Kp.$_{12}$ 180—190°. Wird die Reduktion des Citrals in verd.-alkoh. Lsg. vorgenommen, so verläuft sie rascher und nahezu ohne B. von KW-stoff und Kondensationsprod.

Propion, $C_2H_5\cdot CO\cdot C_2H_5$, bildet bei der Reduktion in essigsaurer Lsg. Diäthylcarbinol, *Butyron*, $C_3H_7\cdot CO\cdot C_3H_7$, in gleicher Weise *Dipropylcarbinol*, Kp. 153°, D.$^{15}_4$ 0,822, n_D^{15} = 1,4226. — *Glykol*, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3$, Kp.$_{12}$ 98°, D.$^{14}_4$ 0,966, n_D^{14} = 1,437. — *β-Oxybuttersäureäthylester*, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, bewegliche Fl., Kp.$_{15}$ 76—77°, Kp. 180—185° unter geringer Zers., D.$^{17}_4$ 1,012, n_D^{17} = 1,422. — *Äthylcyclohexan*, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_3$, Kp. 132—134°, D.$^{17}_4$ 0,793,

n_D^{17} = 1,436. — *m-Methylcyclohexanon* wird durch H in Ggw. von Platinschwarz ebenso glatt reduziert, wie das Cyclohexanon selbst. — *Methylisobutylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 114—115°, $D.^{20}_4$ 0,801, n_D^{20} = 1,396. — *Methylisobutylcarbinol*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 130—131°, $D.^{20}_4$ 0,813, n_D^{20} = 1,411. — *Phoron*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, wird in äth. Lsg. zu Diisobutylketon, in essigsaurer Lsg. zum Diisobutylcarbinol reduziert. — *Diisobutylketon*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 164—166°, $D.^{21}_4$ 0,805, n_D^{21} = 1,412. — *Diisobutylcarbinol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 174—175°, $D.^{21}_4$ 0,809, n_D^{21} = 1,423. (Ann. Chim. et Phys. [9] **1**. 144—200. Febr.) DÜSTERBEHN.

John Theodore Hewitt, Rhoda Marianne Johnson und **Frank George Pope**, *Die Absorptionsspektren nitrierter Phenylhydrazone.* Die gelben alkoh. Lsgg. von *Benzaldehyd-* und *Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot C(H, CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, haben praktisch dasselbe Absorptionsspektrum; durch Alkali erleiden beide denselben Farbwechsel in einen fuchsinähnlichen Ton, der durch Umwandlung in $C_6H_5 \cdot C(H, CH_3) : N \cdot N : C_6H_4 : NO_2Na$ erklärt werden kann. Andererseits haben auch *p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon* und *-phenylmethylhydrazon* dasselbe Spektrum (BALY, TUCK, Journ. Chem. Soc. London **89**. 982; C. **1906**. II. 495), dessen sichtbares Band mit dem der p-Nitrophenylhydrazone übereinstimmt; ihre gelben alkoh. Lsgg. werden aber durch Alkali nicht umgefärbt, sondern nur tiefer gefärbt; der anscheinend auch sonst seltene Übergang von $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH :$ in $KNO_2 : C_6H_4 : C :$ tritt hiernach nicht ein. Die Acetylgruppe im *p-Nitrobenzaldehydacetylphenylhydrazon* bewirkt eine starke Verschiebung der Absorption zum Ultraviolett, ähnlich der, welche die Acetylierung des Anilins begleitet. Für das Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon kommt neben der üblichen, nichtchinoiden Formel



auch die eines inneren Salzes (I.) in Frage, u. für das p-Nitrophenylhydrazin selbst die entsprechende Formel II., die den Unterschied der Absorption von p-Nitro- und p-Bromphenylhydrazin erklären würde (vgl. BORSCHE, LIEBIGS Ann. **357**. 171; C. **1908**. I. 247). (Journ. Chem. Soc. London **105**. 364—68. Febr. London. Univ. East London College.) FRANZ.

Arthur Walsh Titherley und **Leonard Stubbs**, *Die Hydrolyse gemischter sekundärer Amide durch Alkalien.* Nach früheren Erfahrungen (Journ. Chem. Soc. London **85**. 1681; C. **1905**. I. 511) verläuft die alkal. Hydrolyse von aliphatisch-aromatischen sekundären Säureamiden, $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R'$, ausschließlich unter B. von aliphatischer S., $R \cdot CO_2H$, u. aromatischem Säureamid, $R' \cdot CO \cdot NH_2$; die beiden anderen Prodd., $R' \cdot CO_2H$ u. $R \cdot CO \cdot NH_2$, werden nicht erhalten. Da nun bei der alkal. Hydrolyse der sekundären Amide wahrscheinlich die Gruppe $\cdot CO \cdot N : C(ONa) \cdot$ durch Anlagerung von W. an die Doppelbindung gespalten wird, so könnte man zur Erklärung des einseitigen Verlaufs der Hydrolyse annehmen, daß die zuerst entstehende Na-Verb. nur aus dem einen Tautomeren, $R \cdot C(OH) : N \cdot CO \cdot R'$, hervorgeht. Es liegt jedoch näher, in der alkal. Lsg. das Gleichgewicht:

$$\text{(I.)}\ R \cdot C(ONa) : N \cdot CO \cdot R' \rightleftharpoons \text{(II.)}\ R \cdot CO \cdot N : C(ONa) \cdot R'$$

anzunehmen; dann müßte aber unter einem sterischen Einfluß die Anlagerung von W. an I. so sehr viel schneller als an II. erfolgen, daß II. bei der Störung des Gleichgewichts durch das Verschwinden von I. in dieses verwandelt wird, noch ehe eine eine Addition von W. möglich ist. Die verschieden große Additionsgeschwindigkeit u. der sterische Einfluß lassen sich damit zeigen, daß aliphatische sekundäre

Amide viel schneller hydrolysiert werden als aromatische, u. daß Benzo-o-toluamid nur in o-Toluamid und Benzoesäure zerfällt, während aus Benzo-p-toluamid alle vier möglichen Prodd. bei annähernd gleicher Hydrolysengeschwindigkeit erhalten werden.

Experimentelles. *o-Toluylsäurephenylester*, $C_6H_4(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$, aus 13,6 g o-Toluylsäure, 15 g $POCl_3$ u. 9 g Phenol bei 75° in 4 Stdn., gelbliches Öl, $Kp._{754}$ 306°. — *o-Toluoylbenzamidin*, $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, aus 10 g o-Toluylsäurephenylester und 6 g Benzamidin in A. bei 50° in 6 Stdn., Tafeln aus PAe., F. 122°, ll. in A., Chlf., Aceton, unl. in k. W.; l. in k. verd. HCl. — *Benzo-o-toluamid*, $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, aus 10 g o-Toluoylbenzamidin in 850 ccm $^1/_{10}$-n. HCl bei 70° in $3^1/_2$ Stdn., oder, weniger günstig, aus Natrium-o-toluamid und Benzoesäurephenylester bei 2-stdg. Kochen in Bzl., Nadeln aus 50%ig. A., F. 158—159°, zll. in A., wl. in Bzl., unl. in Ä., PAe.; l. in wss. NaOH. — *p-Toluylsäurephenylester*, aus 13,6 g p-Toluylsäure, 9 g Phenol u. 15 g $POCl_3$ bei 75° in 4 Stdn., Krystalle aus A., F. 83°. — *p-Toluoylbenzamidin*, $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, aus 3 g Benzamidin und 5 g p-Toluylsäurephenylester in 10 ccm A. bei 50° in 5 Stdn., Nadeln aus PAe., F. 111°, zll. in A., Ä., Chlf., Aceton; beim Erwärmen mit 2 Mol. $^1/_{10}$-n. HCl auf 70° entsteht *Benzo-p-toluamid*, $C_{15}H_{13}O_2N$, Krystalle aus verd. A., F. 119°.

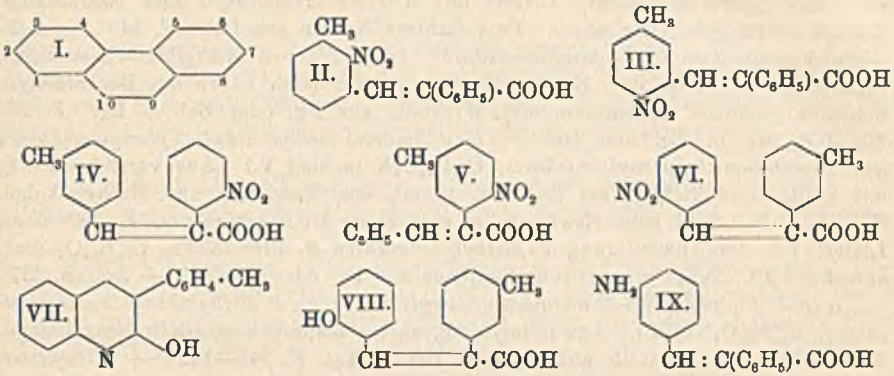
Der Verlauf der Hydrolyse wurde durch Titration des zeitweilig von 2 Mol. $^1/_{10}$-n. Alkali noch vorhandenen Überschusses ermittelt. Bei 15° wird *Diacetamid* erheblich schneller als *Acetbenzamid* und *Acetylharnstoff*, die in etwa 40 Min. fast quantitativ Essigsäure abspalten, hydrolysiert; hier scheint ein Einfluß des zweiten Acyls vorzuliegen, der nicht sterischer Natur ist. Die rein aromatischen sekundären Amide werden bei 15° erst in etwa 15 Stdn. gespalten, wobei in der Zeit kein Unterschied zwischen *Dibenzamid* und den beiden Benzotoluamiden besteht; bemerkenswert ist, daß die Rk. bei Anwendung 2-n. NaOH 3—4 Tage braucht, was durch Verminderung der $R\cdot C(O'):N\cdot CO\cdot R'$-Ionen erklärt werden kann, die wahrscheinlich viel empfindlicher als das undissoziierte Na-Derivat sind. Bei 90° werden die aromatischen Amide durch 2-n. NaOH schon in 3—4 Min. hydrolysiert, ohne daß die primären Amide in erheblichem Maße angegriffen würden. Während Benzo-o-toluamid stets nur o-Toluamid und Benzoesäure liefert, gibt die p-Verb. bei 15° hauptsächlich p-Toluamid u. Benzoesäure, bei 90° zu etwa 60% p-Toluylsäure und 40% Benzoesäure. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 299—309. Februar. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

G. Vavon, *Reaktionsgeschwindigkeit bei den katalytischen Reduktionen in Gegenwart von Platinschwarz. Ermüdung des Katalysators.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 287—92. 20/3. — C. **1914**. I. 1182.) DÜSTERBEHN.

G. Vavon, *Umwandlung des Limonens in Carvomenthen und Menthan.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1911**. II. 364.) Nachzutragen ist folgendes. Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von *Carvomenthen* und A. erhält man das *Additionsprod.* $C_{10}H_{19}Cl$, $Kp._{13}$ 85—86°, Kp. 180—185° unter teilweiser Zers., $n_D^{21} = 1,460$, $D.^{21}_4$ 0,934, opt.-inakt. (Bull. Soc. Chim de France [4] **15**. 282—87. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kauffmann, *Über die basische Funktion des Methoxyls. Zur Bemerkung des Herrn B. Flürscheim.* Die Bemerkung FLÜRSCHEIMS (S. 1081) veranlaßt den Vf., die Ergebnisse seiner gemeinsam mit KIESER (S. 251) ausgeführten Unterss. nochmals kurz zusammenzufassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1031. 28/3. [5/3.].) SCHMIDT.

Fritz Mayer und **Gerhard Balle**, *Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese.* Die Vff. haben versucht, die noch nicht bekannten oder doch noch nicht auf diese Weise gewonnenen 4- n. 2-Methylphenanthrene nach der PSCHORRschen Methode zu gewinnen. Sie konnten auf diese Weise die entsprechenden Methylphenanthrencarbonsäuren erhalten und identifizieren, dagegen gelang es nicht, aus den neuen Methylphenanthrencarbonsäuren die Methylphenanthrene durch CO_2-Abspaltung zu gewinnen.



Experimenteller Teil. *α-Phenyl-β-(2-nitro-3-methylphenyl)-acylsäure* (*α-Phenyl-2-nitro-3-methylzimtsäure*), $C_{16}H_{13}O_4N$ (II.). Aus Methyl-2-nitro-3-benzaldehyd, phenylessigsaurem Kalium, Chlorzink und Essigsäureanhydrid. Farblose Prismen aus Methylalkohol oder aus Bzl. + Lg. F. 221°; wl. in Methylalkohol u. Bzl. — *α-Phenyl-β-(2-amino-3-methylphenyl)-acrylsäure* (*α-Phenyl-2-amino-3-methylzimtsäure*), $C_{16}H_{15}O_2N$ (analog II.). Aus vorstehender S. mit $FeSO_4$ und NH_3. Citronengelbe Prismen aus Bzl. + Lg. F. 166°; zll. in Eg. und Methylalkohol. Liefert beim Diazotieren *5-Methylphenanthren-10-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2$ (entsprechend I.). Fast farblose Nadeln aus Methylalkohol oder aus Bzl. + Lg. F. 211—212°; wl. in Methylalkohol und Bzl. Konnte nicht in das entsprechende Methylphenanthren übergeführt werden. Liefert beim Erhiten mit Eg. auf 220° anscheinend eine *Verb.* $C_{16}H_{14}O_2$. Krystalle aus verd. Methylalkohol. F. 188°.

α-Phenyl-β-(2-nitro-5-methylphenyl)-acrylsäure (*α-Phenyl-2-nitro-5-methylzimtsäure*), $C_{16}H_{13}O_4N$ (III.). Aus Methyl-4-nitro-5-benzaldehyd, phenylessigsaurem Kalium, Chlorzink u. Essigsäureanhydrid. Weiße Prismen aus Eg. oder Bzl. + Lg. F. 203—204°. — *α-Phenyl-β-(2-amino-5-methylphenyl)-acrylsäure* (*α-Phenyl-2-amino-5-methylzimtsäure*), $C_{16}H_{15}O_2N$ (analog III.). Aus voriger S. mit $FeSO_4$ und NH_3. Citronengelbe Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl. + Lg. F. 211—212°. Liefert beim Diazotieren *7-Methylphenanthren-10-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2$ (entsprechend I.). Schwach gelbliche Nadeln aus Eg. oder Bzl. + Lg. F. 252°. — *Methylester*, $C_{17}H_{14}O_2$. Krystalle aus Lg. F. 104—105°. Die S. konnte nicht in das zugrunde liegende Methylphenanthren übergeführt werden, sondern liefert beim Erhitzen unter den verschiedensten Bedingungen eine *Verb.* $C_{17}H_{14}O_2$. Krystalle aus Methylalkohol oder Lg. F. 147°. Löst sich beim Kochen allmählich in Alkali und wird durch SS. unverändert wieder gefällt.

o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Aus o-Nitrotoluol, Oxalsäurediäthylester und Natriumalkoholat. — *o-Nitrophenylessigsäure.* Aus vorstehender S. mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd. Krystalle aus W. F. 141°. — *α-(2-Nitrophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure* (*α-2-Nitrophenyl-3-methylzimtsäure*), $C_{16}H_{13}O_4N$ (IV.). Aus o-nitrophenylessigsaurem Natrium und m-Toluylaldehyd. Fast weiße Prismen oder

Würfel aus Eg. F. 180—181°; wl. in Eg. u. Bzl. — *α-(2-Aminophenyl)-β-(3-methylphenyl)-acrylsäure* (*α-2-Aminophenyl-3-methylzimtsäure*), $C_{16}H_{15}O_2N$ (analog IV.). Aus voriger S. mit $FeSO_4$ und NH_3. Mkr. Krystalle aus verd. Methylalkohol. F. 133°; zll. in Methylalkohol u. Bzl. Liefert bei der Diazotierung nebeneinander die schon vorher beschriebene *7-Methylphenanthren-10-carbonsäure* und in geringerer Menge *5-Methylphenanthren-10-carbonsäure.*

6-Nitro-3-methylphenylbrenztraubensäure. Aus 2-Nitro-1,5-xylol, Oxalsäurediäthylester und Natriumalkoholat. Liefert mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge *6-Nitro-3-methylphenylessigsäure.* Fast farblose Nadeln aus Bzl. F. 149°. — *α-(2-Nitro-5-methylphenyl)-β-phenylacrylsäure* (*α-2-Nitro-5-methylphenylzimtsäure*), $C_{16}H_{13}O_4N$ (V.). Aus dem Kaliumsalz der vorstehenden Säure mit Benzaldehyd. Schwach gelbliche undeutliche mkr. Krystalle aus Eg. oder Bzl. + Lg. F. 202 bis 203°; wl. in Eg. und Bzl. — *α-(2-Amino-5-methylphenyl)-β-phenylacrylsäure* (*α-2-Amino-5-methylphenylzimtsäure*), $C_{16}H_{15}O_2N$ (analog V.). Aus vorstehender S. mit $FeSO_4$ und NH_3. Fast farblose, rhombische Täfelchen aus Methylalkohol. F. 153—154°. Geht beim Erwärmen in eine gelbe Modifikation vom F. 189° über. Liefert bei der Diazotierung *7-Methylphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2$ (entsprechend I.). Feine prismatische Säulchen aus Eg. oder aus Bzl. + Lg. F. 227°.

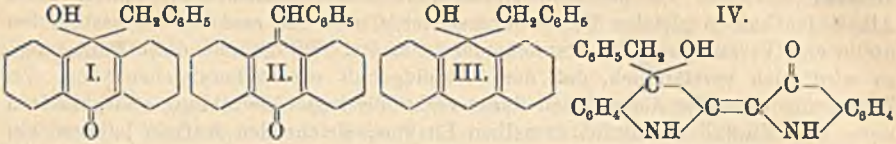
α-(3-Methylphenyl)-β-(2-nitrophenyl)-acrylsäure (*α-3-Methylphenyl-2-nitrozimtsäure*), $C_{16}H_{13}O_4N$ (VI.). Aus m-tolylessigsaurem Kalium und o-Nitrobenzaldehyd. Fast weiße mkr. Krystalle aus Eg. oder Bzl. + Lg. F. 141—142°. — *Methylester*, $C_{17}H_{15}O_4N$. Schwach gelbliche Nädelchen aus Lg. F. 70—71°. — *α-(3-Methylphenyl)-β-(2-aminophenyl)-acrylsäure* (*α-3-Methylphenyl-2-aminozimtsäure*), $C_{16}H_{15}O_2N$ (analog VI.). Aus vorstehender Nitrosäure mit $FeSO_4$ und NH_3. Aus Methylalkohol citronengelbe, aus Bzl. + Lg. farblose, würfelförmige Krystalle. F. 152 bis 153°. Beim Erhitzen scheint die farblose Modifikation in die gelbe überzugehen. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 *2-Oxy-3-m-tolylchinolin*, $C_{16}H_{13}ON$ (VII.). Undeutliche, fast weiße Krystalle aus Eg. F. 213—214°. Beim Diazotieren liefert die vorher beschriebene Aminosäure nebeneinander folgende drei Körper, die durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. getrennt wurden: *α-(3-Methylphenyl)-β-(2-oxyphenyl)-acrylsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$ (VIII.). Krystalle aus Eg. oder Bzl. + Lg. F. 210°. — *7-Methylphenanthren-9-carbonsäure* (s. oben). F. 227°. — *5-Methylphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2$ (entsprechend I.). Krystalle aus Eg. oder Bzl. + Lg. F. 190°. In einem Falle wurde bei der gleichen Rk. ein wahrscheinlich lactonartiger Körper vom F. 98° erhalten. Die 5-Methylphenanthren-9-carbonsäure konnte nicht in das entsprechende Methylphenanthren übergeführt werden.

α-Phenyl-β-(3-aminophenyl)-acrylsäure (*α-Phenyl-3-aminozimtsäure*), $C_{15}H_{13}O_2N$ (IX.). Aus der entsprechenden Nitrosäure mit $FeSO_4$ und NH_3. Fast farblose Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl. + Lg. F. 192°. Liefert bei der Diazotierung nur die entsprechende Oxysäure. (LIEBIGs Ann. **403**. 167—203. 20/3. [21/1.] Frankfurt a/M. Chem. Inst. des Physikal. Vereins u. der Akademie.) POSNER.

M. Tschilikin, *Benzylderivate von Anthrachinon und Indigo.* Die frühere Beobachtung von HOLT (vgl. Färber-Ztg. **1910**. 244), daß bei der Anwendung von Leukotrop (Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid) für Reduktionszwecke des Indigos sich Benzyläther des Indigos bilden, wurde vom Vf. weiter verfolgt, wobei sich zeigte, daß die Rk. allgemeiner ist, u. dieselben Erscheinungen beim Anthrachinon auftreten.

Benzyloxanthron, $C_{21}H_{16}O_2$ (I.), entsteht aus 100 g Anthrachinonpaste (40%ig.), 75 g NaOH (40° Bé.), 30 g Hydrosulfit, 100 g Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid und 1 l W. bei 45° ½ Stde. lang; F. 145—146° aus A., gibt beim Behandeln mit

H_2SO_4 auf 70° 10 Min. lang die *Verbindung* $C_{21}H_{14}O$ (II.), F. 117° (LEVY: F. 127°), gelbe Nadeln aus A.-W. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Benzyloxanthrons



entsteht die *Verbindung* $C_{31}H_{18}O$, F. 135—136°, gelbe Krystalle aus A. — Für ein entsprechendes Benzylderivat des Indigos stellt Vf. eine analoge Formel auf (IV.) (vgl. Färber-Ztg. **24.** 203; C. **1913.** II. 780). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45.** 1834—45. 20/11. 1913. Organ. Lab. d. PROCHOROWschen Manufaktur.) FRÖHLICH.

Hans Einbeck, *Alkaloidchemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **9.** 189—203. 1/4.) FÖRSTER.

G. Karl Almström, *Über einige Pyridazin- und Pyrrolabkömmlinge.* Über diese Arbeit ist bereits früher (vgl. C. **1913.** II. 1399) referiert worden. Der F. des 3,5-Diphenylpyridazinons-(6) ist 164—165°, nicht 154—165°. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **4.** Nr. 38. 1—16. [22/1. 1913.].) PFLÜCKE.

Physiologische Chemie.

Alois Matoušek, *Beitrag zur Kenntnis der Lokalisation der Kaliumverbindungen in der Zuckerrübe und ihrer physiologischen Bedeutung.* Das Fixieren der Kaliumsalze in den Geweben geschah durch Gefrierenlassen und der Nachweis durch Einlegen der gefrorenen Schnitte (verwendet wurde das Mikrotom mit Kühlung) in KONINGHsche oder MACALLUMsche Lsg. Beide Lsgg. enthalten Natriumkobaltihexanitrit; sie unterscheiden sich durch die Art der Herst.; letztere Lösung ist empfindlicher als erstere. Es hat sich durch die Verss. gezeigt, daß das K in der Zuckerrübenpflanze in allen Teilen vorkommt, allerdings in wechselnden Mengen. In der Rübenwurzel steigt die Kalimenge in der Richtung zum Kopfe. Dem K kommt ohne Zweifel bei der B. und Umbildung der Kohlenhydrate in der Pflanze eine bedeutende Rolle zu. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38.** 235—51. Februar. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.) RÜHLE.

E. Verschaffelt, *Harnstoff in Pflanzen.* Bericht über die neueren Unterss über das Vorkommen u. die B. von *Harnstoff in Pflanzen.* (Pharmaceutisch Weekblad **51.** 189—93. 21/2.) SCHÖNFELD.

A. W. van der Haar, *Die Untersuchung der Saponine.* Kritische Betrachtungen u. historischer Überblick der Arbeiten über die physiologischen, chemischen und pharmakologischen Eigenschaften der *Saponine*, unter besonderer Berücksichtigung der eigenen Unterss. über die Saponine von Hedera Helix und Polyscias nodosa (vgl. S. 1091). (Chemisch Weekblad **11.** 214—233. 28/2. Utrecht.) SCHÖNFELD.

J. Gadamer, *Über die biologische Bedeutung und Entstehung der Alkaloide.* Vf. erörtert diese beiden Fragen an Hand der bisher aufgestellten Hypothesen und bisherigen Forschungsergebnisse. Es scheint so, als ob bei intensivster Assimilationstätigkeit die primären Assimilationsprodd. nicht zum Eiweißaufbau voll Ver-

wendung finden können, weil das Wachstum damit nicht Schritt halten kann, und deswegen in anderer Weise umgewandelt würden. Es wäre dabei wohl daran zu denken, daß sich die primären Assimilationsprodd. zunächst für Eiweiß- und Alkaloidaufbau in gleicher Weise ausgestalteten, und daß erst an einer bestimmten Stelle eine Verzweigung des Stammbaumes einträte. Billigt man diese Auffassung, so wird auch verständlich, daß der Alkaloidgehalt wieder herabgehen kann. Zu Zeiten ungenügender Assimilation findet nicht nur keine Neubildung statt, sondern unter dem Einfluß vermutlich derselben Enzyme, welche den Aufbau leiteten, ein Abbau bis zu den Alkaloid und Eiweiß gemeinsamen Urstoffen. Alkaloid und Eiweiß stehen also zueinander nicht in einem Deszendenzverhältnis, sondern in dem von Agnaten oder Kognaten. — Diese Annahme soll indessen nicht auf alle Alkaloide ohne weiteres verallgemeinert werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 35—55. [13/12. 1913.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Powarnin, K. Krassin und **I. Powarnin**, *Untersuchungen der Weidenrinde.* 3. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 268; C. **1913**. II. 281.) Neue Unterss. über die Zus. des Extraktes aus Weidenrinde führten zu folgenden Ergebnissen: 1. unter den Zersetzungsprodd. wurden Gallussäure und Pyrocatechin nachgewiesen, außerdem im Extrakt Phenol und ein ätherisches Öl; 2. aus einem Extrakt konnte eine oxyalicyclische Verb. erhalten werden; 3. der Gerbstoff ist wahrscheinlich ein Gemisch eines Tannides, Calciumtannates u. einer unbekannten Verb.; 4. unter den Zersetzungsprodd. des Tannides wurden Fettsäuren(?) nachgewiesen; 5. bei der trockenen Dest. in CO_2-Atmosphäre bilden sich Aldehyde. — Bezüglich aller Details sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1799—1810. 20/11. 1913. Wolchow. Untersuchungsstation d. Gerbereischule.) FRÖHLICH.

G. Powarnin und **W. Tolkunow**, *Untersuchungen der Weidenrinde.* 4. Mitteilung. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Klassifikation von Weidenrinden, auf Grund von Rkk., nebst Wertbestimmungsmethoden. — Bezüglich aller Details sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1811—22. 20/11. 1913. Wolchow. Untersuchungsstation d. Gerbereischule.) FRÖHLICH.

O. Tunmann, *Über Radix Ononidis.* Durch mkr. Sublimation und direkte Krystallisation läßt sich aus den Schnitten der Wurzel von Ononis spinosa *Onocol* in verschiedenartigen Krystallformen isolieren. Auch aus einer Spätknospe aus dem Monat Oktober konnte Onocol heraussublimiert werden. Die beobachteten Krystallformen werden durch eine Reihe von Figuren im Text wiedergegeben. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 55—65. [15/12. 1913.] Bern.) DÜSTERBEHN.

Fritz Schwyzer, *Die Geldrollenbildung im Blute vom kolloidchemischen Standpunkte aus.* Die Tendenz der Erythrocyten, in Geldrollenform zusammenzukleben, tritt im normalen Blutgefäß und im strömenden Blute nicht zutage, wohl aber, sobald ein Tröpfchen Blut mit Glas in Berührung kommt. Das rührt daher, daß die Erythrocyten im lebenden Gefäß durch kontaktelektrische Ladung auseinandergehalten werden; sie stoßen sich ab und werden von der Gefäßwand abgestoßen. Wird aber diese Ladung gestört durch Verlust der OH-Ladung an den Objektträger, dann hört die Abstoßung auf und wird durch die Flächenattraktion überwunden. Die Folge ist flächenhaftes Aneinanderlegen. Die Geldrollenbildung als Folge eines Ladungsverlustes ist daher nur ein Spezialfall der Ausflockung von Kolloiden. Auf Grund dieser Vorstellungen erklären sich auch die Einflüsse der

Verdünnung des Blutes oder der Änderung der OH-Ionenkonzentration auf die Geldrollenbildung. Alkalizusatz erhöht, Säurezusatz vermindert die Tendenz der Blutkörperchen zum Zusammentreten. Mit der Fibringerinnung hat die Aneinanderreihung nichts zu tun; sie vollzieht sich auch im ungerinnbar gemachten Blute. (Biochem. Ztschr. **60.** 297—305. 13/3. [15/2.].) RIESSER.

Fritz Schwyzer, *Die Oberflächenspannung der Leukocyten und deren Beeinflussung.* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Vergleich der Pseudopodienbildung der Leukocyten im Blutpräparat mit der Neigung der Erythrocyten zur Geldrollenbildung läßt sich ein auffallender Parallelismus konstatieren bezüglich der Abhängigkeit beider Erscheinungen von der Verdünnung mit isotonischen Lsgg. und der Änderung der H-, bezw. OH-Ionenkonzentration. Vf. schließt aus seinen Beobachtungen, daß parallel mit der elektrischen Entladung, die zur Geldrollenbildung der roten Blutkörperchen führt, die Oberflächenspannung der Leukocyten herabgesetzt wird. Die Entladung ist in der Hauptsache eine Funktion der OH-, bezw. der H-Ionenkonzentration. Geringe Erhöhung der letzteren führt zum Aufhören der Geldrollenbildung und zur Erhöhung der Oberflächenspannung der Leukocyten. Der Wendepunkt scheint sehr nahe am Neutralpunkt zu liegen. (Biochem. Ztschr. **60.** 306—9. 13/3. [15/2.].) RIESSER.

R. Doerr und **R. Pick**, *Untersuchungen über ein für die Art nicht spezifisches Eiweißantigen zellulären Ursprunges.* Die Vff. geben in folgenden Sätzen eine Zusammenfassung ihrer Versuchsergebnisse. Durch Immunisierung von Kaninchen mit Pferdeniere erhält man Sera, die lytische Amboceptoren für Hammelerythrocyten enthalten und auf Hunde, Meerschweinchen und Hühner bei intravenöser Injektion toxisch einwirken. Die Zellen der Pferdeniere enthalten demnach ein Antigen, das, da es sich auch in anderen Geweben des Pferdes, ferner bei Hammel, Huhn, Schildkröte, Paratyphusbacillen usw. vorfindet, weder artspezifisch, noch organspezifisch ist. Dieses Antigen läßt sich durch mechanische Zertrümmerung und Auspressen von Pferdenierengewebe unter hohem Drucke nur in geringen Mengen in Lsg. bringen; die POHLsche Methode der Darst. von Organplasma liefert dagegen bisweilen eine befriedigendere Ausbeute. Das Eiweißantigen kann durch stark verd. Essigsäure (0,2%), durch Erwärmen auf 38°, ausgeflockt werden; die Gerinnung bei so niederen Tempp. erfolgt nur bei Abwesenheit von Serumeiweiß. Salzsäure- und Essigsäurefällung sind vollkommen reversibel, die Wärmefällung nicht; alle Fällungen bewahren das antigene Vermögen, durch die Koagulation bei 38° wird es nur unbedeutend herabgesetzt. Das Eiweißantigen der Organe ist in höherem Grade dialysabel als die Eiweißantigene des Blutserums. Nach seinen Eigenschaften ist das Antigen der Pferdeniere mit dem von POHL beschriebenen Essigsäurekörper des (betreffenden) Organplasmas identisch, mithin in chemischer Beziehung ein Nucleoproteid. Es wirkt auf Meerschweinchen nicht anaphylaktogen und erzeugt im Kaninchen keine Hämagglutinine für Hammelerythrocyten, wahrscheinlich auch keine gegen sich selbst gerichteten Präcipitine. (Biochem. Ztschr. **60.** 257—82. 13/3. [15/1.] Wien. Bakteriolog. Lab. des K. K. Militärsanitätskomitees.) RIESSER.

J. Temminck Groll und **N. Keulemans**, *Jodgehalt der Schilddrüsen des Schafes.* Nach der Nied. Pharmacopee IV wird der *Jodgehalt der Schilddrüse* folgendermaßen bestimmt: Das Pulver wird mit Na_2CO_3 geglüht, mit W. ausgekocht, filtriert, mit HCl angesäuert, 2 Tropfen rauchende HNO_3 zugesetzt u. mit Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroformauszüge werden mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Der Vf. erhielt jedoch nach dieser Methode zu hohe J-Ausbeuten, die er darauf zurückführt, daß in den Chloroformauszügen freies Cl zugegen war, infolge der

Anwendung von HCl. Der Vf. schlägt vor, die Methode zu modifizieren, u. zwar soll mit H_2SO_4, statt mit HCl angesäuert werden; es ist auch ratsam, mit einem Gemisch gleicher Teile Na_2CO_3 und K_2CO_3 zu veraschen; das Ausschütteln mit $CHCl_3$ ist durch Extraktion zu ersetzen; vor der Titration soll die Chloroformlsg. mit etwas $NaHCO_3$ versetzt werden. Der von der Pharmacopee angegebene mittlere J-Gehalt der Drüse ist zu hoch. (Pharmaceutisch Weekblad **51**. 267—74. 21/3. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Arthur Weil, *Vergleichende Studien über den Gehalt verschiedenartiger Nervensubstanz an Aschenbestandteilen.* Die Angaben der Literatur über die Aschenbestandteile des Gehirns differieren außerordentlich, was darin seinen Grund hat, daß in der Regel die gesamte Hirnsubstanz, ohne Trennung in Grau und Weiß, untersucht wurde, obwohl beide eine verschiedene Zus. haben u. in stets wechselnden prozentigen Verhältnissen vorkommen. Die zweite Fehlerquelle liegt in der Art der Berechnung. Durch Berechnung der erhaltenen absol. Zahlen nur auf wasserfreie Gehirnmasse erhält man ebenso wie durch Umrechnung auf lebendfrisches Organ ein ganz falsches Bild. Erst durch Kombination beider u. durch den Vergleich mit dem Prozentgehalt der Asche an einzelnen Bestandteilen gewinnt man eine Vorstellung von den Beziehungen zwischen Zentralorgan und Leitungsbahnen. Vf. hat seine Verss. sowohl mit Menschen-, wie Kuhgehirn, getrennt in Grau, Kleinhirn und Weiß, sowie mit Rückenmark ausgeführt. Bestimmt wurden Ca, Mg, P, S und Cl einerseits (I. Gruppe), Na, K u. Fe (II. Gruppe) andererseits, berechnet wurde sowohl auf lebendfrische Substanz, wie auf Trockensubstanz. Es ergab sich, daß Grau und Kleinhirn einerseits, Weiß u. Rückenmark andererseits die Elemente der ersten Gruppe in verschiedenen Mengen, dagegen gleiche Mengen der II. Gruppe enthalten. Berechnet man auf wasserfreie Substanz, so ergibt sich, daß Zentralorgan und Nervenfasern gleiche Mengen der I. u. verschiedene Mengen der II. Gruppe enthalten, oder mit anderen Worten: Zentralorgan und Leitungsbahnen enthalten absol. gleiche Mengen Ca, Mg, P, S und Cl; die Differenz in der elementaren anorganischen Zus. ist nur eine Verschiedenheit der Konzentration. Na, K und Fe sind in beiden in gleicher Konzentration, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen vorhanden. Für Rindergehirn und -rückenmark gelten die gleichen Verhältnisse. Des weiteren ergeben die Analysenzahlen eine deutliche Übereinstimmung in der absol. Zus. von Rinde und Kleinhirn einerseits, Weiß u. Rückenmark andererseits. Betreffs des reichlichen Tabellenmateriales und der Methodik der Unterss. sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 349—59. 28/2. [28/1.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

W. Wedemann, *Über die Schardingersche Formaldehyd-Methylenblaureaktion und einige andere Fermentreaktionen bei Ziegenmilch.* Die Ergebnisse werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Formaldehyd-Methylenblaulsg. nach SCHARDINGER wird von roher, frischer bis einige Tage alter Ziegenmilch nicht entfärbt. Sie enthält also das die Rk. auslösende Ferment nicht. *Katalase* ist nur in geringen Mengen vorhanden, denn eine 1%ige H_2O_2-Lsg. wird von roher Ziegenmilch nur schwach zersetzt. Das ROTHENFUSSERsche, das STORCHsche und das Benzidinreagens werden von roher, frischer Ziegenmilch ebenso entfärbt wie Kuhmilch. Hinsichtlich des fehlenden Gehaltes an dem SCHARDINGERschen Ferment verhielten sich Anfangs-, Misch- u. Endmilch gleich; auch bzgl. der Milch säugender u. nicht säugender Tiere, sowie von an Abortus erkrankten Ziegen besteht kein Unterschied. Die Sahne der Ziegenmilch entfärbt die Formaldehyd-Methylenblaulsg. ebenfalls nicht. (Biochem. Ztschr. **60**. 330—43. 13/3. [20/2.] Berlin. Veterinärabt. d. Kaiserl. Gesundheitsamts.) RIESSER.

Adam Loeb, *Über die Atmung der künstlich durchbluteten Hundeleber.* Der erste Teil der Verss. des Vfs. bringt Unterss. über den Sauerstoffverbrauch u. die CO_2-Abgabe von *Hungerlebern*, gewonnen von in leichter Äthernarkose entbluteten Hunden. Als Durchströmungsfl. dienten Suspensionen dreifach gewaschener Rinderblutkörper in bicarbonat- u. zuckerfreier RINGERschen Lsg. Die Konzentration wurde so gewählt, daß aus 1000 ccm Ausgangsblut 1250 ccm Suspension hergestellt wurden, die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug pro 1 g Lebergewicht u. 1 Minute 3 ccm. Die Blutgasanalyse mit dem Differentialmanometer von BANCROFT ergab für O_2 einen Verbrauch von 27,7—66,0, im Durchschnitt 50,1 ccm pro 1 kg Lebergewicht und 1 Minute, die Menge der CO_2-Ausscheidung schwankte zwischen 13,7 und 35,9 ccm pro kg Leber und 1 Minute, bei 2 Verss., wo an Stelle der Suspensionen natives Blut durchströmt wurde, zwischen 40,4—74,4 ccm. Diese auffallenden Differenzen erklärt Vf. dadurch, daß Blutkörpersuspensionen entweder den vollständigen Ablauf der Oxydation zu CO_2 hemmen oder ein derartig schlechtes Vehikel für die in der Leber gebildete CO_2 sind, daß letztere sich in der Leber anhäuft.

Den zweiten Teil der Arbeit machen Verss. mit *Phlorrhizinfettlebern* aus. Die Versuchsanordnung war die gleiche, jedoch wurden pro g Lebergewicht u. 1 Minute 2 ccm Durchströmungsblut verwandt. In einigen Fällen konnte auch diese Menge wegen der Größe der Fettlebern nicht immer aufrecht erhalten werden. Der O_2-Verbrauch schwankte pro kg Leber und 1 Minute zwischen 40,6 u. 82,0 ccm u. betrug im Mittel 68,5 ccm O_2, also erhebliche Steigerung gegenüber Normalhungerleber. Die Durchblutungsfll. wiesen stets einen hohen Acetonwert auf, der am besten durch Oxydation von Fettsäuren Erklärung findet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89.** 325—36. 28/2. [13/1.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) GRIMME.

D. A. Katz und **D. R. Lichtenstern**, *Über eine Störung des Kohlenhydratstoffwechsels nach Laparatomie.* Durch die Eröffnung der Bauchhöhle wird bei Hunden, Katzen u. Kaninchen eine vorübergehende Störung des Kohlenhydratstoffwechsels herbeigeführt. Bei einer großen Zahl von Fällen, besonders beim Hunde, kommt es zu starker Glykosurie, bei den anderen Tieren kommt die gleiche Stoffwechselstörung durch die Vermehrung des Blutzuckers zum Ausdruck. (Biochem. Ztschr. **60.** 313—19. 13/3. [16/2.].) RIESSER.

S. Dezani, *Untersuchungen über die Genese des Cholesterins. 2. Mitteilung.* Nach der 1. Mitteilung (Giornale della R. Accad. di Torino [4] 19; C. **1913.** II. 1764) konnte an lipoidfrei (mit Mehl + Casein) ernährten Mäusen keine Cholesterinbildung nachgewiesen werden. Der Grund hierfür liegt im Umstand, daß durch Verfütterung einer mit A. + Ä. extrahierten Nahrung nicht bloß das Cholesterin, sondern auch andere lebenswichtige Bestandteile — Salze, Lecithin, Fette — wegfallen. Legt man diese Stoffe dem mit A. + Ä. behandelten Futter zu, so läßt sich an den cholesterinarmen Tieren eine Vermehrung von Cholesterin nachweisen und somit dartun, daß der Körper imstande ist, das Cholesterinmolekül aus fremden Bausteinen aufzubauen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17.** 4—12. 1/1. Turin. Lab. di Materia med. e Jatrochimica.) GUGGENHEIM.

M. Cloetta und **E. Waser**, *Beiträge zur Kenntnis des Fieberanstieges. 2. Mitteilung.* Die direkte Applikation pyrogenetischer Substanzen — *Tetrahydronaphthylamin*, *Monomethyltetrahydronaphthylamin* — auf die Wärmezentren, wie sie durch intracerebrale Injektion erzielt werden konnte, bestätigte die in der 1. Mitteilung (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **73.** 436; C. **1913.** II. 2151) gemachten Befund, wonach fiebererzeugende Substanzen primär im Zentrum und erst sekundär in den

übrigen Gebieten Temperatursteigerung hervorrufen. Die zur Erzielung des Fieberanstieges nötige Menge ist bei der intracerebralen Injektion um ein Mehrfaches kleiner als bei der intravenösen. Die thermoelektrischen Temperaturmessungen müssen in den ersten 20—30 Minuten nach der intracerebralen Injektion erfolgen, weil nach dieser Zeit das auf mechanischer Ursache basierende Wärmestichfieber die Verhältnisse kompliziert. Der Wärmestich allein bewirkt nie eine momentane oder in den ersten Minuten eintretende Temperatursteigerung. Diese erfolgt erst 15—46 Minuten nach dem Stich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 406—22. 5/3. Zürich. Pharmak. Inst.) GUGGENHEIM.

Hugo Schulz, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Digitalis auf die Farbenempfindlichkeit für Grün und Rot* (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **154**. 140; C. **1913**. II. 1765). Es läßt sich mit einem halben Tropfen offiz. Digitalistinktur bei gesunden Menschen eine deutliche Zunahme der Grünempfindlichkeit hervorrufen. Das entsprechende Verhalten ist bei Rot. (PFLÜGERS Archiv. d. Physiol. **156**. 610—18. 26/3. Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Kostytschew, *Über Alkoholgärung.* VI. Mitteilung. *Das Wesen der Reduktion von Acetaldehyd durch lebende Hefe.* (V. Mitteilung, vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 507; C. **1913**. II. 602.) Vorliegende Unterss. wiederlegen die Ansicht von KOSTYTSCHEW u. HÜBBENET (Ztschr. f. physiol. Ch. **79**. 359; C. **1912**. II. 1044), daß die B. von Äthylalkohol aus Acetaldehyd durch Hefe einen Reduktionsvorgang durch bei der Gärung entstandenen H_2 darstelle. Denn sowohl an der Luft, wie unter Luftabschluß entsteht stets in ziemlicher Menge *Essigsäure*, und zwar äquimolekulare Mengen Äthylalkohol u. Essigsäure, so daß die Zers. des Acetaldehyds gemäß der CANZINAROschen Rk.: $2CH_3COH + H_2O = CH_3 \cdot CH_2OH + CH_3COOH$ verläuft. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 367—72. 28/2. [4/2.] St. Petersburg. Botan. Lab. d. technolog. Inst.) GRIMME.

Hans Euler, *Über die Rolle des Glykogens bei der Gärung durch lebende Hefe.* Die Verss. des Vfs. befassen sich mit der Frage, in welcher Weise B. von Glykogen u. Entw. von CO_2, bezw. Zuckerverlust in den die Hefe umgebenden Lsgg. zusammenhängen. Zur *Best. des Glykogens* wurden 10 g gewaschene Hefe mit 30 ccm 60%iger KOH 3 Stdn. lang erhitzt, nach dem Abkühlen mit wenig W. verd. u. das Glykogen mit 200 ccm 96%igem A. ausgefällt. 10 Stdn. stehen lassen, Nd. durch Goochtiegel filtrieren u. mit A. und Ä. waschen. Glykogen in h. W. lösen, filtrierte Lsg. mit HCl neutralisieren, aliquoten Teil nach Zusatz von $^1/_{10}$ des Vol. konz. HCl hydrolysieren auf dem Wasserbade. Zucker als Glucose bestimmen. Die bei der Gärung entstehende CO_2 wurde volumetrisch bei 30° bestimmt. Als Versuchshefe diente in der Kälte gewaschene Brauereihefe mit einem Gehalt von ca. 10% Glykogen, 4,1% P_2O_5 und 61% Gesamt-N. Vorliegende Verss. bilden die Vervollständigung der Arbeit von EULER und JOHANNSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **76**. 347; C. **1912**. I. 1324) u. wurden in der Regel mit 40 oder 80 g gepreßter Hefe ausgeführt. Die zu analysierende Hefe wurde aus der gärenden Lsg. durch Zusatz von A. ausgeschieden. Die Best. der reduzierenden Substanzen geschah in der Weise, daß die Hefe direkt in kochendes W. eingeführt wurde mit darauf folgender sofortiger Abkühlung durch Zusatz eines gleichen Volumens Eiswassers. Abgießen und Extraktion mit W. von 30° wiederholen. Es ergibt sich aus den beigegebenen Tabellen, daß obwohl Glykogen bei der Gärung verbraucht wird, die prozentige

Reduktionsänderung kleiner ist als die Drehungsänderung. Verbraucht wurden im Durchschnitt von 1 g Hefe 0,08 g Glykogen, entsprechend ca. 0,09 g Glucose. Dies entspricht einem Mehrverbrauch von rund 1 % Glucose. Da aber der Wert $\Delta - C$ (Δ = %iger Drehungsrückgang, C = %ige Menge entwickelte CO_2) nicht der Menge der angewandten Hefe proportional ist, vielmehr davon fast unabhängig ist, kann die Differenz keineswegs ganz auf Rechnung der B. von Glykogen gesetzt werden. Tritt wirklich Glykogen als Gärungszwischenprod. auf, so ist sie jedenfalls nicht das Prod., welches die Differenz $\Delta - C$ verursacht. Fast die gleichen Verhältnisse treten auf, wenn die Gärungsfl. statt Glucose Fructose u. Mannose enthält. Tritt aber Glykogen als Gärungszwischenprod. auf, so muß vorher eine sehr schnelle Isomerisation der Hexosen stattfinden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 337—44. 28/2. [15/1.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) GRIMME.

Th. Bokorny, *Über die Bindung der Gifte durch das Protoplasma; Verschwinden des Giftes aus der Lösung.* Die Unterss., bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, zeigen, daß die Hefezelle bedeutende Mengen von „Giften" aufzunehmen vermag. So wird von 20 g Preßhefe von 30 % Trockensubstanz 1 g NH_3, 1,36 g Natron gefunden; dafür kommen wohl die Eiweißstoffe der *Hefe* in Betracht. Für eine Anzahl der schädlichen Stoffe weist Vf. nach, daß die Bindung eine chemische ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **156**. 443—530. 26/3.) RONA.

E. Voisenet, *Neue Untersuchungen über eine im Wasser enthaltene, auf das Glycerin wasserentziehend wirkende Mikrobe* (vgl. S. 907). Bei sehr günstigen Entwicklungsbedingungen bildet die Mikrobe in der glycerinhaltigen Nährlsg. nur *Acrolein* und so gut wie kein *Propanolal-1,3*, während umgekehrt letzterer Aldehyd als Hauptprod. auftritt, wenn die Tätigkeit der Mikrobe durch irgend welche Umstände beschränkt wird. Das l. c. erwähnte Proteinreagens erzeugt mit dem Propanolal eine violettrosa Färbung. Der Nachweis des gebildeten Acroleins gelang dem Vf. in Form von acrylsaurem Ag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 734 bis 736. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

G. de Gironcourt, *Über die Mikroben der Milch bei den Tuaregs.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 191; C. **1911**. II. 980.) Außer den von M. HEIM und dem Vf. im Käse der Tuaregs bereits isolierten Mikroben sind folgende aufgefunden und von SARTORY untersucht und beschrieben worden. — 1. Bacillus lacticus Pasteur, der aber nicht pathogen war. — 2. Ein dem Bacillus bulgaricus Grigorow sehr ähnlicher Streptobacillus. — 3. Eine weiße Hefe der Gattung Saccharomyces. — 4. Ein dem Penicillium aureum ähnlicher Schimmelpilz. — Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 737—40. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alexander Friedmann, *Über den Geschmack des harten Wassers.* Eine wichtige Frage ist es oft, ob und warum ein hartes W. wohlschmeckender ist, als ein weiches. Vf. stellte Verss. mit CO_2 in reinem destillierten W. an. Unter 116 mg im l wurde freie CO_2 niemals geschmeckt, zwischen 116 und 246 mg waren die Angaben der beiden Versuchspersonen schwankend, von da an wurde sie deutlich geschmeckt. Die Temp. der Versuchsfl. schwankte zwischen 15—17°. Um den Geschmack in hartem W. zu bestimmen, wurde zunächst auf Bicarbonatkohlensäure u. auch Gesamtkohlensäure geprüft, und zwar nach L. WINKLER. CO_2 kann

im harten W. schon bei wesentlich geringerer Konzentration geschmeckt werden, als im dest. W. Bei 52,5 mg CO_2 im l wurde sie von beiden Versuchspersonen im W. von 36,4° Härte und 14,2° C. erkannt; deutlich und schon als sauer bezeichnet wurde ein W. mit 173 mg freier CO_2 im l. Von dieser Konzentration an wird sie fast immer sicher erkannt. Anders verhält sich die freie CO_2 im dest. W. Erst bei 126 mg tritt der Verdacht auf; diese Unsicherheit setzte sich bei der einen Versuchsperson bis 252 mg im l fort, um erst bei 264 mg freier CO_2 im l als sichere Geschmacksempfindung bezeichnet zu werden. Unter diesen Konzentrationen wird die freie Säure nicht mehr als solche geschmeckt; doch ruft sie schon früher eine angenehme Empfindung hervor, welche wir mit dem Ausdruck „erfrischend" bezeichnen. Vf. führt die Möglichkeiten an, worauf diese Eigenschaft zurückzuführen ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **77.** 125—42. 5/3. Königsberg i/Pr. Hygien. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Frederic S. Lee, *Physiologische Ventilationsprobleme.* Eine eingehende Besprechung der Veränderung der Luft in menschengefüllten Räumen mit besonderer Berücksichtigung der Regenerierung des verbrauchten O und der Luftfeuchtigkeit unter gleichzeitiger Verdünnung der ausgeatmeten CO_2 durch Ventilation. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 245—48. März 1914. [7/11. 1913.*] New York City, College of Physicians and Surgeons.) GRIMME.

Charles Baskerville, *Untersuchung von Schulluft in New York City.* Bericht über systematische Unterss. der Schulluft in New York. Die Verss. berücksichtigten hauptsächlich 3 Punkte: 1. Physikalisches und chemisches Verhalten der Luft (Temp., relative Feuchtigkeit, Gehalt an CO_2, Staub u. Bakterien). — 2. Verteilung der Luft in den untersuchten Räumen. — 3. Physiologische Unters. auf schwärmende Giftstoffe (Erreger von Ohnmacht, Nausea, Kopfschmerzen), wobei hauptsächlich flüchtige Proteide menschlichen Ursprungs in Betracht kommen. Des weiteren werden die Vor- und Nachteile der künstlichen und natürlichen Lüftung besprochen und Forderungen für die Zus. einer gesunden Schulluft aufgestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 250—55. März 1914. [7/11. 1913.*] New York. College of the City.) GRIMME.

Theodor Sudendorf, *Mit Arsenik präparierte japanische Küken, ein neues Spielzeug für Kinder.* Es wird darauf hingewiesen, daß vor reichlich einem Jahre sogenannte „Osterküken" in den Konfitürenhandlungen auftauchten, die, da sie aus Japan eingeführte Naturküken sein sollten, den Verdacht erweckten, daß zum Ausstopfen As_2O_3 verwendet sein könnte. Dieser Verdacht konnte durch die Unters. bestätigt werden, die ergab, daß die Hauptmenge des As in wasserlöslicher Form vorhanden war und etwa 0,6 g As_2O_3 auf ein Küken betrug; die Gesamtmenge des As eines Kükens wurde zu etwa 0,70 g As_2O_3 festgestellt. Die weiteren Ausführungen betreffen die Beurteilung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27.** KÖNIG-Festschrift 281—85. 15/1. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

H. Serger, *Die chemischen Konservierungsmittel.* Eine Zusammenstellung von verschiedenen Verff. zur Best. und zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Nahrungs- u. Genußmitteln u. Mitteilung mehrerer Versuchsreihen über den Wert der *Zimtsäure*, aus denen hervorgeht, daß Zimtsäure in ihrer Wrkg. der *Benzoesäure* überlegen ist und als Ersatz für Benzoesäure empfohlen werden kann, da schädliche Einflüsse nicht festgestellt werden konnten. (Chem.-Ztg. **38.** 209—11. 12/2. 244—46. 19/2. 354—56. 17/3. u. 370—72. 19/3. Lab. d. Versuchsstation f. Konservenindustrie Dr. SERGER u. HEMPEL, Braunschweig.) JUNG.

Robert Cohn, *Nahrungsmittelchemie.* Fortschrittsbericht für das Jahr 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **9**. 205—22. 1/4.) FÖRSTER.

W. D. Kooper, *Beitrag über die Veränderungen des Käses während der Reifung unter normalen und anormalen Verhältnissen.* Es wird zunächst darauf verwiesen, daß, während im Anfange des Reifungsvorganges wirklicher u. gefundener Wassergehalt nahe übereinstimmen, bei fortschreitender Reifung der Unterschied zwischen beiden infolge der B. flüchtiger Stoffe immer größer wird. Vf. hat 2 verschiedene Käsearten, sogen. Frühstückskäse und Camembert, vom Anfange der Herst. an bis zur völligen Reife auf Säuregrad, Fett- u. Wassergehalt untersucht und jedesmal die Rk. der bei der Wasserbest. nach RUSCHE (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **42**. 107; C. **1913**. I. 1158) gewonnenen Destillate ermittelt. Es zeigte sich, daß bei beiden Käsearten eine ständige Abnahme des Säuregehaltes stattfand; das gleiche gilt für den Wassergehalt, dessen Abnahme wohl hauptsächlich auf Verdunstung zum Teil auch durch chemische Bindung zustande kam. Der Fettgehalt nahm bei beiden Käsearten zu; auf Trockenmasse bezogen, bleibt diese Zunahme allerdings nur für den Frühstückskäse bestehen (von 49,4—53,3%); beim Camembert zeigt sich dabei eine Abnahme (von 51,3 auf 47,3%). Die Zunahme des Fettgehaltes ist beim Camembert nur scheinbar infolge starker Wasserverdunstung. Beim Frühstückskäse herrschten demnach solche Bakterien vor, die vorwiegend die Eiweißkörper angreifen, beim Camembert solche, die eine Spaltung des Fettes herbeiführen. Dem entspricht auch die Abnahme des Säuregrades, der beim Frühstückskäse innerhalb 20 Tagen von 91,0 auf 41,0°, beim Camembert innerhalb 23 Tagen von 95,0 auf 66,0° herabging. Die Rk. der Destillate war bei beiden Käsearten anfangs schwach sauer, bald aber alkal. Weiterhin bespricht Vf. noch an einem besonderen Falle, wie sich durch Aufbewahrung eines Käses unter verschiedenen Verhältnissen seine Zus. ändern kann. Von dem betreffenden Käse war ein Teil im Käsekeller normal weitergereift, ein anderer Teil im Laboratorium in einem verschlossenen Glasgefäß, das die Käsemasse fast völlig ausfüllte, aufbewahrt worden. Es ergab sich bei der Unters. beider Proben, daß nach 10 Tagen der verschiedenen Aufbewahrung die im Laboratorium weiter gereifte Probe neben einer starken Abnahme des Säuregrades (von 79,0 auf 31,0°) eine Zunahme des Fettgehaltes der Trockenmasse zeigte (von 50,7 auf 54,5%); die Wasserabnahme war unbedeutend (von 59,8 auf 58,75%). Bei dem normal gereiften Käse hatte eine geringe Abnahme des Säuregrades (von 79,0 auf 74,5°) u. des Wassergehaltes (von 59,8 auf 51,5°) stattgefunden, während der Fettgehalt der Trockenmasse sich nicht änderte (von 50,7 auf 50,5%). Danach sind Käseproben der Untersuchungsstelle möglichst schnell einzusenden und daselbst, besonders im Sommer, baldigst zu untersuchen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 322—30. 15/2. 1914. [30/10. 1913.] Leipzig. Wissenschaftl. Lab. der Firma Dr. N. GERBERS Co. G. m. b. H.) RÜHLE.

K. v. Karaffa-Korbutt, *Untersuchung einiger Wurstsorten des Petersburger Marktes.* Angabe der Ergebnisse der Unterss. von 10 verschiedenen Wurstsorten, die bei Petersburger Händlern entnommen wurden. Der Wassergehalt schwankte von 18,69% (bei Berliner Salami) bis 69,96 und in der Trockensubstanz der Gehalt (%) an: N-Substanz 32,61—45,28, Fett 12,60—61,93, Stärke 0,53 (Leberwurst) bis 34,21, Asche 2,15—15,67, NaCl 0,88—7,73. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 330—33. 25/2. 1914. [15/10. 1913.] Lab. d. Wissenschaftl. Militärsanitätskomites. [Direktor: J. v. RAPCZEWSKI.].) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

M. Dohrn, *Gicht und Gichtmittel.* Vortrag des Vfs. über die gegenwärtigen Anschauungen über die Entstehung der Gicht, die Möglichkeit ihrer Bekämpfung und den Wert der verschiedenen Gichtmittel. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24.** 5 bis 29. [8/1.*].) DÜSTERBEHN.

Wolfgang Heubner, *Über Kochsalzfieber und „Wasserfehler".* Bemerkungen zur Mitteilung von FREUND S. 490. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75.** 435—36. 5/3. Göttingen. Pharmak. Inst.) GUGGENHEIM.

Adriano Valenti, *Experimentelle Untersuchungen über den chronischen Morphinismus; Kreislaufstörungen hervorgerufen durch das Serum morphinistischer Tiere in der Abstinenzperiode.* Während die intravenöse Injektion des Serums eines normalen Hundes bei Tieren derselben Gattung keinerlei merkliche Kreislaufstörungen hervorruft, verursacht dagegen das Serum von mit *Morphium* behandelten Hunden in der Abstinenzperiode konstant Kreislaufsstörungen, die durch deutliche Pulsarhytmien mit Tendenz zur Pulsbeschleunigung und Verminderung des Blutdrucks charakterisiert wird. Diese Schwankungen stehen in direktem Verhältnis zur Morphindois, an die das Tier gewöhnt war, und treten ebenso deutlich auf, wenn man Serum von morphinisierten Tieren, die schon seit längerer Zeit abstinent sind, einspritzt. Ähnliche Kreislaufsstörungen, wie die bei den Seruminjektionen beobachteten, sieht man bei morphinisierten Hunden in der Abstinenzperiode. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75.** 437—62. 5/3. Pisa. Inst. f. exp. Pharmak. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Guido Izar, *Synthetische Antigene zur Meiostagminreaktion bei bösartigen Geschwülsten.* IV. Mitteilung. *Einfache und gemischte Glyceride der Myristil-, Linol- und Ricinolsäure.* (Vgl. S. 1105 u. 1106). Die Mehrzahl der einfachen Glyceride der Myristil-, Linol- und Ricinolsäure reagiert positiv mit Tumorseris als Antigen bei der Meiostagminreaktion. Die Größe der Ausschläge bleibt hinter den von den entsprechenden Fettsäuren gegebenen zurück; einige einfache Glyceride erwiesen sich indessen als völlig unwirksam. Unter den gemischten Glyceriden, die sich insgesamt als wirksam erwiesen, sind die $\alpha\alpha$-Diglyceride aktiver als die $\beta\beta$-Diglyceride; von den Triglyceriden zeigten sich diejenigen wirksamer, in denen die Linol- und Ricinolsäure beide α-Stellungen einnehmen.

Experimentelles. Einfache Glyceride. *α-Monolinolein.* Darst. durch 12-stdg. Erhitzen von Kaliumlinoleat mit Monochlorhydrin auf 160° unter Wasserstoffdurchleitung. Das Rk.-Gemisch wird mit Ä. extrahiert, der Ä. über H_2SO_4 verdunstet, der Rückstand mit A. aufgenommen. Nach dem Verdunsten der mit Tierkohle geklärten alkohol. Lsg. hinterbleibt eine auch bei 10° ölige Substanz. Ll. in Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in Methylalkohol, A., Lg., CS_2. — *$\alpha\alpha$-Dilinolein.* Aus Kaliumlinoleat u. $\alpha\alpha$-Dichlorhydrin. Dickflüssiges Öl. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Methylalkohol, A., Lgr., CS_2. — *Trilinolein.* Aus Kaliumlinoleat und Trichlorhydrin. Rötlichgelbes Öl. Löslichkeit wie die Vorigen. — *α-Monoricinolein.* Aus Kaliumricinoleat und Monochlorhydrin. Bei 15° dickfl., gelbliches Öl. Löslichkeit wie die Vorigen. — *$\alpha\alpha$-Diricinolein* und *Triricinolein.* Darst. und Eigenschaften analog den beschriebenen Substanzen. — *α-Monomyristin.* Aus Kaliummyristilat u. Monochlorhydrin. Weiße, glänzende Krystalle aus CS_2. Löslichkeit wie oben. F. 68°. — *β-Monomyristin.* Aus β-Myristo-$\alpha\alpha$-dichlorhydrin beim Erhitzen mit $AgNO_3$ auf 120—125° im trockenen H_2-Strome. Weiße, glänzende Krystalle aus CS_2. Löslichkeit wie oben. F. 69°. — *$\alpha\beta$-Dimyristin.* Aus $\alpha\beta$-Dimyristo-α-chlor-

hydrin mit $AgNO_2$. Weiße, glänzende Krystalle. F. 64°. — *αα-Dimyristin.* Aus Kaliummyristilat u. *αα-Dichlorhydrin.* Weiße Krystalle. F. 63,5°. — *Trimyristin.* Aus Kaliummyristylat u. Trichlorhydrin oder aus Kaliummyristilat mit β-Myristo-αα-dichlorhydrin. Weißes krystallinisches Pulver. F. 55°.

Zwischenprodd. zur Darst. der Diglyceride. *α-Myristo-α-chlorhydrin.* Darst. durch Erwärmen von Myristilchlorid mit α-Monochlorhydrin auf 50° während 5 Sdtn. unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes. Das Rk.-Produkt wird mit Ä. extrahiert, dieser zuerst mit $NaHCO_3$-Lsg., dann mit W. gewaschen und, nach Trocknen mit wasserfreiem K_2SO_4, verdunstet. Dünnfl. gelbliches Öl. Ll. in Ä., Bzl., Lg., swl. in Methylalkohol, A., Chlf. u. CS_2. — *α-Linoleo-α-chlorhydrin.* Aus Kaliumlinoleat u. αα-Dichlorhydrin. Dickfl. rötlichgelbes Öl. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Methylalkohol, A., Lg. u. CS_2. — *β-Myristo-αα-dichlorhydrin.* Aus Myristylchlorid mit αα-Dichlorhydrin. Feine, weiße, durchscheinende Krystalle. F. 18°. Sll. in Ä., Bzl., Lg., wl. in A., Methylalkohol, Chlf. u. CS_2. — *α-Ricinoleo-α-chlorhydrin.* Aus Kaliumricinoleat mit αα-Dichlorhydrin. Dünnfl. gelbes Öl. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A., Methylalkohol, Lg. und CS_2. — *αβ-Dimyristo-α-chlorhydrin.* Aus Kaliummyristilat mit β-Myristo-αα-dichlorhydrin. Feine, weiße Krystalle. F. 30°. Sll. in Ä., Lg., Bzl., wl. in A., Methylalkohol, Chlf. u. CS_2. — *β-Myristo-α-chlorhydrin-α-linolein.* Aus Kaliumlinoleat mit β-Myristo-αα-dichlorhydrin. Amorphe, gelbliche M. F. 20°. Ll. in Ä., Lg., Bzl., wl. in A., Methylalkohol, Chlf. und CS_2. — *β-Myristo-α-chlorhydrin-α-ricinolein.* Aus Kaliumricinoleat mit β-Myristo-αα-dichlorhydrin. Teigartige, gelbliche M. F. 15°. Ll. in Ä., Lg., Bzl., wl. in A., Methylalkohol, Chlf. u. CS_2. — Gemischte Glyceride. *β-Myristo-α-linolein.* Aus β-Myristo-α-chlorhydrin-α-linolein mit $AgNO_2$. Pulverförmige Substanz. F. 38°. Ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A., Methylalkohol, Lg. und CS_2. — *β-Myristo-α-ricinolein.* Aus β-Myristo-α-chlorhydrin-α-ricinolein mit $AgNO_2$. Amorphe, gelbliche Substanz. F. 33°. Löslichkeit wie die vorige Substanz. — *α-Myristo-α-linolein.* Aus α-Myristo-α-chlorhydrin mit Kaliumoleinat. Amorphe, teigartige, hellgelbe M. F. 15°. Löslichkeit wie oben. — *α-Myristo-α-ricinolein.* Aus α-Myristo-α-chlorhydrin mit Kaliumricinoleat. Teigartige, gelbliche M. F. 15°. — *α-Linoleo-α-ricinolein.* Aus α-Linoleo-α-chlorhydrin mit Kaliumricinoleat. Dickfl., rötlichgelbes Öl. — *αβ-Dimyristo-α-ricinolein.* Aus αβ-Dimyristo-α-chlorhydrin mit Kaliumricinoleat. Amorphe, teigartige, gelbliche M. F. 15°. — *αβ-Dimyristo-α-linolein.* Aus αβ-Dimyristo-α-chlorhydrin mit Kaliumlinoleat. Amorphe, weißliche Substanz. F. 42°. — *β-Myristo-αα-dilinolein.* Aus β-Myristo-αα-dichlorhydrin mit Kaliumlinoleat. Amorphe, gelbliche, teigartige M. F. 15°. — *β-Myristo-αα-dirinoleat.* Aus β-Myristo-αα-dichlorhydrin mit Kaliumricinoleat. Gelbliche, amorphe, bei 0° feste M. Bei 15° dickfl. Öl. — *β-Myristo-α-linoleo-α-ricinolein.* Aus β-Myristo-α-ricinoleo-α-chlorhydrin mit Kaliumlinoleat. Dickfl., gelbliches Öl. (Biochem. Ztschr. **60**. 320—29. 13/3. [13/2.] Catania. Inst. f. spez. Phatol. inn. Krankh. d. Kgl. Univ.) RIESSER.

Fritz Schwyzer, *Acidose und Anstrengung.* Acidose kann im normalen Organismus auf zweierlei Art zustande kommen. Einmal bei Nahrungsmangel, aber genügender Zufuhr von NaCl, wie es SCHLOSSMANN u. MURSCHHAUSER (S. 48 u. 1002) beim hungernden Säugling beobachtet haben, dann aber auch bei ausreichender Nahrung und übermäßigen Salzverlusten. Einen Fall der letzteren Art beobachtete der Vf. bei einem jungen Manne, der ohne genügendes Training mehrere Tage sehr intensiv Wintersport trieb und dabei viel schwitzte u. übertrieben viel Quellwasser zu sich nahm. Es trat nach einigen Tagen starke Ausscheidung von Aceton und Acetessigsäure auf, die nach Aufnahme alkalischer Mineralwässer, vor

allem aber bei Einschränkung der Übung wieder verschwand. (Biochem. Ztschr. **60**. 310. 13/3. [7/2.].) RIESSER.

Analytische Chemie.

Wilh. Arnold, *Über Refraktometerangaben und deren Beziehungen zu chemischen Konstanten.* Vf. befürwortet eine einheitliche Ausdrucksweise für die Refraktometerangaben; er empfiehlt, sämtliche Angaben auf 40° zu beziehen und die des ZEISS-WOLLNYschen Spezialthermometers auf solche bei 40° umzurechnen. Weiterhin werden die Beziehungen zwischen den Refraktometerangaben, den Jodzahlen und den VZZ. besprochen u. die Folgerungen, die sich daraus für die Beurteilung verschiedener Fette und Öle und Mischungen solcher ergeben, erörtert. (Vgl. Vf. S. 498.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 311—18. 15/2. 1914. [21/10. 1913.] München. Lab. d. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Clarence Bahlmann, *Die Bestimmung der Härte in natürlichem Wasser.* Eine Besprechung der wichtigsten Methoden zur Best. der Wasserhärte, auf Grund derer Vf. zu folgenden Schlüssen kommt: Unter normalen Umständen ist Schnelligkeit der absoluten Genauigkeit vorzuziehen, so daß vor allem volumetrische Methoden in Betracht kommen. Die Best. von CaO durch Titration mit $KMnO_4$ liefert recht genaue Resultate, wogegen die MgO-Best. mit Kalkwasser vollständig unbrauchbar ist. Die Best. der Gesamthärte gelingt am besten, wenn der Zusatz des Sodareagenses so bemessen wird, daß nur ca. 20% bei der Rk. verbraucht werden. Das Reagens soll jedesmal durch einen blinden Vers. auf seinen Gehalt geprüft werden. Am besten wird man in der Praxis so verfahren, daß man die Gesamthärte mit Sodareagens, die CaO-Härte durch Titration mit $KMnO_4$ und die MgO-Härte aus der Differenz beider bestimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 209—11. März 1914. [1/12. 1913.] Cincinnati, Ohio. Chem. Lab. des Dept. of Health.) GRIMME.

August Thienemann, *Wesen, Wert und Grenzen der biologischen Wasseranalyse.* Die biologische Wasseranalyse ist die Beurteilung der chemischen Zus. eines Wassers auf Grund seiner Fauna und Flora. Die Verschiedenheit der Beziehungen der Organismen zum Chemismus des Wassers bildet die Grundlage für die biologische Beurteilung der Gewässer. Von praktischer Bedeutung ist die biologische Wasseranalyse vor allem bei der Unters. von Gewässern, die durch Abwässer verunreinigt werden. Vf. bespricht zusammenfassend, ausgehend von der vorstehend genannten Begriffsbestimmung, das Wesen, den Wert und die Grenzen der biologischen Wasseranalyse und ihr Verhältnis zur chemischen Analyse, insbesondere, ob sie diese bei Beurteilung der Verunreinigung von Gewässern durch Abwässer ergänzen oder ersetzen kann, und ob u. wann sie neben oder statt der chemischen Analyse zum völligen Verständnis einer Wasserverunreinigung notwendig ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 273—81. 15/1. Münster i. W. Hydrobiolog. Abt. d. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

C. A. Neufeld, *Die Schwefelsäure in deutschen und ausländischen Weinen, ihre Herkunft und Beurteilung.* Vf. erörtert an Hand des Weingesetzes vom 7/4. 1909 die Beurteilung eines Gehaltes von Wein an Schwefelsäure u. zeigt an Hand der gegenwärtig bestehenden Verhältnisse, daß es nicht mehr berechtigt ist, eine Beschränkung des Gehaltes an H_2SO_4 (nicht mehr H_2SO_4 als 2 g K_2SO_4 in 1 Liter entspricht) nur für Rotweine ausländischen Ursprunges festzusetzen, sondern diese auch auf Weißweine u. insbesondere auch auf rote u. weiße einheimische Konsumweine auszudehnen. Der zum Teil sehr hohe Gehalt an H_2SO_4 deutscher Konsum-

weine ist auf wiederholtes starkes Schwefeln und auf Einfüllen solcher Weine in stark geschwefelte und ungenügend gewässerte Fässer zurückzuführen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 299—311. 15/2. 1914. [28/11. 1913.] Würzburg. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrgs.- u. Genußm.) RÜHLE.

S. Gutmann u. **F. Schlesinger**, *Über die Bestimmung des Chlors im Blutserum.* Die Methode der Chlorbest., die v. BOGDANDY (Ztschr. f. physiol. Ch. **84**. 11; C. **1913**. I. 1706) empfiehlt, ergibt regelmäßig erheblich zu niedrige Werte, da bei der oxydativen Veraschung neben HCl freies Chlor entsteht, das bei der Absorption der durch vorgelegte $AgNO_3$-Lsg. gesaugten Gase statt unl. AgCl l. $AgClO_3$ liefert. Als zweckmäßig empfehlen die Vff. eine Modifikation der einfachen trocknen Veraschung, die darin besteht, daß 10 ccm Serum mit der geringen Menge von 0,5 g Soda eingedampft u. vorsichtig verascht werden. Ein Überschuß an Soda hemmt die Veraschung erheblich. Durch wiederholtes Anfeuchten der erkalteten Asche und erneutes Glühen kann man den Prozeß beschleunigen. Die event. noch kohlehaltige Asche wird mit h. W. extrahiert und das Cl im Filtrat in der üblichen Weise bestimmt. (Biochem. Ztschr. **60**. 283—85. 13/3. [11/2.] Berlin. Chem. Inst. u. I. inn. Abt. d. städt. RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) RIESSER.

E. Bidtel, *Wertbestimmung von Flußspat.* Vf. hat an seiner früheren Methode (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 201; C. **1912**. I. 2070) folgende Modifikation angebracht: Nach Verflüchtigung der SiO_2 und Wägung des Rückstandes versetzt man diesen mit 2 ccm HF und 10 Tropfen HNO_3 und erhitzt den bedeckten Tiegel $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade, entfernt den Deckel, dampft zur Trockne und dampft abermals mit 2 ccm HF ab. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 265. März [2/2.] Golconda, Illinois. Lab. der Fairview Flurspar and Lead Co.) GRIMME.

Alfred W. Bosworth, *Die Anwendung von Natriumcitrat zur Bestimmung von citratlöslicher Phosphorsäure.* Die Annahme, daß neutrale Ammoniumcitratlsg. selektierend auf Dicalciumphosphat und Tricalciumphosphat wirkt, indem nur erstere in Lsg. geht, entspricht nicht den Tatsachen, da 100 ccm Citratlsg. bei 65° in $^1/_2$ Stde. 1,3 g präcipitiertes $Ca_3(PO_4)_2$ zu lösen vermögen. Diese Lsg. ist begleitet von einer Ausfällung von Calciumcitrat. Außerdem erfordert die Einstellung der neutralen Ammoniumcitratlsg. große Kautelen. Die Verss. des Vfs. wollen die Frage klären, ob an ihre Stelle nicht eine Lsg. von Na-Citrat treten kann. Gearbeitet wurde mit einer Lsg. von 314 g krystallisiertem Salz auf 1 l. Vergleichende Beststt. ergaben, daß in der Regel weniger P_2O_5 gel. wird wie durch Ammoniumcitratlsg., in einzelnen Fällen war das Verhältnis l. P_2O_5 : unl. P_2O_5 direkt umgekehrt. Zurzeit läßt sich noch nicht entscheiden, ob es praktisch ist, in der P_2O_5-Analyse die neutrale Ammoniumcitratlsg. durch Na-Citratlsg. zu ersetzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 227—28. März 1914. [17/11. 1913.*] Geneva. Chem. Lab. der N. Y. Agric. Experim. Station.) GRIMME.

George A. Burrell und **Frank M. Seibert**, *Versuche mit kleinen Tieren und Kohlenoxyd.* Bericht über Verss. zum *Nachweis von CO* vor allem in Grubengasen durch Einbringen von kleinen Tieren. Als beste Versuchsobjekte erwiesen sich Kanarienvögel. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 241—44. März 1914. [4/12. 1913.*] Pittsburgh. Bureau of Mines.) GRIMME.

Gabriel Bertrand und **H. Agulhon**, *Über die rasche Bestimmung der normalen oder den Nahrungsmitteln zugesetzten Borsäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 292—95. 20/3. — C. **1914**. I. 916.) DÜSTERBEHN.

E. Isnard, *Nachweis der löslichen Silicate in den Seifen und Einwirkung des Natriumchlorids auf die löslichen Silicate.* Wird eine wss. Seifenlsg. durch eine S., HCl z. B., zers. und das fettsäurefreie Filtrat mit einem geringen Überschuß von NH_3 versetzt, so fällt etwa vorhandene SiO_2 aus. Zu empfehlen ist, das Filtrat vorher auf dem Wasserbade einzuengen. Fällt man eine wss., SiO_2-haltige Seifenlsg. durch Sättigen mit NaCl aus, so gibt das Filtrat auf Zusatz von NH_3 kaum eine Rk., da in einer Lsg. von Kaliumsilicat durch gesättigte NaCl-Lsg. die SiO_2 fast völlig in gelatinöser Form ausgefällt wird. Diese Fällung unterbleibt jedoch in einer zuvor angesäuerten Seifenlsg. Eine stark verdünnte Silicatlsg., welche durch NaCl allein nicht gefällt wird, ist durch einen Zusatz dieses Salzes gegen NH_3 empfindlicher geworden. Gegen Aluminiumsalzlsgg. ist NaCl ohne Wrkg., so daß auf diese Weise in gewissen Fällen ein Silicat von einem Aluminiumsalz unterschieden werden kann. (Ann. Chim. analyt. appl. **19.** 98—100. 15/3. Bel-Abbès. Militärhospital.) DÜSTERBEHN.

Edward Bartow und **Clarence Scholl**, *Vergleichende Wertbestimmung von Calciumkalk und Calciummagnesiumkalk zur Wasserenthärtung.* Die Verss. zur Wasserenthärtung wurden mit zwei verschiedenen Kalksorten ausgeführt, deren einer ein ausgesprochener Calciumkalk (I.), der andere ein Calciummagnesiumkalk (II.) ist. Ihre Analyse ergab in %:

	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CO_2	W.
I.	95,60	0,84	0,02	0,85	0,29	0,18	2,24
II.	53,71	37,60	0,09	0,86	0,00	0,65	7,08.

Aus den an mehreren Tabellen erläuterten Verss. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Verschiedenheit zwischen der Wrkg. von Calciumkalk und Calciummagnesiumkalk beruht darauf, daß das Mg das Ca erst dann ersetzt, wenn ein Minimum von $CaCO_3$ erreicht ist. Alsdann reagiert es mit saurem $MgCO_3$ unter B. von $MgCO_3$. Weiterer Zusatz fällt $Mg(OH)_2$. Die Enthärtung eines W. hängt also an erster Stelle vom CaO-Gehalt des benutzten Kalkes ab, so daß seine Wertbest. auf Grund des CaO zu geschehen hat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 189—91. März 1914. [4/12. 1913. Urbana. Illinois-Univ.) GRIMME.

Robert H. Kerr, *Mitteilung über den Nachweis von Nickel in Fetten.* Die Rk. auf Ni mit Dimethylglyoxim und NH_3 tritt bei Baumwollsaatölen manchmal auch bei garantiert Ni-freien Ölen ein. Sie ist in diesem Falle wahrscheinlich durch organische Substanzen bedingt, da Verss. ergaben, daß sie nicht mehr eintritt, wenn der Abdampfrückstand des salzsauren Auszuges geglüht war. Zum exakten Nachweis von Ni in Fetten verfährt Vf. wie folgt: 10 g Fett werden unter häufigem Umschütteln mit 10 ccm HCl (D. 1,12) 2 Stdn. lang im Wasserbade erhitzt, wss. Fl. in eine kleine Porzellanschale filtrieren, mit 2—3 ccm konz. HNO_3 versetzen und zur Trockne verdampfen. Hierbei werden alle organischen Verbb. zerstört. Rückstand in 5 ccm W. lösen und 5 Tropfen einer alkoh. 1%ig. Dimethylglyoximlsg. zugeben. Darauf versetzen mit 5 Tropfen NH_3. Rotfärbung zeigt Ni an infolge B. von Nickeldimethylglyoxim. Die Methode eignet sich auch zur quantitativen Best. von Ni durch colorimetrischen Vergleich mit einer Standardnickellsg. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 207. März 1914. [22/11. 1913.] Washington. U. S. Dept. of Agriculture, Abt. f. Biochemie. Bureau of Animal Industry.) GRIMME.

John A. Schaeffer, *Der Bleigehalt von sublimiertem Bleiweiß. — Berechnungen.* Die mittlere Zus. von subliertem Bleiweiß ist 78,5% $PbSO_4$, 10,0% PbO u. 5,5% ZnO. Zur Feststellung genannter Komponenten eignen sich nachstehende Methoden:

Best. des Gesamtsulfats. 0,5 g werden mit 3 g Na_2CO_3 und 30 ccm 10 Min. lang gekocht, 4 Stdn. stehen lassen, Lsg. mit h. W. verd. und filtrieren, auffüllen auf 200 ccm. Nach dem Ansäuern mit HCl die H_2SO_4 als $PbSO_4$ fällen. $BaSO_4 \times 1,3 = PbSO_4$. — Best. von Pb. 1 g der Probe in 100 ccm einer Mischung von 125 ccm 80%ig. Essigsäure, 95 ccm konz. NH_3 und 100 ccm W. unter Verdünnen mit 50 ccm W. heiß lösen, mit n.-Ammoniummolybdatlsg titrieren (Gerbsäurelsg. als Indicator.) Die Molybdatlsg. wird so eingestellt, daß 1 ccm = 0,01 g Pb ist. — Best. von Zn. Kochen von 1 g des Musters mit 30 ccm W., 4 g NH_4Cl u. 6 ccm konz. HCl bis zur Lsg., mit h. W. auf 200 ccm verd. und nach Zusatz von 2 ccm gesättiger Na-Hyposulfitlsg. mit n.-Kal. Ferrocyanidlsg. titrieren. (Indicator 5%ig. Urannitratlsg.) — Best. von SO_2. 2 g werden unter häufigem Umrühren 10 Min. lang mit 5%ig. H_2SO_4 in der Kälte behandelt. Nach Zusatz von Stärkelsg. mit $^1/_{100}$-n. Jodlsg. titrieren.

Nach Verss. des Vfs. lassen sich sämtliche Konstituenten berechnen, wenn der Gehalt an Pb u. ZnO bekannt ist, wobei als Reinheitsgrenze 99,70% angenommen wird. Es sei 4,70% ZnO und 69,00% Pb gefunden, dann ergibt sich als Gesamtgehalt an Pb-Verbb. 99,70—4,70 = 95%. Hieraus ergeben sich unter Einsetzung des Mol.-Gew. für PbO = 223,1 und $PbSO_4$ = 303,1 und des At.-Gew. von Pb = 207,1 folgende Berechnungen:

$$\frac{\left(\frac{303,1}{207,1} \times 69,00\right) - 95,00}{\frac{303,1-223,1}{223,1}} = \%\ PbO;$$

$$\frac{\left(\frac{223,1}{207,1} \times 69,00\right) - 95,00}{\frac{223,1-303,1}{303,1}} = \%\ PbSO_4.$$

An einer Reihe von analytisch belegten Beispielen wird die Brauchbarkeit der Berechnung bewiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 200—2. März 1914. [11/12. 1913.] Joplin, Missouri. Chem. Lab. der PICHER Lead Co.) GRIMME.

Herman Palme, *Eine Methode zur elektrolytischen Bestimmung von Quecksilber im Harn.* 1 l Harn wird mit 50—75 ccm konz. H_2SO_4 fast zum Sieden erhitzt, darauf mit gepulvertem $KMnO_4$ in kleinen Portionen versetzt, bis die rote Färbung nicht mehr sofort verschwindet. Ausgeschiedenes MnO_2 durch Zusatz von 15%ig. H_2O_2 in Lsg. bringen, überschüssiges H_2O_2 durch Erhitzen zerstören und verdampftes W. ersetzen. Zugeben von 0,1—0,2 g $CuSO_4$, gel. in W. Nach dem Erkalten durch die klare Fl. mindestens 40 Min. H_2S durchleiten, abgesetzten Nd. durch Goochtiegel filtrieren und nach dem Auswaschen mit H_2S-haltigem W. mit genügend Bromwasser (ca. 5 ccm) + wenig verd. H_2SO_4 unter gelindem Erwärmen bis zum Verschwinden der schwarzen Farbe behandeln. Ungelöstes abfiltrieren und mehrmals mit wenig verd. H_2SO_4 auswaschen. Aus dem Filtrat Br durch Durchleiten von CO_2 entfernen, Fl. in mattierter Pt-Schale über Nacht mit 0,1 Amp. pro qcm elektrolysieren. Cu wird als zusammenhängende Schicht ausgefällt, die sich mit anwesendem Hg amalgamiert. Schale und Amalgam mit W., A. und Ä. waschen und trocknen. Nach dem Wägen unter Bedecken mit einem durchlöcherten Pt- oder Ni-Deckel im CO_2-Strome einige Minuten bei schwacher Rotglut erhitzen, im CO_2-Strome erkalten lassen und wägen. Verlust = Hg. Man kann auch die Elektrolyse mit einer zylinderförmig gebogenen Pt-Kathode im Becherglas ausführen, die Kathode + Amalgam im Glasrohr in CO_2 erhitzen, wobei die Möglichkeit gegeben ist, das Hg im kapillar ausgezogenen Ende des Glas-

rohres zu sammeln und es u. Mk. nachzuweisen oder in HgJ_2 überzuführen. — An einer Reihe von Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methode bewiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 345—48. 28/2. [23/1.] Stockholm. Chem. Abt. d. pharm. Inst.) GRIMME.

C. A. H. von **Wolzogen Kühr**, *Qualitative Kupferuntersuchung bei der „Bouillie"-Vergiftung in Bibit.* Die *Bibits* werden in dünnen Scheibchen geschnitten u. mit HCl von 25% auf dem Wasserbade extrahiert. Das Filtrat wird eingedampft und die organische Substanz durch Abrauchen mit H_2SO_4 u. HNO_3 in einer Pt-Schale und darauffolgendes Glühen zerstört. Zum *Nachweis des Kupfers* eignet sich am besten die Flammenrk., bezw. die Rk. mit gelbem Blutlaugensalz. (Mededeel. van het Proefstation voor Java-Suikerind., aus dem Archief voor de Suikerind. in Ned. Indie **1913**. 305—8. [Nov. 1913.] Pasoeroean.) SCHÖNFELD.

H. **Cloukey**, *Mitteilung zur elektrolytischen Kupferbestimmung.* Nach Verss. des Vfs. empfielt es sich, der salpetersauren Cu-Lsg. etwas Na-Acetat zuzusetzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 265—66. März 1914. [27/12. 1913.] Madison. Wisconsin. Forest Prod. Lab.) GRIMME.

George S. Jamieson und **Richard Wrenshall**, *Über die Bestimmung von Titan als Phosphat.* Die Vff. arbeiten wie folgt: 0,5 g der möglichst fein gepulverten Probe werden mit 25 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Einw. mehr bemerkbar ist. Zugeben von 20 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 2) u. bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen abdampfen, darauf noch 1 Stde. bei einer Temp. etwas unter dem Kp. erhitzen. Nach dem Erkalten mit 30 ccm W., bis nichts mehr in Lsg. geht, erwärmen. Filtrieren und Ungel. mit stark verd. H_2SO_4 auswaschen. Filtrat auf 500 ccm auffüllen. Einen aliquoten Teil (je nach Titangehalt) mit 2 g Weinsäure versetzen und mit NH_3 schwach alkalisieren. In der w. Lsg. Fe als Sulfid durch Einleiten von H_2S fällen, FeS durch Erwärmen mit 10—15 ccm HCl (1 : 1) wieder in Lsg. bringen, 20 ccm einer 10%ig. Ammoniumphosphatlsg. zugeben, $^1/_2$ Stde. kochen, mindestens 1 Stde. absetzen lassen, Nd. durch einen Goochtiegel filtrieren, mit h. W. auswaschen und $^1/_4$ Stde. bei möglichst hoher Temp. glühen. $Ti_2P_2O_7 \times 0{,}336 = Ti$. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 203—5. März 1914. [29/10. 1913.] New Haven. Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) GRIMME.

F. **Hart**, *Bestimmung der Hochofenschlacke in Portlandzement.* Sie geschieht mittels „Schwebeanalyse" unter Verwendung verschiedener Trennungsflüssigkeiten der DD. 3,05, 3,00, 2,96, u. 2,70, die durch Zugabe von Bzl. zu Methylenjodid hergestellt werden, und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß Portlandzement eine erheblich höhere D. als Hochofenschlacke besitzt. Das Verf. wird genau beschrieben hinsichtlich Ausführungsart und Berechnung der erhaltenen Ergebnisse. Zur Berechnung der Menge der beigemengten Hochofenschlacke wird der Sulfidgehalt des ursprünglichen Zements, sowie verschiedener durch die Schwebeanalyse getrennter Anteile herangezogen, ausgehend von der Tatsache, daß Portlandzement wenig Sulfidschwefel, Hochofenschlacke viel davon enthält. Das Verf. versagt, wenn dem Portlandzement zwei oder mehrere Schlackenarten zugesetzt worden sind, die einen verschiedenen Gehalt an Sulfidschwefel besitzen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 286—90. 15/1. Berlin.) RÜHLE.

J. **Großfeld**, *Rohfaserbestimmung in feinpulverigen Substanzen.* Bei feinpulverigen Stoffen bietet die Rohfaserbest. nach J. KOENIG mittels Glycerinschwefelsäure

insofern einige Schwierigkeiten, als sich das Asbestfilter beim Absaugen des aufgeschlossenen Gemisches leicht verstopft. Vf. umgeht diese Schwierigkeit, indem er die mit dem gleichen Raumteil h. W. verd. u. warm erhaltene Fl. durch einen mit Asbest belegten Ni-Goochtiegel filtriert, und zwar ohne Anwendung einer Saugpumpe. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 27. 333. 15/2. 1914. [31/10. 1913.] Münster i. W.) RÜHLE.

E. Isnard, *Über die Bestimmung der Aschen.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß beim Eindampfen einer Fl. auf dem Wasserbade zwecks späterer Best. der Asche die Schale oder der Tiegel durch das W. des Wasserbades einen Salzbeschlag erhalten kann, der beim nachherigen Erhitzen haften bleibt. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 104—5. 15/3. Bel-Abbès. Militärhospital.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Fincke, *Über den Nachweis geringer Mengen von Formaldehyd und von einigen Formaldehydverbindungen mit Fuchsinschwefligsalzsäure.* Das Reagens wird nach GROSSE-BOHLE am besten bereitet, indem man 1 g reines essigsaures oder salzsaures Rosanilin in etwa 500 ccm W. löst, zu dieser Lsg. eine wss. Lsg. von 25 g krystallisiertem Na-Sulfit, sowie 15 ccm HCl (D. 1,124) zusetzt und zu 1 l auffüllt. Die Fl. entfärbt sich langsam, ist nach einigen Stunden gebrauchsfertig und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt lange haltbar. Die Rk. wird nach GROSSE-BOHLE ausgeführt, indem man 10 ccm der zu prüfenden Fl. mit 1 oder 2 ccm HCl (D. 1,124) mischt u. dann 1 ccm des Reagenses zufügt. Bei Ggw. von Formaldehyd tritt je nach dessen Mengen in einigen Minuten bis spätestens 12 Stdn. eine haltbare blau- bis rotviolette Färbung ein. Natürlich geben die Rk. auch andere Stoffe, die wie Hexamethylentetramin und Methylal in saurer Lsg. Formaldehyd abspalten. Für das Gelingen der Rk. ist es erforderlich, die Vorschrift genau einzuhalten. Von der allgemeinen Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger S. unterscheidet sich die Formaldehydreaktion durch die Ggw. von viel freier S. HCl eignet sich am besten dazu. Nur bei hoher Säurekonzentration ist die Reaktion für Formaldehyd charakteristisch. Andere Aldehyde stören die angegebene Rk. auf Formaldehyd in normalerweise vorkommenden Mengen nicht; auch die verschiedenartigsten anderen Stoffe sind ohne Einfluß.

Der Formaldehydnachweis geschieht meist im Destillate der Nahrungsmittel; bei dem Fuchsinschwefligsalzsäureverf. ist Dest. in den meisten Fällen entbehrlich. Zweckmäßig ist Dest., wenn die Substanz oder ihr Auszug stark gefärbt ist, oder wenn auf geringste Mengen Formaldehyd (1 : 500000—1 : 1000000) geprüft wird, da bei der Dest. eine Anreicherung im ersten Destillate stattfindet; doch ist Bedingung, daß bei der Dest. Formaldehyd nicht gebunden wird. Die Rk. kann ohne weiteres angestellt werden, wenn eine farblose Lsg. vorliegt; alkal. Lsgg. sind zuvor zu neutralisieren. Bei Milch kann die Rk. ohne weiteres angestellt werden; die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 1 : 400000, wenn man auf 10 ccm Milch 1 ccm HCl verwendet. Stark gefärbte Lösungen, wie Rotweine, Fruchtsäfte, Hackfleischauszüge, entfärbt man vorher mit Tierkohle, indem man die Lsg. zunächst mit der zur Rk. nötigen HCl (1—2 ccm, D. 1,124, auf 10 ccm Fl.) versetzt und dann mit Tierkohle, wenn nötig unter Erwärmen, schüttelt und filtriert. Statt Tierkohle kann auch konz. Mercuriacetatlsg. (bei Rotwein und Fruchtsäften) oder $HgCl_2$-Lsg. (bei Fleischauszügen) genommen werden. Durch die Entfärbung gelingt es meist, die Rk. in Fll. auf 1 : 300000—1 : 500000 zu steigern, also Mengen nachzuweisen, die bei der Dest. manchmal dem Nachweise entgehen.

Die Abnahme des Formaldehydgehaltes in Nahrungsmitteln kann auf einer chemischen Umwandlung oder Bindung des Formaldehyds beruhen oder auf

Zerstörung durch Kleinlebewesen. — *Hexamethylentetramin* gibt die Rk. langsamer und weniger stark; nach 15-stdg. Stehen läßt die Rk. eine Konzentration von 1 : 200000 in farblosen Lsgg. erkennen. Eine völlige Spaltung des Hexamethylentetramins wird erzielt, wenn man 10 ccm der Lsg. mit 1 oder 2 ccm HCl (D. 1,124) 10 Minuten im sd. Wasserbade erhitzt; darauf tritt die Rk. ebenfalls leicht ein. — *Formaldehydschweflige Säure* reagiert nur sehr wenig mit Fuchsinschwefligsalzsäure, da aus ihr Formaldehyd nur schwer, auch beim Erhitzen mit HCl oder Dest. mit Phosphorsäure abgespalten wird. Erst Dest. mit Na_2CO_3 im Überschuß spaltet den gesamten Formaldehyd ab, doch ist dies Verf. bei Nahrungsmitteln meist nicht anwendbar, da dabei auch aus anderen Stoffen Formaldehyd entstehen kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 246—53. 15/1. Cöln.) RÜHLE.

I. L. V. Redman, A. J. Weith und **F. P. Brock**, *Die Bestimmung von Phenol in Gegenwart von Hexamethylentetramin und Formaldehyd.* Phenol in wss. Lsg. wird am besten so bestimmt, daß man die auf ca. $^1/_{1000}$ n. verd. Lsg. nach dem Ansäuern 1 Min. lang nach dem Zusatze der Bromidbromatlsg schüttelt und bei 20—25° mit Thiosulfatlsg. titriert. Nach Verss. der Vff. stört ein Gehalt von Hexamethylentetramin diese Bestimmungsmethode nicht, während Formaldehyd infolge Jodbindung zu hohe Werte bewirkt. Wird es jedoch vor der Bromierung durch Zusatz von konz. NH_3 in Hexamethylentetramin oder Ammoniakaldehydzwischenprodukte übergeführt, so hat es keinen Einfluß mehr auf die Best. des Phenols. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 205—6. März 1914. [2/12. 1913.] Lawrence. Kansasuniv. Abt. f. industrielle Unterss.) GRIMME.

J. F. Snell und **J. M. Scott**, *Die Analyse von Ahornprodukten.* III. *Schwankungen der analytischen Werte von natürlichen Ahornsirupen.* (II. Mitteilung vgl. S. 429.) Die genaue Unters. von 126 Proben Ahornsirup ergab folgende Grenz- und Mittelwerte:

	W.	Asche			Verhältnis l. Asche / unl. Asche	Aschenalkalität	
	%	Gesamt %	Lösl. %	Unlösl. %		des l. Anteiles	des unl. Anteiles
Mittel	34,24	0,88	0,48	0,40	1,20	68	116
Maximum . .	44,88	1,58	0,77	0,92	3,61	103	201
Minimum . .	30,42	0,61	0,30	0,16	0,55	51	48

	Verhältnis Alkalität l. / Alkalität unl.	Bleizahl		Äpfelsäurezahl	Leitfähigkeitszahl
		Canadisch	WINTON		
Mittel	0,59	3,48	2,30	0,75	147
Maximum	1,35	7,50	4,09	1,46	230
Minimum	0,41	1,74	1,41	0,38	112

Die erhaltenen Werte werden mit solchen aus der Literatur in Vergleich gesetzt. Für die Handelsanalyse genügen nachstehende Grenzwerte: Leitfähigkeitszahl 113—205 (bei 25°), Gesamtasche 0,69—1,47, Alkalität der lösl. Asche 48—109, Canadische Bleizahl 1,51—4,55, WINTONS Bleizahl 0,76—2,47. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 216—22. März. [5/1.] Quebec. Canada. MACDONALD College.) GRIMME.

H. Serger, *Die Bestimmung der Salicylsäure in Marmeladen.* Das Verf. von HEINTZ u. LIMPRICH (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25.** 706; C. **1913.** II. 620) bedarf bei Ggw. geringer Mengen Salicylsäure einer Abänderung derart, daß etwa 30 ccm PAe.-Lsg. mit verd. $FeCl_3$-Lsg. ausgeschüttelt werden, und auch die Herst. der Vergleichslsgg. muß in diesem Falle abgeändert werden; im übrigen ist das Verf. gut brauchbar. Vf. hat das qualitative Verf. von SPAETH (Süddeutsche Apothekerzeitung **1906.** Heft 1—3) wie folgt zu einem quantitativen erweitert, das empfindlicher und einfacher als das vorgenannte ist. Es werden 20 g mit 30 g W. verrührt und bis fast zum Kochen erhitzt. Dann filtriert man, kühlt ab und wägt 25 g des Filtrats in einem Standzylinder von 200 ccm. Man fügt 5 ccm H_2SO_4 (1 : 3) und 100 ccm PAe.-Chlf.-Gemisch (3 : 2) hinzu, schüttelt, läßt absitzen, filtriert 50 ccm der PAe.-Chlf.-Schicht in einen 100 ccm-Zylinder ab, fügt 1 ccm $FeCl_3$-Lsg. (1 : 10) zu, füllt mit W. zur Marke auf und schüttelt kräftig. Nach Trennung der Schichten gießt man die PAe.-Chlf.-Schicht ab, füllt mit W. auf 100 ccm auf und vergleicht eine entstandene Färbung, die nicht stärker als etwa einer $^1/_{500}$-n. $KMnO_4$-Lsg. entspricht, sein darf, mit Vergleichslsgg. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27.** 319—22. 15/2. 1914. [24/10. 1913.] Braunschweig. Vers.-Stat. f. Konservenindustrie. Dr. SERGER u. HEMPEL.) RÜHLE.

Geo. A. Olson, *Die quantitative Bestimmung der kochsalzlöslichen Proteine in Weizenmehl.* In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. S. 77) und auf Grund umfassender Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, gibt Vf. folgende Methode zur Best. der in NaCl-Lsg. lösl. Proteine: 10 g Mehl werden mit 500 ccm 1%ig. NaCl-Lsg. mit fünfminutlichen Intervallen 2 Stdn. lang unter Schütteln digeriert, über Nacht in der Kälte stehen lassen und klar filtrieren. 200 ccm auf 20 ccm konz., alsdann langsam auf heißer Platte zur Trockne verdampfen. Trockenrückstand mit 55%ig. A. erschöpfen, filtrieren und Ungel. mit starkem A. auswaschen. Darin N nach KJELDAHL bestimmen. Blinder Vers. mit einem gleichen Filter. Differenz = Albuminstickstoff. Alkoh. Lsg. auf 10 ccm abdampfen, mit 50 ccm W. verd., auf 35 ccm einkochen, mit W. auf 50 ccm wieder auffüllen und Nd. nach dem Abkühlen abfiltrieren und mit k. W. auswaschen. Filtrat mit Phosphorwolframsäure fällen, Nd. abfiltrieren u. mit stark verd. Phosphorwolframsäurelsg. auswaschen. Die N-Best. im Nd. ergibt den Gehalt an Globulinstickstoff, die N-Best. im Filtrat ergibt den Amidstickstoff. Schließlich bestimmt man den Gesamt-N in der ursprünglichen NaCl-Lsg., von dem gefundenen Werte zieht man die Summe der Werte für Albumin-, Globulin- und Amidstickstoff ab. Differenz = Gliadinstickstoff. — Vf. zieht folgende Schlußfolgerungen: 1%ig. NaCl-Lsg. extrahiert aus Weizenmehl Edestin, Leukosin und Gliadin, die Menge des so gefundenen Gliadins entspricht ca. 29% der Gesamtproteine. Wird die Extraktion mit 10%ig. NaCl-Lsg. ausgeführt, so entspricht das gefundene Gliadin nur ca. 5% der Gesamtproteine. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 211—14. März 1914. [2/10. 1913.] Pullman. Washington Experiment Station.) GRIMME.

Utz, *Über Trockenmilch, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Fettgehaltes.* Vf. bespricht an Hand der vorliegenden Literatur und eigener Verss. die verschiedenen Verff., die hierfür in Frage kommen können. Verff., die auf der Extraktion des trockenen Milchpulvers, wie es vorliegt, beruhen, müssen zu geringe Werte geben, da die Fettkügelchen von dem Casein umschlossen u. dadurch der Lsg. mehr oder weniger entzogen werden. Es können also nur Verff. anwendbar sein, die ein Wiederherstellen der ursprünglichen Milcheigenschaften anstreben, etwa derart, daß das Milchpulver durch W. unter Zusatz von wenig NH_3 wieder in Lsg. gebracht wird. Auch Säureverff., bei denen nicht W. und NH_3, sondern

HCl verwendet wird, sind brauchbar. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43**. 113—20. 1/3. München. Chem. Abt. d. Hyg.-chem. Lab. d. Kgl. Bayr. militärärztl. Akademie.) RÜHLE.

Aufrecht, *Über Blutzuckerbestimmung.* Um die Fehler, welche durch die Ggw. anderer reduzierender und opt.-akt., nicht aus Glucose bestehender Körper hervorgerufen werden können, zu vermeiden, verfährt Vf. wie folgt. 10 ccm Blut verd. man mit der 10-fachen Menge W. unter Zusatz von 10 Tropfen verd. Essigsäure und 20 ccm einer gesättigten Natriumsulfatlsg., erhitzt zum Sieden, filtriert rasch, wäscht das Koagulum zweimal mit je 20 ccm sd. W. und dampft das Filtrat samt Waschwasser auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand extrahiert man zweimal mit je 20 ccm Ä., gießt die Ätherschicht vorsichtig ab, digeriert den ätherfreien Rückstand mit 60 ccm 90%ig. A., filtriert, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in 20 ccm sd. W., schüttelt die etwas gelblich gefärbte Lsg. mit Tierkohle aus und polarisiert. Handelt es sich um sehr kleine Zuckermengen (weniger als 1‰), so empfiehlt sich die Anwendung der Reduktionsmethode. — Die Methode von MICHAELIS-RONA kann Vf. nicht empfehlen. (Pharmaz. Ztg. **59**. 226—27. 18/3. Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. König, *Über ein beschleunigtes Verfahren der gewichtsanalytischen Butterfettbestimmung.* Vf. empfiehlt, die von E. RUPP und A. MÜLLER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 338; C. **1912**. I. 1864) ausgearbeitete Abänderung des GOTTLIEB-RÖSEschen Verf. auch für Butterfettbestst. anzuwenden. Man wägt 1 g Butter auf einem kleinen Stückchen Pergamentpapier ab, rollt dasselbe zusammen, bringt es in ein 150—200 ccm-Arzneiglas, gibt 9 ccm h. W., 2 ccm NH_3, 10 ccm A., 20 ccm Ä. und 20 ccm PAe. hinzu und verfährt wie l. c. angegeben. (Apoth.-Ztg. **29**. 223—24. 18/3. Aschendorf a. d. Ems.) DÜSTERBEHN.

Marcel Duboux, *Bestimmung der Weinsäure des Weines durch die physikalisch-chemische Volumetrie.* (Vgl. DUTOIT u. DUBOUX, Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 832; C. **1913**. II. 1618.) Wenn es sich um die Best. der Weinsäure allein handelt, so verfährt man am besten wie folgt. Es ist notwendig, zuvor die Sulfate zu fällen u. die Arbeitsweise nach der Acidität der Weine zu ändern. Wenn der Wein arm an Äpfelsäure ist, so kann man die Best. der Weinsäure mit ca. normaler Bariumacetatlsg. in stark alkoholhaltiger (80—85%) Fl. ausführen, ist er dagegen reich an Äpfelsäure, so muß man die Best. der Weinsäure mittels $^1/_4$-n. $Ba(OH)_2$ in weniger alkoholreicher Fl. vornehmen. Bei den Leitfähigkeitsbestst. ist auf eine möglichst große Konstanz der Temp. und auf schärfste Einstellung der Brücke zu achten. Die Fällungskurve des Bariumtartrats — die ccm Reagens als Abszissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten — ist von 2 Geraden gebildet, die durch einen einwärts gekrümmten Teil verbunden sind; der Endpunkt der Rk. wird durch den Schnittpunkt der beiden verlängerten Geraden (Figg. im Text) gebildet.

1. Weine, deren Acidität unter 90 ccm Normalsäure pro l liegt. Man bringt in den Trog 15 ccm Wein, die zur Fällung der Sulfate gerade erforderliche Menge Barytlauge, 0,15 ccm n. Uranylnitratlsg. (zur Fällung der Phosphate), 5 ccm Eg., ca. 1 ccm n. NaOH, 80 ccm 95%ig. A., mischt und titriert mit Bariumacetat. Die Bestst. fallen infolge des stets vorhandenen Ca-Gehalts der Weine etwas zu niedrig aus u. sind dadurch zu korrigieren, daß man zu der in Grammen ausgedrückten Weinsäuremenge pro l 0,3 g hinzurechnet. Bezeichnet man mit n die verbrauchten ccm Bariumacetatlsg., mit t den Titer dieser Lsg., so ergibt sich die Weinsäuremenge in Grammen pro 1000 ccm Wein zu $(n \times t \times 5) + 0{,}3$.

2. Weine, deren Acidität zwischen 90 u. 115 ccm Normalsäure liegt.

Man nimmt 30 ccm Wein, gibt die zur Fällung der Sulfate erforderliche Menge Barytlauge, 0,3 ccm n. Uranylnitratlsg., 8 ccm Eg., 1 ccm n. NaOH, 0,5 ccm (genau) n. Weinsäurelsg. u. 70 ccm A. hinzu u. titriert mit $^1/_4$-n. $Ba(OH)_2$. Man zieht von der berechneten Weinsäuremenge: (n-2) 0,625 die vorher zugesetzte ab.

3. Weine, deren Acidität zwischen 115 u. 140 ccm-Normalsäure liegt. Man verfährt wie bei 2., nur setzt man 60 ccm A. anstatt 75 ccm zu.

4. Weine, deren Acidität über 140 ccm Normalsäure beträgt. Man verfährt wie bei 2., nur setzt man 50 ccm A. anstatt 75 ccm zu.

Bei den schwachsauren Weinen liefern die 3 Methoden, die obige volumetrische, die französische und die deutsche gravimetrische, sehr gut übereinstimmende Resultate, bei den starksauren Weinen ist die Übereinstimmung eine weniger gute. Die französische Methode liefert zu geringe Werte, wenn der Wein reich an Sulfaten ist. — Bei Weinen, welche anormal viel Äpfelsäure enthalten, gibt die obige volumetrische Methode etwas weniger genaue Resultate, als bei den schwachsauren Weinen. Citronensäure wird als Weinsäure mitbestimmt; event. ist die Weinsäure gravimetrisch zu bestimmen und die Citronensäure aus der Differenz zu berechnen. (Ann. Chim. analyt. appl. **19**. 89—97. 15/3.) DÜSTERBEHN.

Agnes A. Anderson, *Der Nachweis von Furfurol in Cideressig.* Die Rk. auf Furfurol mit Anilinacetat gab bei 19 von 28 selbst hergestellten Proben Cideressig einen positiven Ausfall. Sämtliche Sorten von sog. Farmercideressig enthielten ebenfalls Furfurol, so daß der Schluß berechtigt ist, daß Furfurol ein natürlicher Bestandteil des Cideressigs ist. Die Ggw. von Furfurol kann also nicht zum Nachweis einer Verfälschung mit Holzessig, resp. Caramel herangezogen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 214—15. März 1914. [15/11. 1913.] Lawrence. Kansas-university. State Food Lab.) GRIMME.

John C. Diggs, *Über anormale Werte bei sogenanntem Farmercideressig.* Auf Grund der vollständigen Analyse von 18 Proben Farmercideressig kommt Vf. zu nachstehenden Grenzwerten: Die Farbe der Proben schwankt zwischen hellgelb u. rötlichbraun, die Polarisation im 200 mm-Rohr zwischen +4,0° u. —3,8° VENTZKE, der Gehalt an Essigsäure zwischen 1,55 u. 10,25 g pro 100 ccm. Trockensubstanz 1,73—9,64 g, A. 0,6—3,4 g, Asche 0,265—0,757 g, Alkalität der Asche 16—52 ccm $^1/_{10}$-n. HCl, lösl. P_2O_5 6,6—26,8 mg, Glycerin 0,06—0,51 g. Alle Werte berechnet auf 100 ccm Ausgangsmaterial. Das Verhältnis Asche : Nichtzucker schwankte zwischen 1 : 2,6 und 1 : 16,1. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 215—16. März 1914. [19/11. 1913.] Indianopolis. Lab. des Indiana State Board of Health.) GRIMME.

Ludwig Adler, *Zur Bestimmung des Aminosäure- und Polypeptidstickstoffs in Gerste, Malz und Bier.* Der Vf. hat die Formoltitrationsmethode von SÖRENSEN (Biochem. Ztschr. **7**. 45; C. **1908**. I. 143) zur *Best. der Aminosäuren* u. der *Polypeptide* bei den in der Brauerei in Betracht kommenden Stoffen angewandt. Sie bildet ein wertvolles Hilfsmittel zur Kontrolle des Eiweißabbaues bei der Keimung und dem Maischen. — Von **Ruckdeschel** ausgeführte Verss. ergaben, daß die Menge des präexistierenden, formoltitrierbaren N im *Darmsalz* nicht sehr bedeutend ist, bei den untersuchten Malzen betrug sie durchschnittlich ca. 0,085% der Malztrockensubstanz = 38,5% des gesamtlöslichen N; daß aber beim Digerieren des Malzes mit W. der formoltitrierbare N nicht unbeträchtlich zunimmt. Bezüglich der Einzelheiten der Methode sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 105—8. 28/2. 117—21. 7/3. 129—33. 14/3. Gärungschem. Lab. d. Techn. Hochsch. München.) SCHÖNFELD.

A. Verda, *Die Phosphormolybdänsäure als Reagens zum chemischen, sowie mikrochemischen Nachweis der Safranverfälschungen. Safranfarbstoff* gibt mit *Phosphormolybdänsäure* eine ausgesprochen grüne Färbung, die mit den üblichen vegetabilischen Verfälschungsmitteln nicht eintritt. Phosphormolybdänsäurelsg. kann zum Nachweis des Zusatzes von Verfälschungsmitteln dienen, wenn diese in größeren Mengen zugemischt worden sind. Zum Nachweis von Fälschungen bis zu 5% eignet sich in den meisten Fällen eine mikrochemische Rk. der Phosphormolybdänsäure. Durch Mischung von 40 ccm einer 10%ig. Natriumphosphormolydatlsg. mit 60 ccm konz. H_2SO_4 erhält man ein Reagens, *Sulfophosphormolybdänsäure*, das mit Safran eine blaue Färbung gibt und sich sowohl zur chemischen, als auch zur mikrochemischen Unters. gut eignet. Die Phosphormolybdänsäurerk. ist dem Crocin zuzuschreiben. (Chem.-Ztg. **38**. 325—27. 10/3. Chem. Kantonslab. Lugano, Schweiz.) JUNG.

Adolf Jolles, *Kleine Beiträge zur Methodik der Harnuntersuchung. Eine empfindliche Probe zum Nachweise von Albumin im Harn.* (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **52**. 79—81. — C. **1914**. I. 703.) FÖRSTER.

E. Isnard, *Nachweis von Pikrinsäure im Harn.* In Fällen, wo Gelbsucht durch Pikrinsäure vorgetäuscht wird, empfiehlt Vf. 5 ccm des verdächtigen Harns mit dem gleichen Volumen gesättigter wss. Natronlauge zum Sieden zu erhitzen u. die Fl. mit etwa 1 ccm Schwefelammon zu überschichten. Es erscheint sofort an der Trennungszone der beiden Fll. ein roter Ring von Pikraminsäure, dessen Intensität von der im Harn enthaltenen Pikrinsäuremenge abhängt. Event. ist aus 100 ccm Harn die Pikrinsäure zuvor durch 20 ccm Ä. auszuschütteln. (Ann. Chim. analyt. appl. **19**. 100—101. 15/3. Bel-Abbès. Militärhospital.) DÜSTERBEHN.

K. Sagel, *Zum Saponinnachweis.* Der übliche Saponinnachweis durch die Farbenrk. mit konz. H_2SO_4 läßt sich nach Verss. des Vfs. durch Zusatz von Essigsäureanhydrid wesentlich beschleunigen und verstärken: Etwas der Probe wird auf einem Uhrglase mit 2 Tropfen Essigsäureanhydrid verrieben, sodann läßt man vom Rande her 1 Tropfen konz. H_2SO_4 zulaufen. Bei Anwesenheit von Saponin tritt sofort eine deutlich hellrote Färbung vom Farbtone verd. Fuchsinlsg. ein. (Pharm. Zentralhalle **55**. 268—69. 19/3.) GRIMME.

W. Stüwe, *Die Gehaltsbestimmung der Sublimatpastillen im D. A. B. V.* Die von E. RUPP stammende Methode (Arch. der Pharm. **244**. 540; C. **1907**. I. 304) läßt sich dadurch verbessern, daß man vor der Reduktion durch Formaldehyd eine geringe Menge Gummi arabicum (etwa 2 g Gummilsg.) zusetzt, wodurch verhindert wird, daß sich das abgeschiedene Hg zu größeren Teilchen vereinigt. Die Auflösung des Hg in der Jodlsg. erfolgt jetzt spielend leicht; es genügen hierzu 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. (Pharmaz. Ztg. **59**. 215. 14/3.) DÜSTERBEHN.

Hans Freund, *Beiträge zur Beurteilung offizineller Tinkturen.* In Verfolg der Arbeiten von R. RICHTER (vgl. S. 580) bringt Vf. die Analysenwerte für Tinctura Aconiti, — Calami, — Cinnamomi und — Digitalis nebst den erforderlichen *Erhöhungszahlen* zur Berechnung der Stärke des zur Herst. der Tinkturen benutzten A. (Pharm. Zentralhalle **55**. 261—68. 19/3. Radebeul.) GRIMME.

C. A. Duyser und **W. K. Lewis**, *Eine neue Methode zur Wertbestimmung von Desinfektionsmitteln.* Die Vff. arbeiten wie folgt: Das Desinfektionsmittel, welches auf seinen relativen baktericiden Wert geprüft werden soll, wird je nach Stärke in 3—4 verschiedenen Verhältnissen mit W. verdünnt. Gleichstarke Lsgg. werden

von synthetischem Phenol hergestellt. Serien dieser Verdünnungen werden mit gleichen Mengen einer Standardbakterienkultur versetzt und nach einer gewissen Zeit auf Agarkulturen geimpft. Man hält so lange im Brutschrank, bis zählbare Kulturen entstanden sind. Aus der Menge der Kulturen, resp. aus dem Ausbleiben der Kulturen läßt sich die Desinfektionskraft berechnen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 198—200. März 1914. [26/12. 1913.] Boston. Massachusetts Inst. of Technologie. Lab. f. angew. Chemie.) GRIMME.

F. Willy Hinrichsen, *Untersuchungen über Eisengallustinten.* 11. Mitteilung. *Die neuen Grundsätze für amtliche Tintenprüfung.* (10. vgl. Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde-West **27**. 48; C. **1909**. I. 2027.) Nach kurzen geschichtlichen Bemerkungen über Tinten, insbesondere die Eisengallustinten, bespricht Vf. die Grundsätze für die amtliche Tintenprüfung, gibt die neuen Grundsätze im Auszuge wieder und knüpft einige erläuternde Bemerkungen an. Den Schluß bildet eine kurze Wiedergabe der Prüfungsverff. (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. **37**. 265 u. 492; C. **1913**. I. 1370 u. 2006 und nachf. Ref.). (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 370—78. Abt. 5. [allgem. Chemie].) RÜHLE.

Richard Kempf, *Untersuchungen über Eisengallustinten.* 12. Mitteilung. *Selbsttätige Vorrichtung zum Ausziehen von Eisengallustinten mit Essigester* (vgl. vorst. Ref.). Bei der Best. der Gerb- u. Gallussäure in Tinte durch Ausschütteln mit Essigester machte sich eine Vereinfachung des umständlichen u. zeitraubenden Ausschüttelns notwendig, auch weil der Essigester bei allzu langer Berührung mit der stark angesäuerten Tinte, zumal bei höherer Zimmertemp. im Sommer, hydrolytisch gespalten wird; diese Spaltung konnte so weit gehen, daß eine Vermischung der Schichten eintrat, da sich A. sowohl in W. wie in Essigester in allen Verhältnissen löst. Es wurde deshalb ein App. konstruiert, der selbsttätig schnell u bei niedriger Temp. arbeitet. Er besteht im wesentlichen aus einem langgestreckten, mit Kühlmantel umgebenen Glasgefäß, in dem ein spiralförmig gewundenes Trichterrohr lose steht; dieses ist am unteren Ende brausenförmig gestaltet und läßt von da den Essigester in feinen Bläschen durch die Tinte aufsteigen, wobei die Bläschen infolge der Schlangenwindungen des Trichters durch den ganzen Querschnitt der Fl. verteilt werden. Der Essigester sammelt sich oberhalb der Tinte u. fließt selbsttätig in das Kochkölbchen zurück, von wo er in den Kühler und von da in das obere trichterförmig erweiterte Ende des Trichterrohres gelangt. Die einzelnen Teile des App. sind durch Glasschliffe miteinander verbunden. Eine Extraktion währt $^1/_2$—1 Stde. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 451 bis 455. Abt. 5. [allgem. Chemie].) RÜHLE.

Fr. Koerner, *Erkennungsmerkmale und Eigenschaften von acht überseeischen für Seile und Taue verwendeten Fasern.* Manilahanf wird gelegentlich mit minderwertigen Fasern vermischt; es entstand daher die Notwendigkeit, da die vorliegende Literatur dafür nicht ausreicht, nach Erkennungsmerkmalen solcher Fasern zu suchen. Durch Beschaffung nach Art und Herkunft genau bekannten Materials (35 Proben Bastfasern dikotyler und 143 Proben Fasern monokotyler Pflanzen) sollte diesem Mangel abgeholfen werden. Zur Bearbeitung gelangten zunächst 3 Proben Hibiscus cannabinus, je eine Probe Hibiscus sabdariffa, Hibiscus tiliaceus, Kotopatamhanf und 2 Proben Corchorus capsularis. Die Unterss. erstreckten sich auf die Feststellung des morphologischen Aufbaus, sowie der mikroskopischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Fasern. Die Ergebnisse werden angegeben. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 405—36. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

W. Herzberg, *Neues auf dem Gebiete der Papierprüfung im Jahre 1912.* (Vgl. Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **1911**. Ergänzungsheft II. 29 und **1912**. 173; C. **1912**. II. 289.) Eingehender zusammenfassender Bericht über neue Apparate und Verff., über angewandte Papierprüfung u. sonstige Neuheiten u. Neuerungen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 379—405. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen.].) RÜHLE.

Technische Chemie.

J. Tillmans und O. Heublein, *Versuche zur Theorie der Entmanganung von Grundwasser.* Es sind neuerdings Entmanganungsverfahren bekannt geworden, bei denen der Braunstein eine erhebliche Rolle spielt; über die Umsetzungen, die dabei stattfinden, und über die Frage, worauf die eigenartige Wrkg. des Braunsteins beruht, ist bisher so gut wie nichts bekannt. Vff. berichten über Verss., durch die sie beabsichtigten, den Chemismus der Entfernung des Mn mittels Braunstein oder braunsteinhaltigen Stoffen aufzuklären. Die Verss. u. die Betrachtungen, die sich daran knüpfen, können im einzelnen hier nicht wiedergegeben werden. Das Ergebnis ihrer Arbeit fassen die Vff. wie folgt zusammen: Die Entfernung von MnO-Salzen aus dem Trinkwasser durch Filtration über braunsteinhaltiges Material erfolgt derart, daß der Braunstein mit Hilfe eines halbaufspaltbaren Sauerstoffatoms unter B. von Manganomanganiten das MnO addiert, nach folgender Gleichung:

$$Mn\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + MnO\cdot SO_3 = Mn\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}Mn + SO_3.$$

Dabei wird die vorher an das MnO gebundene S. in Freiheit gesetzt. Diese freiwerdende S. wird in der Praxis wohl stets CO_2 sein, da selbst dann, wenn das Mn als Sulfat vorliegen sollte, wohl in allen natürlichen Wässern so viel Dicarbonate vorhanden sind, um die entstehende freie H_2SO_4 unter Entbindung der entsprechenden Menge freier CO_2 abzubinden.

Es erscheint den Vff. wahrscheinlich, daß auch die gewöhnliche Art der Entmanganung von Trinkwasser durch Belüften des W. und Filtration durch Sand in einer allmählichen B. braunsteinhaltiger Oxyde besteht, die oxydierend wirken und sich durch den O der Luft, unter Umständen auch unter Mitwirkung von Kleinlebewesen, immer wieder regenerien. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 253—64. Frankfurt a/M. Chem. hyg. Abt. [Abt.-Vorsteher: TILLMANS] des städt. Hyg. Inst. [Direktor: NEISSER].) RÜHLE.

A. Goldberg, *Die Kieselsäure im natürlichen Wasser, in alkalisch ausgereinigten Kesselspeisewässern und im konzentrierten Kesselwasser.* I. Natürliche Wässer. SiO_2 ist in allen mit dem Erdboden eine Zeitlang in Berührung gewesenen natürlichen Wässern enthalten. 22 Wässer aus verschiedenen Teilen Sachsens, die entweder bei der Einlieferung klar waren oder vor der Unters. filtriert wurden, enthielten (g in 1000 ccm):

Trockenrückstand	0,0543— 1,2299
Glührückstand.	0,0359— 1,0463
SiO_2	0,0061— 0,0358
SiO_2 in % des Glührückstands . . .	1,0 —28,5.

Die angegebene SiO_2 ist somit ausschließlich gelöste SiO_2. — II. Ausgereinigte Wässer. Die angestellten Verss., derentwegen auf das Original ver-

wiesen werden muß, ergaben, daß weiche, aber verhältnismäßig SiO_2-reiche Wässer bei der alkalischen Ausreinigung selbst unter Erwärmen kaum merkliche Mengen SiO_2, härtere Wässer nur einen kleineren Teil der gelösten SiO_2 verlieren. Der Grund dürfte vielleicht darin zu suchen sein, daß die SiO_2 — wenigstens teilweise — auch noch nach Zugabe der Ausreinigungszusätze und bei Kochtemp. kolloidal bleibt. — III. Konzentrierte Kesselwässer. Hier haben die Verss. gezeigt, daß im Kessel unter Druck, gleichgültig ob man bei neutraler oder schwach alkal. Rk. arbeitet, die gel. SiO_2 bis auf einen geringen Rest zur Ausscheidung gelangt; diese Abscheidung dürfte zumeist in Form von Silicat erfolgen. Wahrscheinlich spielt die gelöste SiO_2 neben anderen auch eine gewisse Rolle, bei dem manchmal eintretenden Sauerwerden von Kesselwässern unter Druck. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. KÖNIG-Festschrift 265—73. 15/1. Chemnitz. Chem. Lab. d. Kgl. Gewerbeakad.) RÜHLE.

A. Vosmaer, *Verwendungen von Ozon.* Eine eingehende Besprechung der Verwendungen von Ozon in den verschiedensten Industrien, z. B. zur Reinigung von Trinkwasser, als Bleichmittel, als Konservierungsmittel etc. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 229—32. März 1914. [10/12.* 1913.] Brooklyn, N. Y. 341 St. JOHNS Place.) GRIMME.

J. I. Hardy, *Eine praktische Methode zum Schneiden von Glas.* Die Methode des Vfs. zum Absprengen von Gläsern jeder Form benutzt als Sprengmittel einen elektrisch zum Glühen gebrachten Nickelchromdraht, der um den eingeritzten Glasteil geschlungen wird. Der Draht steht mit einem Widerstand in Verb., der beim Schließen des Stromkreises ein sofortiges Aufglühen des Schneidedrahtes gewährleistet. Alles Nähere zeigt die Abbildung, die im Original einzusehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 238. März 1914. [8/12. 1913.] Knoxville. Agric. Experim. Station der Tennessee-Univ.) GRIMME.

P. Rohland, *Die Widerstandsfähigkeit des Steinzeugs gegen Säuren und Laugen.* Der Vf. empfiehlt zur Auskleidung von Abwässerabsitzbecken die von der Firma Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie hergestellten Bi-Platten und macht auf den Unterschied zwischen „Steinzeug" u. „Tongut" aufmerksam. (Chem.-Ztg. **38**. 330. 10/3. Stuttgart.) JUNG.

E. E. Ware und **S. M. Schott**, *Farbanstriche als Schutzdecke für Beton.* Als Hauptzerstörungsfaktor für Beton kommt vor allem W. in Betracht, so daß für W. undurchlässige Überzüge sicher als Schutzmittel in Betracht kommen. Die hier in Betracht kommenden Farbanstriche unterliegen jedoch auf die Dauer einem Angriff durch die Betonmasse, indem der CaO-Gehalt des letzteren zusammen mit W. verseifend auf das Linoxin des Anstriches wirkt. Diese Zers. wird vor allem bei stark kalkhaltigen Materialien sich bemerkbar machen, weniger bei reinem Zementsandbeton. Im großen ganzen muß man an Farbanstriche, die zum Schutze von Beton dienen sollen, dieselben Ansprüche stellen, als an solche, die zum Schutze von Holz dienen, also Elastizität u. Haltbarkeit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 184—89. März 1914. [9/12. 1913.] Ann Arbor. Michigan-Univ.) GRIMME.

W. Windisch, *Beiträge zur Brauwasserfrage.* (Vgl. S. 1312.) Die *Elementaranalyse des Wassers* läßt sich mit großer Genauigkeit u. in kurzer Zeit ausschließlich auf titrimetrischem Wege durchführen. Die Methoden der mit **C. ten Doornkaat Koolman** ausgearbeiteten Analysenvorschrift sind im wesentlichen TREADWELL entnommen. Die freie CO_2 wird durch Zugabe eines $Ba(OH)_2$-Überschusses und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-n. HCl bestimmt. Die gebundene CO_2 wird mit HCl

gegen Methylorange titriert. Wird die Gesamt-CO_2 gewichtsanalytisch bestimmt, so kann man die einzelnen Anteile berechnen, Gesamt-CO_2 (gebundene $CO_2 \times 2$) = freie CO_2; halb gebundene CO_2 = (bei Anwesenheit von freier CO_2) der ganz gebundenen. Cl wird nach Neutralisation mit H_2SO_4 titriert. H_2SO_4: Die Fl. wird mit $BaCrO_4$ im Überschuß gekocht, mit NH_3 versetzt und filtriert; das Filtrat wird nach Zugabe von KJ und konz. HCl mit $Na_2S_2O_3$ titriert. HNO_3 wird entweder durch direkte Titration mit Indigolsg. oder nach der KJELDAHLschen Methode bestimmt. Ca: Das Oxalat wird in HCl gel. und der Überschuß zurücktitriert. Im Filtrat vom Ca-Nd. wird Mg als $Mg(NH_4)$-Carbonat gefällt, der Nd. in HCl gel. u. wie bei Ca titriert. (Wchschr. f. Brauerei **31**. 113—15. 21/3.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld und S. Sokolowski, *Die neuen Würzen in ihrem Gehalt an Mineralbestandteilen.* Die untersuchten Würzen 1913/14 enthielten im Mittel: Asche 0,197 g, SiO_2 0,0184 g, Erdalkaliphosphorsäure 0,033 g, Alkaliphosphorsäure 0,0316 g, anorganische H_3PO_4 0,0646 g, Gesamtphosphorsäure 0,0826 g, alles in 100 g 12%ig. Würze. In dem hohen Gehalt an Gesamtphosphorsäure findet sich ein ganz besonderes Kennzeichen der diesjährigen Würzen (vgl. S. 1030 u. früher). (Wchschr. f. Brauerei **31**. 105—6. 14/3.) SCHÖNFELD.

Edwin Euston, *Die Konstitution von Bleiweiß.* Auf Grund theoretischer Erwägungen, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, kommt Vf. zu dem Schlusse, daß Bleiweiß nicht der angenommenen Formel $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ entspricht, sondern in der Hauptsache eine Mischung der 2 amorphen Verbb. $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ und $PbCO_3$ darstellt, welche oftmals auch noch krystallinisches $PbCO_3$ u. $Pb(OH)_2$ enthält. (Journ. of Ind. and Engin Chem. **6**. 202—3. März 1914. [1/12. 1913.] St. Louis. EUSTON Bleiweiß-Co.) GRIMME.

L. V. Redman, A. J. Weith und F. P. Brock, *Synthetische Harze.* Widerlegung der Einwände BAKELANDs (vgl. S. 1126). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 263—65. März. [16/2.] Chicago. 636—78. West 22. St. Amberoid Chem. Prod. Co.) GRIMME.

Victor Lefebure, *Absorption von Gasen durch Celluloid.* Die Beobachtung, daß *Celluloid* erhebliche Mengen Gas aufzunehmen vermag, veranlaßte eine Reihe vorbereitender Verss. mit *Kohlendioxyd.* Es ergab sich, daß gefilmtes Celluloid fast halb soviel CO_2 aufnimmt wie eine gleiche Menge Holzkohle; beim Fällen aus Aceton durch W. geht diese Fähigkeit stark zurück. Die Erscheinung ist eine Vereinigung von Adsorption u. Lsg. Wäre der Vorgang ein reiner Lösungsprozeß, so müßte ein einfacher Zusammenhang zwischen Anfangsgeschwindigkeit u. Oberfläche bestehen; tatsächlich wächst aber jene viel schneller als diese. Mit wachsender Temp. erfolgt eine kleine Änderung der Geschwindigkeit, aber eine deutliche Abnahme der aufgenommenen Gasmenge. Für 0 und 18° liegen Kurven, welche die Beziehung zwischen den Konzentrationen in der festen und der Gasphase wiedergeben, zwischen der wahren Adsorptionskurve u. der geradlinigen Lösungskurve, und zwar näher an der letzteren. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 328—37. Febr. London W. C. Gower St. Univ. College.) FRANZ.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 272529 vom 9/1. 1913. [3/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylcarbaminsäureestern.* Es wurde gefunden, daß die Arylcarbamin-

säureester der Alkamine stark anästhesierende Eigenschaften besitzen und deshalb therapeutisch wertvolle Verbb. sind. Man kann sie aus Alkaminen durch Umsetzung mit Arylcarbaminsäurederivaten darstellen. Beispielsweise kann man Arylisocyanat auf Alkamine einwirken lassen, oder man erhitzt das Alkamin mit den Arylcarbaminsäureestern von aliphatischen Alkoholen oder von Phenolen, wobei Ätzalkali, Natriumalkoholat oder Phenolat als Kondensationsmittel dienen kann. Auch durch Umsetzung aliphatischer Amine mit Arylcarbaminsäurehalogenalkylestern gelangt man zu den gewünschten Arylcarbaminsäurealkaminestern. — Mit einem Äquivalent S. bilden diese Ester leicht wasserlösliche Salze von neutraler Rk. — Der aus *Diäthylaminoäthanol* u. *Phenylisocyanat* dargestellte *Diäthylaminoäthanolphenylcarbaminsäureester* bildet ein farbloses Öl von stark alkal. Rk., in W. wl., in den üblichen organischen Lösungsmitteln ll.; sein Chlorhydrat bildet farblose Krystalle, die bei 143° schm.; in W. und A. ll. mit neutraler Rk., kaum l. in Ä. und Bzl. Das Pikrat und das Ferrocyanat sind in W. wl. — *p-Äthoxyphenylurethan* liefert mit *Diäthylaminoäthanol* und Natrium beim Erhitzen auf 200° *Diäthylaminoäthanol-p-äthoxyphenylcarbaminsäureester*, ein dickes, beim Stehen in der Kälte krystallinisches Öl von stark alkalischer Rk.; das Chlorhydrat bildet farblose Krystalle; F. 167°. In W. und A. ist das Salz ll., schwerer in Aceton. — *β-Chloräthylmethylphenylurethan*, $C_6H_5N(CH_3)CO \cdot OC_2H_4Cl$, dargestellt aus *β*-Chloräthylchlorameisenester und Monomethylanilin (hellgelbes, nicht krystallisierendes Öl), gibt mit Diäthylamin bei 100—120° den *Phenylmethylcarbaminsäureester* des *Diäthylaminoäthanols*, Öl, in W. wl., in organischen Lösungsmitteln ll.; Chlorhydrat farblose Krystalle, F. 136°, in W. ll., in Ä. und Bzl. kaum l. — Aus *Diphenylharnstoffchlorid* und *Diäthylaminoäthanol* entsteht bei 150° *Diäthylaminoäthanoldiphenylcarbaminsäureester*, farbloses Öl, in organischen Lösungsmitteln ll.; Chlorhydrat, farblose Krystalle, F. 180°, in W. sll. — Der *Piperidoäthanolphenylcarbaminsäureester* ist ein farbloses Öl; sein Chlorhydrat bildes farblose Krystalle, die unter Zers. bei 205—207° schm. — *Piperidoisopropanolphenylcarbaminsäureester* ist ebenfalls ein Öl; sein Chlorhydrat schm. bei 75—77°. — *Diäthylaminoisopropanolphenylcarbaminsäureester* ist flüssig; das salzsaure Salz schm. bei 143°. — Der *Phenylcarbaminsäureester* des *Diäthylaminotrimethylcarbinols* (aus Diäthylaminoaceton und Magnesiummethyljodid) krystallisiert aus verd. A. in feinen Nädelchen, F. 94°; das Chlorhydrat bildet einen dicken Sirup. — *Tetramethyldiaminopropanolphenylcarbaminsäureester* ist ein farloses, dickes Öl, in eiskaltem W. weit löslicher als in w. W.; das Dichlorhydrat schm. bei 226° unter Zers., es ist in W. ll. mit neutraler Rk. — *Phenylcarbaminsäureester* des *Diäthylaminodioxypropans*, Krystalle, F. 105—107°.

Kl. 12o. **Nr. 272562** vom 20/6. 1911. [4/4. 1914].

Alfred Meyer, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Herstellung von Terpenkohlenwasserstoffen aus Terpenhalogenhydraten.* Beim Erhitzen der Chlor-, bezw. Bromhydrate der Terpenkohlenwasserstoffe, beispielsweise von Pinen- oder Dipentenchlorhydrat mit *Kieselgur* bei geeigneter Temperatur, tritt eine lebhafte Salzsäureentwicklung ein unter B. von *Terpenkohlenwasserstoffen.* Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Camphen* aus *Pinenchlorhydrat* durch Erhitzen mit Kieselgur in Ggw. von Natriumbenzoat, cresotinsaurem Natrium, Bleiformiat, Anilin oder Benzoesäure. Die bei der Herstellung von Pinenchlorhydrat aus Terpentinöl mittels Salzsäure entstehenden chlorhaltigen, flüssigen Nebenprod. liefert beim Erhitzen mit Kieselgur KW-stoffe vom Kp. 155—185°. — Beim Erhitzen von *Dipentendichlorhydrat* mit Calciumhydroxyd u. Kieselgur auf 195° entsteht *Dipenten.*

Kl. 12o. **Nr. 272572** vom 12/12. 1911. [4/4. 1914].

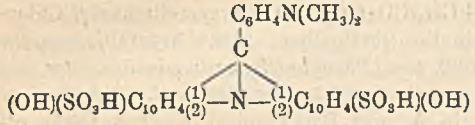
(Zus.-Pat. zu Nr. 272562; s. vorst. Ref.)

Alfred Meyer, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Herstellung von Terpenkohlen-*

wasserstoffen aus Terpenhalogenhydraten. Es wurde gefunden, daß auch andere katalytisch wirkende, im übrigen indifferente Substanzen die gleiche Wirkung wie Kieselgur, teilweise sogar mit besserem Erfolg, ergeben. Die Ausbeute wechselt mit der Art des verwendeten Katalysators; Blut- und Tierkohle liefern die besten Resultate. So erhält man beispielsweise beim Erhitzen von *Pinenchlorhydrat* mit künstlicher *Kohle*, z. B. Tierkohle, *Camphen* in 85%iger Ausbeute. Andere Katalysatoren, wie Quarzsand, Kaolin, Korkmehl, Glaspulver, ergeben weniger gute Resultate. Verdünnt man das Reaktionsgemisch oder sorgt dafür, daß die entstehende Salzsäure in statu nascendi gebunden wird, was mit verschiedenartigen Zusätzen, wie Amine, Phenolate, Salze der organischen Säuren, Oxyde, Hydroxyde, Metalle u. a. m., geschehen kann, so erhält man bessere Ausbeuten.

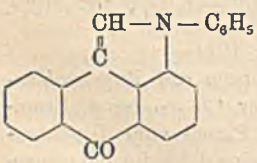
Kl. 12p. Nr. 272612 vom 6/12. 1912. [4/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Acridinderivaten aus Aminooxynaphthalinsulfosäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man tertiäre aromatische Amine u. Formaldehyd in Ggw. verd. Mineralsäuren auf 1-Aminooxynaphthalinsulfosäuren mit unbesetzter 2-Stellung oder auf 2-Aminooxynaphthalinsulfosäuren mit unbesetzter 1-Stellung in der Wärme einwirken läßt. *p-Dimethylamino-ms-phenyl-5,5'-dioxy-β-naphthacridin-7,7'-disulfosäure* (Formel nebenstehend), aus 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, Dimethylanilin, Salzsäure und Formaldehyd in Wasser beim Erhitzen auf 70—100°, orangerotes Krystallpulver, fast unl. in W. u. organ. Fll., l. in Ätzalkalien, Alkalicarbonaten, -acetaten und -sulfiten mit gelber Farbe. Die gelbe Lsg. in H_2SO_4 zeigt grüngelbe, in 20%ig. Oleum blaue Fluorescenz. Ähnliche Eigenschaften besitzen die Naphthacridine aus 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure und Diäthylanilin und 1-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und Dimethylanilin. Die neuen Verbb. dienen zur Herst. von Farbstoffen.



Kl. 12p. Nr. 272613 vom 14/12. 1912. [4/4. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 270790; C. **1914.** I. 1041.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Wenn man die Kondensation von α-Halogenanthrachinonen mit Arylglycinen bei erhöhtem Druck und höherer Temp. vornimmt, entstehen aus den zunächst gebildeten α-Anthrachinonylarylglycinen unter Abspaltung von Kohlensäure und W. neue Kondensationsprodukte. Das Produkt (Formel nebenstehend) aus 1-Chloranthrachinon, Phenylglycinkalium, Kupferchlorür, Natriumacetat in Amylalkohol beim Erhitzen im Autoklaven auf 160—170°, ist ein gelb gefärbter Körper, F. 202—204° (unscharf), wl. in A., l. in Chlf. mit gelbgrüner Fluorescenz.



Kl. 12q. Nr. 272690 vom 14/12. 1912. [7/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dioxybenzolarsinsäure*, darin bestehend, daß man Resorcin mit Arsensäure erhitzt. Die *Resorcinarsinsäure* (*Dioxybenzolarsinsäure*) krystallisiert aus wenig W. in farblosen Prismen, F. 191° (Zers.), ll. in W., A., sl. in Eg., Aceton, unl. in Ä. Das Mononatriumsalz ist in A. wl.

Schluß der Redaktion: den 6. April 1914.