

Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 5.

5. August.

Apparate.

R. C. Parsons, *Apparat zum selbsttätigen Abmessen und Zumischen von Chemikalien*. Beim Filtrieren von W. durch Sandfilter hat es sich in manchen Fällen als erforderlich herausgestellt, zur Ermöglichung des Klärens des W. vor der Filtration Chemikalien zuzusetzen, deren Menge in einem bestimmten Verhältnisse zu dem zu klärenden W. stehen muß. Da die Menge dieses W. sehr erheblich schwanken kann, wechseln entsprechend auch die Mengen der zu verwendenden Chemikalien. Vf. erörtert die Verf., die jeweils erforderlichen Mengen davon dem W. zuzufügen. Er erörtert an Hand von Abbildungen zunächst das *Tiltometer* (vgl. Society of Dyers and Colourists 1912. März) und daran anschließend einen „Chemikalieninjektor für Hochdruck“, der bei zahlreichen Prüfungen stets zufriedenstellend gearbeitet hat. Die Einrichtung und Wirksamkeit dieses App. wird an Hand mehrerer Abbildungen u. graphischer Darstst. eingehend besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 515—21. 30/5. [4/5.*]) RÜHLE.

Gregory Paul Baxter und Fred Leslie Grover, *Der Widerstand von Platintiegeln gegen heiße Salpetersäure*. Heiße Salpetersäure greift Platin nur an, wenn dasselbe Verunreinigungen enthält, oder aber wenn HCl zugegen ist. Meist enthalten neue Platintiegel oberflächliche Verunreinigungen (Eisen), die bei Verwendung zur Reinigung von HNO_3 zu Ungenauigkeiten Anlaß geben. Bei alten Platintiegeln konnten Vf. kein Angreifen durch HNO_3 bemerken. Quarzgefäße eignen sich ebenfalls gut zur Reinigung von HNO_3 , da dieselben nicht durch die S. angegriffen werden (vgl. JANNEK und MEYER, Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 51; C. 1913. II. 1022). (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1089—91. Juni. [31/3.] Cambridge, Mass. T. JEFFERSON COOLIDGE JR. Memorial Lab. of HARVARD College.) STEINHORST.

O. L. Barnebey, *Eine silberplattierte Kupfergazelektrode für Zinkbestimmungen* wird als Ersatz für Platin vorgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1144. Juni. Madison. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

E. H. Kraus und L. J. Youngs, *Ein neuer Erhitzungsapparat zur Bestimmung der Änderungen des optischen Achsenwinkels bei höheren Temperaturen*. Da der früher (N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 123; C. 1912. II. 1234) verwendete Erhitzungskasten eines FUESZschen Achsenwinkelapp. als Ölbad nicht dicht zu bekommen war, wurde ein neuer Erhitzungsapp. konstruiert, bei dem ein aus planparallelen Wänden bestehendes, aber feuerfest zementiertes Glasgefäß die Fl. enthält, u. die Erwärmung mittels einer Erhitzungsspirale stattfindet. Dieser App. wird von R. FUESZ, Berlin-Steglitz, in den Handel gebracht. — Behufs seiner Prüfung wurden mit diesem App. und unter Anwendung eines FUESZschen Monochromators die Temp. bestimmt, bei welchen der Gips *Einachsigkeit für verschiedene Wellenlängen* zeigt. Die Temperaturwerte für Strahlen in der Nähe von Na-Licht ($589 \mu\mu$) stimmen gut mit den früheren überein, sind aber ca. $0,5^\circ$ niedriger ($89,1-89,15$ gegenüber

89,67). Am höchsten, nämlich $89,4^\circ$, ist die Einachsigkeitstemp. für Wellenlängen von ca. $560 \mu\mu$. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 356—59. 15/6. Univ. of Michigan.)
ETZOLD.

Frederic William Rixon, *Ein im Gebrauch bewährter Schwefelwasserstoff-entwicklungsapparat*. Den in sechsmonatlichem Gebrauch gut bewährten, einfach und leicht zusammenstellbaren, auch auf automatischen Gang einzurichtenden App. zeigt Fig. 3. Luftdruck wird erhalten durch Filtrierpumpe 1, welche als Gebläse wirkt; zu starker Druck wird durch das Sicherheitsrohr 2 beseitigt; die Höhe des Wasserstandes darin reguliert den Gasdruck. Der Luftdruck treibt die S. durch das weite Rohr 4 zum Sulfid 6 über die Glasstücke 5. Das Gas wird in 7 gewaschen und gelangt dann entweder zum Ableitungshahn 9 oder in die Vorratsflasche über 8, wo Lsg. entnommen werden kann. Die Erneuerung der S. geschieht mittels Trichter 3 und Hahn 4. (Chem. News 109. 253. 29/5. [30/4.] Univ. Bristol.)
BLOCH.

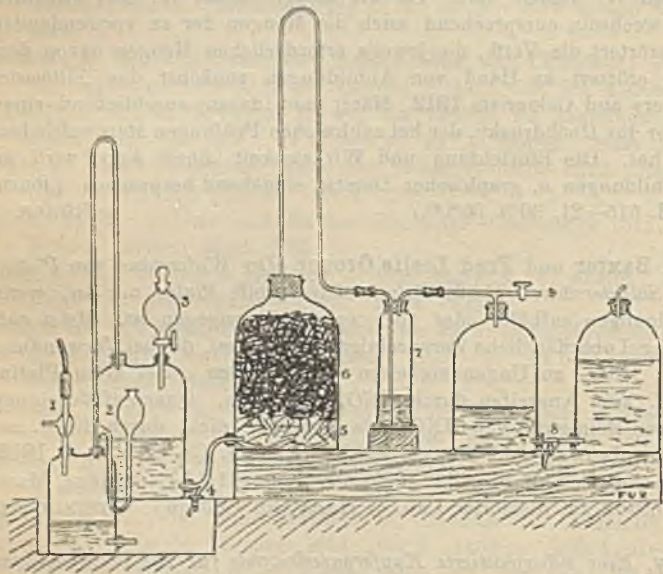


Fig. 3.



Fig. 4.

E. Manguin, *Absorptionsapparat für die Gasanalyse*. Der neue App. (Fig. 4) arbeitet selbsttätig und besitzt den Vorzug, den Eintritt des Reagenses in den Meßraum des App. zu verhindern. Wenn das abgemessene Gas in den App. eintritt, sind die Ventile 1 und 2 geschlossen; das Gas ist gezwungen, in sehr feinen Blasen die Reagensschicht zu passieren und mit den mit dem Reagens benetzten Glasscherben (in der Figur nicht angegeben) in Berührung zu bleiben, bis das gesamte Gas sich im App. befindet. Man öffnet durch Saugen das Ventil 2; das Gas tritt in den Meßraum über. Schließlich hebt das Reagens das Ventil 1, welches die Verbindung zwischen dem Rezipienten und Meßraum absperrt. — Diese App. sollen die Orsatwaschapp. ersetzen. Zu beziehen sind sie von GOULON, Lyon, 29 rue de Marseille. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 219—20. 15/6.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Gurwitsch, *Über die physiko-chemische Attraktionskraft.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 401—11. — C. 1914. I. 2131.)
FISCHER.

E. Orlow, *Zur Kinetik chemischer Reaktionen. IX.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 706; C. 1913. II. 1010 und früher.) In der vorliegenden Abhandlung behandelt der Vf. die Kinetik folgender Rkk.: 1. *Oxydation der unterphosphorigen* H_3PO_2 , u. *phosphorigen SS.* durch Jod in saurer Lsg.; 2. *Reduktion der schwefligen S.* durch H_3PO_2 , u. 3. die Reduktion von *Safranin* u. *Indigotindisulfosäure* durch ein Gemisch von H_3PO_2 und H_2SO_3 . Der Verlauf der Oxydationsreaktion der H_3PO_2 durch J ist verschieden, je nachdem ob die Menge J ungenügend für die Oxydation bis zur H_3PO_4 , oder aber im Überschuß vorhanden ist.

Im ersteren Falle verläuft die Rk. nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B+x)$, wobei mit steigender Jodkonz. die B -Werte steigen und diejenigen von k fallen. Bei einem Überschuß von Jod verläuft die Rk. in den ersten 300 Min. nach:

$$k' = \frac{1}{t} \lg \frac{A}{A-x},$$

später beginnen die k -Werte zu fallen, weswegen die Berechnung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-mk)$$

angewandt wurde. Es wird eine Erklärung für den verschiedenen Verlauf der Rkk. gegeben. Die phosphorige S. wird selbst bei einem Überschuß von Jod nur langsam oxydiert, wobei die Rk. nicht bis zur vollständigen Oxydation verläuft. Bei der Berechnung des Verlaufes nach $\frac{dx}{dt} = k(A-x)$ sinkt die Konstante, da die Hauptreaktion durch eine Nebenreaktion verlangsamt wird. Gute Konstanten werden bei der Berechnung nach $\frac{dx}{dt} = k(A-kx) - k_1x$ erhalten. Um dieses Verhalten zu erklären, wird angenommen, daß die phosphorige S. folgende Konstitution besitzen kann:

HP $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ und: P $\begin{matrix} \text{III} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$. Nur die Moleküle mit dreiwertigem P addieren das Jod und werden zu Phosphorsäure oxydiert, die S. mit dreiwertigem P ist labil und ist bestrebt, in diejenige mit fünfwertigem P überzugehen, welche nur sehr schwer oxydierbar ist. Der Vf. kommt zu der Schlußfolgerung, daß, wenn auch die Rk. zwischen J und H_3PO_2 eine nicht umkehrbare Rk. darstellt, dieselbe jedoch unvollständig verläuft, infolge der Verschiebung des Gleichgewichtes

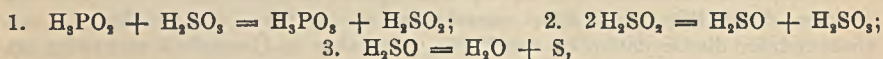
P $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ \rightleftharpoons H · P $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ in der Lsg. nach der Richtung der S. mit fünfwertigem P.

Bei der Unters. der *Reduktion der schwefligen S. durch H_3PO_2* hat es sich ergeben, daß 1. die Rk. langsam verläuft; 2. die Reduktion erfolgt unter B. von Zwischenformen, von denen die *hydroschweflige S.* H_2SO_3 , besonders zu beachten ist; 3. wird zu einer Mischung von H_3PO_2 und H_2SO_3 bei Ggw. von H_2SO_4 eine wss. Lsg. von *Safranin* oder *Indigotindisulfosäure* zugegeben, so erfolgt eine Entfärbung, verursacht durch das Auftreten von H_2SO_3 ; 4. der Schwefel wird erst ver-

spätet ausgeschieden, wenn in der Lsg. eine gewisse Menge H_2SO_4 auftritt, welche in saurer Lsg. nach der Rk.: $2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{SO} + \text{H}_2\text{SO}_3$ zerfällt, und das hypothetische H_2SO momentan in $\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ sich zersetzt. Der Reaktionsverlauf der Reduktion von H_2SO_3 durch H_3PO_3 geschieht vom Moment des Auftretens einer

Trübung des S. nach der Gleichung: $Ak = \frac{x}{t(A-x)}$. Bis zum Auftreten der Trübung ist die Reduktionsgeschwindigkeit der H_2SO_3 eine größere, infolge der B.

eines Anlagerungsprod. $\text{H}_2\text{P} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{SO}_3-\text{OH} \end{cases}$, welches im späteren Verlauf in die Komponenten zerfällt. Die Reduktion der schwefligen S. durch H_3PO_3 erfolgt in drei Stadien:



von welchen nur die erste Rk. langsam, d. h. meßbar verläuft. — Die Reduktion von Safranin und Indigotindisulfosäure durch ein Gemisch von H_3PO_3 und H_2SO_3

erfolgt nach: $\frac{dx}{dt} = k(A+x)(B+x)$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 535—59. 23/5. [27/1.] Charkow. Technolog. Inst.)

FISCHER.

E. Spitalsky, *Über die Bedingungen der Bildung und Koexistenz im Gleichgewicht mit der Lösung der basischen, sauren und komplexen Salze*. Von LACH MILLER und F. KENRIK (Journ. of Physical Chem. 7. 259; C. 1903. II. 177) sind auf Grund der Phasenregel die Bedingungen abgeleitet worden, unter welchen basische u. saure Salze im Gleichgewicht mit der Lsg. sich befinden können. Für ein jedes Salz existieren zwei Grenzkonzentrationen der S., zwischen welchen das Salz sich im Gleichgewicht mit der gesättigten Lsg. befinden kann. A. COX (Ztschr. f. anorg. Ch. 50. 226; C. 1906. II. 1169) prüfte obige Ableitungen von LACH MILLER und KENRIK, und bestimmte für eine Reihe von Salzen die sogen. Säureminimalkonzentration. Der Vf. zeigt, daß die genannte Säurekonzentration nur als praktischer Hinweis auf die Möglichkeit der B. dieses oder jenen Salzes dienen kann u. durchaus nicht als Ausdruck für die wirkliche hydrolytische Tendenz der untersuchten Salze anzusehen ist. Vielmehr kann man ableiten, daß in einer gegebenen Lsg., welche mit zwei ineinander übergehenden, hydrolytisch gespaltenen Salzen gesättigt ist, die Konzentration der nichtdissoziierten Molekeln der salzbildenden S. stets konstant und nur von der Temp. abhängig ist. Für eine zweibasische S. H_2Ac mit den Gleichgewichtskonstanten:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HAc}']}{[\text{H}_2\text{Ac}]} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Ac}''']}{[\text{H}_2\text{Ac}]} = K_2$$

entsprechen einer bestimmten Konzentration der undissoziierten Molekeln $[\text{H}_2\text{Ac}]$ bestimmte Werte der Prodd. $[\text{H}^+][\text{HAc}] = K_1 [\text{H}_2\text{Ac}] = B_1$, u. $[\text{H}^+]^2[\text{Ac}'''] = K_2 [\text{H}_2\text{Ac}] = B_2$. Dort, wo bei Ggw. zweier fester Pasen der Wert $[\text{H}_2\text{Ac}]$ konstant bleibt, müssen auch die Werte der angeführten Prodd. konstant sein. Diese für hydrolysierbare Verbb. charakteristischen Prodd. nennt Vf. „Beständigkeitsprodukte“ u. nimmt an, „daß die Existenzbedingungen eines Salzes charakterisiert sind durch zwei Beständigkeitsprodd.“ Im Falle, daß nur ein festes Salz als Bodenkörper mit der Lsg. in Berührung ist, ist das System bei konstanter Temp. monovariant, und die Beständigkeitsprodd. werden stark mit der Konzentration veränderlich sein; treten zwei Salze als Bodenkörper auf, so werden diese Prodd. konstant sein. Vf. zeigt an dem Beispiel des Ag_2CrO_4 , wie sich die Beständigkeitsprodukte $[\text{H}^+]$.

$[HCrO_4] = B_1$ und $[H^+][Cr_2O_7^{2-}] = B_2$, mit steigender H^+ -Konzentration ändern. Ag_2CrO_4 kann nicht im Gleichgewicht sein mit einer Lsg., deren Beständigkeitsprod. $[H^+][Cr_2O_7^{2-}]$ größer als $56 \cdot 10^{-7}$ ist; Lsgg. mit kleinerem Prod. als $56 \cdot 10^{-7}$ werden ebenso zersetzend auf das Salz $Ag_2Cr_2O_7$ wirken. Das bezüglich der Existenz von neutralen und sauren Salzen Gesagte gilt ebenso für basische Salze, welche für ihre Existenz einen Überschuß von Hydroxylionen erfordern. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 566—76. 23/5. [26/3.] Moskau. Univ. Anorg. u. phys.-chem. Lab.)

FISCHER.

W. Alfmow und B. Weinberg, *Zur Kenntnis der Stoffe mit großen Werten der inneren Reibung*. 11. *Zur Methodik der Bestimmung der Bewegung fester Körper in viscosen Flüssigkeiten*. (10. vgl. DUDETZKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 519; C. 1914. I. 2213.) Die Vf. berichten über die Verss. zur Herst. von homogenen Fll., deren innere Reibung zwischen 10^8 (Ricinusöl) und 10^9 (Pech) nach Wunsch schwanken kann, und welche billig genug sind, um mit größeren Mengen arbeiten zu können. Besonders geeignet erwiesen sich Lsgg. von *Dammarharz in Terpentinöl*. Es wird eine Vorrichtung beschrieben, welche gestattet, die Lsg. im Großen herzustellen u. aufzubewahren. Um die geschlossenen Bahnen der Flüssigkeitsteilchen zu bestimmen, wenn durch die Fl. ein fester Körper sich bewegt, benutzen die Vf. als Indicatoren kleine, feste Kugeln (Glas). Ferner wird berichtet über den Einfluß des Durchmessers eines Rohres auf die Fallgeschwindigkeit eines festen Körpers in einer viscosen Fl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 46. 66—74. Mai 1914. [22/9. 1913.] Tomsk. Phys. Lab. d. Technol. Inst.)

FISCHER.

J. Resnikow, *Zur Kenntnis der Stoffe mit großen Werten der inneren Reibung*. 12. *Der Koeffizient der inneren Reibung von Dammarharz in Terpentinöl in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Lösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Bestst. sind nach der Methode des Ausfließens aus einem Rohr ausgeführt worden. Folgende Konzentrationen von Dammarharz in Terpentinöl wurden angewandt: 30, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 Gewichtsteile auf 100 Tle. Lsg. Der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung verändert sich mit der Konzentration nach einer logarithmischen Formel, wie derjenige von GLASER (Ann. der Physik [4] 22. 694; C. 1907. I. 1563) bestimmte. Die Resultate der Messungen müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 46. 75—80. Mai. Tomsk. Phys. Lab. d. Technol. Inst.)

FISCHER.

W. Herz, *Regelmäßigkeiten der Binnendrucke von Flüssigkeiten*. Man kann den Binnendruck einer Fl. angenähert aus den Quotienten von Verdampfungswärme und spez. Volumen (beim Kp.) berechnen. Der Vf. hat diese Rechnung für eine große Zahl von organischen und anorganischen Fll. durchgeführt und folgende Regelmäßigkeiten gefunden: 1. In homologen Reihen sinken die Binnendrucke mit wachsender Anzahl von Kohlenstoffatomen, eine Ausnahme bildet nur die Essigsäure. 2. Isomere aromatische Fll. haben nur wenig verschiedene Binnendrucke; bei aliphatischen Isomeren hat die normale Verb. den höheren Binnendruck. 3. Der Eintritt von Cl-Atomen setzt den Binnendruck herab. 4. Analoge Verbb. verschiedener Halogene haben den gleichen Binnendruck. 5. Die Binnendrucke anorganischer Fll. ordnen sich nach dem *periodischen System*. Den allerhöchsten Binnendruck besitzt Hg, dann kommen H_2O und NH_3 . (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 332—33. 1/6. [20/4.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Felix Ehrenhaft, *Die Quanten der Elektrizität. Der Nachweis von Elektrizitätsmengen, welche das Elektron unterschreiten, sowie ein Beitrag zur Brownschen*

Bewegung in Gasen. Ausführliche Wiedergabe einer im wesentlichen schon früher (S. 2) referierten Arbeit. (Ann. der Physik [4] 44. 657—700. 19/6. [15/3.] Wien. Univ. I. Phys. Inst.) BUGGE.

W. A. Douglas Rudge, *Über die beim Aufsteigen einer Staubwolke erzeugte Elektrisierung.* Das Aufsteigen einer Staubwolke ist begleitet von einer *Elektrisierung* der Staubteilchen, von denen einige eine positive, andere eine negative Ladung annehmen. Schon unwägbare Staubmengen rufen das Auftreten einer leicht meßbaren Ladung hervor. Das Vorzeichen der Ladung, die nach dem Absetzen eines Teiles der geladenen Partikeln in der Luft zurückbleibt, richtet sich nach der Natur des verstäubten Materiales. Körper mit Säurecharakter (z. B. fein verteilte *Kieselsäure* oder *Molybdänsäure*) erteilen der Luft eine negative Ladung, während basische Substanzen oder organischer Staub (z. B. Mehl oder Kohlenstaub) sie positiv laden. Der Gesamtbetrag der Elektrisierung von Staub und Luft ist Null. Wahrscheinlich sind die beobachteten Ladungen auf die Reibung zwischen Teilchen gleichen Materiales zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 256—72. 28/5. [26/2.*]) BUGGE.

A. Doroschewski und S. Dworshantschik, *Über die Verteilung des Lösungsmittels zwischen den gelösten Stoffen.* 3. *Die elektrische Leitfähigkeit von Salzgemischen in organischen und gemischten Lösungsmitteln.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 371; C. 1914. I. 2136.) In der vorliegenden dritten Abhandlung werden die *elektrischen Leitfähigkeiten der Gemische der starken Elektrolyte KJ und NaJ* in absolut-alkoholischen, sowie in Mischungen mit W. untersucht. In wss. Lsg. folgen beide Salze den Gesetzen der Isohydrie ebenso in Lsg. von A. und Methylalkohol. In Mischungen von A. und Wasser, und zwar 17,4, 29,5 und 10% werden die Gesetze der Isohydrie gleichfalls erfüllt. Hier seien die Messungen in 10% A. gegeben:

R-10⁶

Gehalt der Salze im Liter in Mol.		Verdünnung V.	Partielle Leitfähigkeit		Berechnet	Gef.	Δ in Prozenten
KCl	NaCl		KCl	NaCl			
0,008 333	0,008 333	60,0	758,9	633,6	1392,5	1391,3	-0,09
0,125 00	0,004 166 7	60,0	1138,3	316,8	1455,2	1455,7	+0,04
0,002 083 3	0,012 500	68,57	190,8	957,2	1148,0	1146,1	-0,17
0,006 249 9	0,004 166 7	96,02	577,8	723,2	901,0	900,6	-0,04
0,004 166 7	0,006 249 9	96,02	385,5	484,4	869,9	869,8	+0,13
0,008 333	0,004 166	76,92	766,5	320,9	1087,4	1087,5	+0,13
0,004 166	0,004 166	120,0	387,0	324,4	711,4	710,4	-0,14
0,006 249 9	0,002 083 3	120,0	580,6	162,3	742,9	745,4	+0,33

Die Verdünnungsformel für KCl lautet: $\lambda = 99,87 - \frac{33,976}{\sqrt{V}}$ und für NaCl:

$\lambda = 85,32 - \frac{35,74}{\sqrt{V}}$. Auch für die Salze der alkalischen Erden in wss. A. besteht Isohydrie. Für $\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$ in 5,7% ig. A. gilt folgende Verdünnungsformel: $\lambda = 111,69 - \frac{63,315}{\sqrt{V}}$; für $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: $\lambda = 113,58 - \frac{83,062}{\sqrt{V}}$. In 9,7% ig. Alkohol für

$\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$: $\lambda = 97,56 - \frac{52,113}{\sqrt{V}}$ und für $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ist $\lambda = 100,94 - \frac{72,944}{\sqrt{V}}$. Die

Vf. gelangen zu folgender Zusammenfassung der erhaltenen Messungsergebnisse: „Die starken Elektrolyte bilden in organischen und gemischten Lösungsmitteln isohydrische Lösungen bei gleichäquivalenten Konzentrationen“. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 453—59. 23/5. [Februar.] Moskau. Zentrallab. des Finanzministeriums.) FISCHER.

S. Boguslawski, *Zur Theorie der Dielektrika. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. Pyroelektrizität.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Teil. 46. 81—95. — C. 1914. I. 1479.) FISCHER.

L. Verain, *Experimentaluntersuchungen über die Dielektrizitätskonstante der Gase.* Es werden die Kapazitäten eines zylindrischen Kondensators, der einmal leer, ein andermal mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt war, mit der Kapazität eines anderen unveränderlichen Kondensators verglichen und hieraus die DE. des Gases berechnet.

Für Luft unter 76 cm Druck ergaben sich die Werte in Tabelle I. — Für Schwefeldioxyd unter denselben Versuchsbedingungen wurden die Werte in Tabelle II. erhalten. — Für Kohlendioxyd unter verschiedenen Drucken und Temp. ergaben sich die Werte in Tabelle III.

Temp.	DE.
9°	1,000 567 ± 0,000 002
13°	560
17°	548
22°	539
29°	526
37°	516
47°	495
58°	481
70°	463

Temp.	DE.
9°	1,00 861 ± 0,000 05
12°	850
12°	851
15°	840
15,5°	840
19,5°	820
26°	784
33°	756
42°	720
58°	670
58,5°	665

Tabelle III.

Drucke in cm Hg

Temp.	76	152	228	304	380
9°	1,000 92	1,00 186	1,00 285	1,00 388	1,00 507
21°	91	181	278	377	499
30°	91	174	267	364	482
42°	86	169	258	350	462
54°	80	160	243	329	438
66°	76	150	231	317	423

Diese Zahlen stimmen mit den Ergebnissen früherer Forscher befriedigend überein. Das Gesetz von MAXWELL gilt für Luft mit genügender Genauigkeit, nicht aber für die beiden anderen Gase. Das Gesetz von CLAUSIUS-MOSSOTTI trifft wiederum für Luft u. Kohlendioxyd gut zu, nicht aber beim Schwefeldioxyd.

Es wurde dann die DE. des flüssigen und des gasförmigen Kohlendioxyds zwischen -4° und der kritischen Temp. $31,4^\circ$ bestimmt, und zwar für eine be-

stimmte Wellenlänge bei Sättigungsdruck. Im kritischen Punkte ändert sich die DE. stetig. Für $\lambda = 75$ cm ergeben sich folgende Werte:

Temp.	CO ₂ flüssig	CO ₂ gasförmig	Temp.	CO ₂ flüssig	CO ₂ gasförmig
0°	1,58	1,04	20°	1,48	1,11
10°	1,54	1,07	30°	1,32	1,20

Der Widerstand des flüssigen Kohlendioxyds wurde zu 14 100 Megohms bestimmt. (Ann. phys. [9] 1. 244—96. März. 523—90. Juni.) MEYER.

F. Haber und F. Kerschbaum, *Messung kleiner Drucke mit einem schwingenden Quarzfaden (Bestimmung der Dampfdrucke von Quecksilber und Jod)*. Auf Grund einer Bemerkung von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 107; C. 1913. I. 1756) haben die Vf. folgendes Manometer konstruiert. Ein frei hängender Quarzfaden ist an einen Glasstab angeschmolzen und in einer evakuierbaren Glas- kugel aufgehängt. Der Faden wird durch Anklöpfen erschüttert, und es wird die Zeit beobachtet, in welcher die die Amplitude des Fadens auf die Hälfte abnimmt. Eine theoretische Überlegung gibt dann für die Abhängigkeit dieser Zeit t von den Drucken p u. den Molekulargewichten M der in der Kugel befindlichen Gase die Gleichung $b = [\sum(pM^{1/2}) + a]t$. b und a sind Apparatkonstanten, und zwar ist $b = 120 D$, wenn D der Durchmesser des Fadens ist, und der Druck in mm Hg gemessen wird, der Quotient b/a ergibt sich aus der Abklingungszeit im höchsten Vakuum. Diese Formel gilt nur bei so kleinen Drucken, bei denen die freie Weglänge der Molekeln groß gegen die Dimensionen des App. ist.

Die experimentelle Bestätigung der Formel ergab sich durch Verss. mit Luft, Sauerstoff und Wasserstoff, bei denen die Drucke mit dem MC LEODSchen Manometer gemessen wurden. Dann wurde der Dampfdruck von Quecksilber bei Zimmertemp. in Gemischen mit bekannten Drucken von Luft u. Wasserstoff bestimmt, und es wurde der richtige Wert von 0,0012 mm gefunden. Schließlich wurde der Dampfdruck von reinem Jod im völligen Vakuum bestimmt und die folgende Tabelle gefunden:

$t =$	-9,7°	-20,8°	-28,9°	-32,3°	-46,3°	-48,3°
p (mm Hg) =	$9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$

Diese Werte fügen sich früheren Messungen von NAUMANN (Dissertation, Berlin 1907), die sich bis zu -40° erstrecken, gut ein. — In einem Anhang gibt A. EINSTEIN eine strenge theoretische Ableitung der benutzten Formel. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 296—305. 15/5. [26/3.] Kaiser Wilhelm Inst. f. Physik, Chemie und Elektrochemie Dablem.) SACKUR.

A. Schidlof, *Thermodynamische Betrachtungen über die photochemischen Gleichgewichte*. Vf. betrachtet die Strahlung im Gleichgewicht mit einem System PLANCKscher Resonatoren u. entwickelt hieraus den Ausdruck für die freie Energie eines solchen Systemes. Die Gleichgewichtsbedingung, die dann für ein Gemisch vollkommener Gase erhalten wird, lautet:

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1' n_1' c_2' n_2' \dots} = K \left(e^{\frac{n_1 h \nu}{2kT}} - e^{-\frac{n_1 h \nu}{2kT}} \right).$$

Die Formel hat die Form der üblichen thermodynamischen Bedingung des Dunkelgleichgewichtes, bis auf den Klammerausdruck der rechten Seite. Hier bezeichnet n eine kleine ganze Zahl, die mit der Anzahl umgesetzter Moleküle zusammenhängt, ν die Schwingungszahl, h und k die Konstanten der PLANCKschen

Strahlungsformel. Die Formel gestattet, die experimentellen Resultate von BERTHELOT u. GAUDECHON (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1597; C. 1912. II. 476) darzustellen. Für den speziellen Fall einer unimolekularen Rk.: $A B \rightleftharpoons A + B$ nimmt Vf. an, daß nur die Atome A und B im Gegensatz zum Molekül $A B$ resonanzfähig sind. Hieraus läßt sich das photochemische Gesetz von EINSTEIN herleiten, nach dem die bei der photochemischen Zers. eines Grammmoleküls $A B$ absorbierte Energie proportional der Schwingungszahl des wirksamen Lichtes ist. Vf. klassifiziert die photochemischen Rkk., je nach dem Werte von n . Für $n < 0$ hat man exothermische Rkk., die durch Verkleinerung von ν begünstigt werden; für $n > 0$, bei endothermischen Rkk. wird umgekehrt die Rk. durch Vergrößerung von ν befördert; im Fall $n = 0$ ist kein Einfluß der Wellenlänge vorhanden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 37. 493—511. 15/6.) BYK.

Jan Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung zweier Chromophore bei der Absorption ultravioletter Strahlen. Vorausberechnung der Absorptionskurven.* (IV. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3677; C. 1914. I. 129.) In der vorliegenden Arbeit, die zum Teil schon früher referiert wurde (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 567 u. 1114; C. 1914. I. 1488 u. 2086), werden die Ergebnisse der Unters. folgender Substanzen mitgeteilt: *Diacytyl, Acetonylaceton, acetylglyoxalsäures Äthyl, Essigsäure, Brenztraubensäure, brenztraubensaures Äthyl, Lävulinsäureäthylester, Mesityloxyd, Methylisobutylketon, Allylaceton, Methylheptenon, Citral, Phoron, Furfurol, Benzaldehyd, Acetophenon, Cyclohexan.* Die Resultate der Arbeit werden wie folgt zusammengefaßt: Zwei chromophore Gruppen beeinflussen sich gegenseitig in bezug auf die Absorption, indem sie eine Verlangsamung der Frequenz der entsprechenden Absorptionsbänder (hypochrome Wrkg.) und eine Steigerung der Höhe der Bänder (hyperchrome Wrkg.) hervorrufen. Sind die chromophoren Gruppen in konjugierter Stellung zueinander, so hat man eine stark hypochrome u. eine schwach hyperchrome Wrkg.; sind sie im Molekül weit voneinander entfernt, so beobachtet man eine schwach hypochrome und eine stark hyperchrome Wrkg. Will man auf Grund dieser Regeln die Absorptionskurve eines gegebenen Körpers vorausberechnen, so muß man dazu die Änderung der Frequenz und den Grad der Vergrößerung der Absorptionskonstanten, welche den Chromophoren u. deren Entfernung in der Molekel entsprechen, kennen (Beispiel im Original: Phoron). Die Absorptionskurve des Acetons, der Essigsäure etc. läßt sich durch drei Konstanten darstellen, die durch eine bestimmte Funktion verbunden sind. Man wendet entweder die KETTLER-

HELMHOLTZ-DRUESche Formel: $\varepsilon = \frac{a \lambda^3}{(x^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}$ oder die von den Vf.

vorgeschlagene Exponentialformel: $\varepsilon = \alpha \cdot \nu e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}$ an. In der ersten Formel bedeutet ε die Absorptionskonstante für die Wellenlänge λ , und a , g^2 u. λ_m sind 3 charakteristische Konstanten. Für die Carbonylgruppe ist z. B. $a = 2,57 \times 10^6$, $\lambda_m = 2721 \text{ \AA.}$ und $g^2 = 1,630 \times 10^{-6}$. In der zweiten Formel bedeutet ε die Absorptionskonstante für die Frequenz ν , u. α , β u. ν_0 sind die für das Chromophor charakteristischen Konstanten. Beispielsweise ist für die Carbonylgruppe $\alpha = 1,42 \times 10^{-2}$, $\beta = 1,525 \times 10^{-4}$ und $\nu_0 = 1109$.

In Ggw. von zwei Chromophoren im Molekül ist die charakteristische Frequenz jedes Chromophors um eine gewisse Zahl von Schwingungen verlangsamt und die Höhe der Absorptionskurve jedes Chromophors in einem gewissen Verhältnis vergrößert. Sind also in einem Molekül die Chromophore ν_1 , α_1 u. β_1 u. ν_2 , α_2 u. β_2 zusammen vorhanden, so läßt sich die Absorptionskurve durch folgende Formel darstellen: $\varepsilon = n \cdot \alpha_1 \cdot \nu \cdot e^{-\beta(\nu - \nu_1 - \Delta \nu)^2} + n \cdot \alpha_2 \cdot \nu \cdot e^{-\beta_2(\nu - \nu_2 - \Delta \nu)^2}$; hier be-

deutet n den Faktor, um welchen die Höhe der Absorptionskurve vergrößert ist (also den Faktor der Hyperchromie), und $\Delta\nu$ den Faktor der Hypsochromie (d. h. den Faktor, der angibt, um wieviel Schwingungen die Absorption nach Rot verschoben ist). Bei der konjugierten Stellung zweier Chromophore ist n klein und $\Delta\nu$ groß; sind die Chromophore weit voneinander entfernt, so ist n groß und $\Delta\nu$ klein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1690—1718. 13/6. [20/4.] Paris. Sorbonne.)

BUGGE.

P. Ehrenfest, *Bemerkung über die Wärmekapazität zweiatomiger Gase*. Von EUCKEN (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 141; C. 1912. I. 775) ist die Veränderung der Wärmekapazität des Wasserstoffs bei tiefen Temp. untersucht worden. Um eine möglichst gute Übereinstimmung der Kurve C_{2R} mit den Zahlen von EUCKENS zu erhalten, wird angenommen, daß die Konstante:

$$\sigma T = \frac{h^2}{8\pi^2 L \cdot k} = 570$$

ist, woraus L sich zu $0,69 \cdot 10^{-40}$ berechnet. In der Nähe von $T = 0$ wird die C_{2R} -Kurve wiedergegeben durch $A T^{-2} e^{-\frac{\beta}{T}}$; sie tangiert somit die horizontale Achse der unendlich hohen Ordnung ohne der Notwendigkeit, die „Nullenergie“ einzuführen. Für $T = \infty$ gelangt C_{2R} asymptotisch zum Werte Nk , welches der gleichmäßigen Verteilung der Energie entspricht, und was auch für die Wärmekapazität der PLANKSchen Resonatoren der Fall ist. Im Gegensatz zu der Wärmekapazität besitzt C_{2R} ein Maximum bei 250° (abs.) u. ein Minimum bei 550° (abs.), um dann est dem Werte Nk zuzustreben. Die höher liegenden Werte der Wärmekapazität, welche aus den Messungen zwischen 1700 und 2700° erhalten wurden, müssen erklärt werden durch Einführung neuer Freiheitsgrade wie der gegenseitigen Schwingungen der Atome u. der Rotation um eine Symmetrieachse. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Teil. 46. 51—57. Mai.)

FISCHER.

A. Eucken, *Über den Quanteneffekt bei einatomigen Gasen und Flüssigkeiten*. Der Vf. hat nach einer im Prinzip schon früher von ihm benutzten Methode (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 144; C. 1912. I. 775) die spez. Wärme von Wasserstoff u. Helium bei hohen Drucken u. bei Temp. von 18 — 45° abs. gemessen. Die Drucke waren so hoch bemessen, daß die Gase die D. der Fl. hatten u. daher auch theoretisch als Fll. behandelt werden können. Er erhielt hierbei für die Molekularwärme Werte, die bei H, je nach Temp. und Druck zwischen $2,7$ und $3,4$, bei He zwischen $3,0$ und $3,2$ lagen. Im allgemeinen nimmt die spez. Wärme mit sinkender Temp. und wachsender Dichte ab, was in vollkommener Übereinstimmung mit der Quantentheorie steht.

Bei der quantitativen, theoretischen Deutung seiner Verss. geht Vf. von der Annahme aus, daß die spezifische Wärme der einatomigen Fll. bei hohen Temp. den Grenzwert 6 cal. annimmt. Unter Benutzung der Theorie von DEBYE kann man dann den Abfall der spez. Wärme mit sinkender Temp. berechnen, und erhält ganz verschiedene Gleichungen, je nachdem man mit oder ohne Nullpunktsenergie rechnet. Die Verss. stehen in gutem Einklang mit der Kurve, die man ohne Nullpunktsenergie berechnet, u. sind mit den unter Annahme einer Nullpunktsenergie abgeleiteten Gleichungen unvereinbar. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 682—93. [28/5.*] Physik.-chem. Inst. Univ. Berlin.)

SACKUR.

P. Ludwik, *Atomwärme und Molekularhomologie*. Vf. betrachtet bei festen Stoffen solche Zustände als homolog, deren Temp. gleiche Bruchteile der Schmelztemp. sind. Dann ergibt sich, daß für die physikalischen Eigenschaften in homo-

logen Zuständen einfachere Gesetzmäßigkeiten gelten, als wenn man die Stoffe bei gleichen Temp. vergleicht. Diese Erörterungen besitzen auch technische Bedeutung für die Festigkeitsverhältnisse etc. der Metalle. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 325—28. 1/6. [15/4.] Wien. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. G. Mixer, *Thermochemie und periodisches System. Verbindungswärmen als lineare Funktionen der Atomgewichte der betrachteten Elemente.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 97; C. 1913. II. 1368.) Es werden die Verbindungswärmen der Elemente mit Sauerstoff und Chlor graphisch dargestellt (Fig. 5), und zwar bezieht

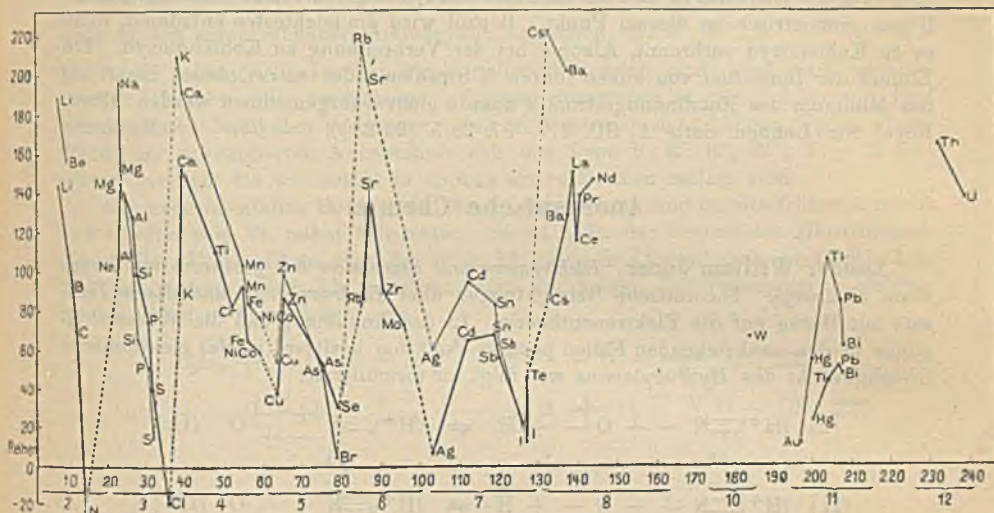


Fig. 5.

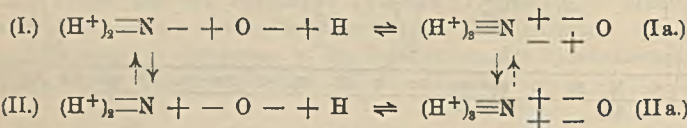
sich die Ordinate auf 16 g O₂ und in den dünner ausgezogenen Linien auf 71 g Cl₂. Es werden dann die thermochemischen Verhältnisse in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems besprochen u. graphisch erläutert. Innerhalb der Gruppen und der Untergruppen findet meistens eine regelmäßige Zunahme der Wärmetönungen bei der Vereinigung mit O₂, Cl₂, H₂O usw. statt; jedoch treten auch einige Abweichungen auf, indem z. B. die *Bildungswärme des Natriumselenats* erheblich geringer ist, als die des *Sulfats* und des *Tellurats*. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 519—34. Juni. Sheffield. Chem. Lab. der YALE Universität, New Haven, Conn.) MEYER.

W. M. Thornton, *Die elektrische Verbrennung von Gasgemischen.* Vf. untersuchte die Verbrennung folgender Gase u. Dämpfe in Gemischen mit Luft: *Methan, Athan, Propan, Butan, Pentan, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd.* Die Verbrennung erfolgte in Explosionsgefäßen aus Glas im elektrischen Bogen, sowohl mit Gleichstrom, als auch mit Wechselstrom. Bei Anwendung von Wechselstrom ist die Energie, die zur Entzündung der Gemische erforderlich ist, im allgemeinen viel größer als bei Anwendung von Gleichstrom (im Fall des Methans z. B. bei 200 Volt 56-mal so groß). Der Entzündungsvorgang ist daher offenbar kein rein thermischer Prozeß, sondern eng verknüpft mit Ionisationserscheinungen. Der Unterschied zwischen Gleichstrom und Wechselstrom kommt außerdem in der Form der Kurven, welche die Ab-

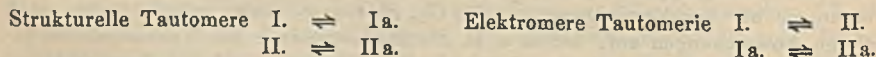
hängigkeit der Entzündungsstromminima von dem Prozentgehalt der Gasgemische für verwandte Gase wiedergeben, zum Ausdruck. Die Entzündungsstromwerte der KW-stoffe der Paraffinreihe nehmen (bei Wechselstrom) mit der Zahl der C-Atome zu; so erfordert z. B. Pentan die dreifache Energie zur Entzündung wie Methan. Das Prod. aus dem Stromminimum und dem entsprechenden Prozentgehalt des Gemisches ist konstant, so daß also die Zahl der Atome pro Volumeinheit in allen Explosionsgemischen von größter Entflammbarkeit die gleiche ist. Die auf das Methan folgenden KW-stoffe der Paraffinreihe werden am leichtesten entzündet bei einer Konzentration, die einer Verbrennung entspricht, welche zwischen der Verbrennung zu Kohlenoxyd und der zu Kohlendioxyd liegt; die Entflammungsgrenzen liegen symmetrisch zu diesem Punkt. Benzol wird am leichtesten entzündet, wenn es zu Kohlenoxyd verbrennt, Alkohol bei der Verbrennung zu Kohlendioxyd. Ein Einfluß der Ionisation von außen (durch X-Strahlen oder ultraviolettes Licht) auf das Minimum des Entzündungsstromes konnte nicht wahrgenommen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 272—97. 28/5. [26/2.*]) BUGGE.

Anorganische Chemie.

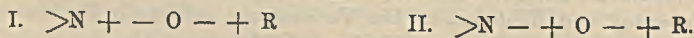
Lauder William Jones, *Elektromere und Stereomere mit positivem und negativem Hydroxyl*. Theoretische Betrachtungen über *Hydroxylamin und dessen Derivate* mit Bezug auf die Elektronentheorie. In der Annahme, daß die Wasserstoffatome in den nachstehenden Fällen positive Funktion besitzen, ist das elektronische Gleichgewicht des *Hydroxylamins* wie folgt zu formulieren:



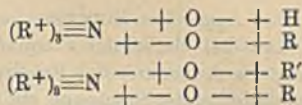
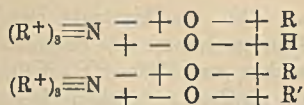
I. u. Ia., II. und IIa. repräsentieren Paare struktureller Tautomerer, während I. u. II., sowie Ia. und IIa. Paare elektronischer Tautomerer oder Elektromerer bedeuten, d. h. Verbb., welche im gewöhnlichen Struktursinne identisch, aber gegenseitig umwandelbar sind, infolge eines Austausches negativer Elektronen zwischen den Atomen, die das Molekül zusammensetzen:



In der Annahme, daß die (OH)-Gruppe des Hydroxylamins positiv, und daß diese Bedingung in den Alkylderivaten enthalten ist, sind zwei Schlüsse in bezug auf das Verhalten substituierter Hydroxylamine zu ziehen: 1. Verbb., die die Gruppe $\text{>N}\cdot\text{OH}$ oder $\text{>N}\cdot\text{OR}$ enthalten, sollten verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, abhängig von der Natur der (OH)-, bzw. (OR)-Gruppe, d. h. je nachdem diese negativ (I) oder positiv (II) ist:



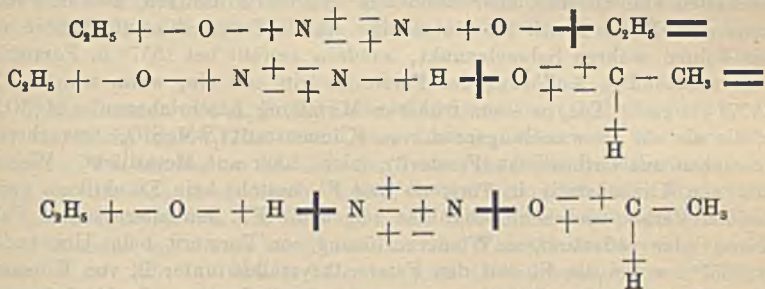
In der Voraussetzung, daß eine der (OH)-Gruppen positiv, die andere negativ ist, sollten Verbb. des Typs $(\text{R}_2)\text{N}(\text{OH})_2$ in zwei isomeren Formen (Elektromeren) existieren, wenn eines der H-Atome durch R ersetzt ist. Sind beide H-Atome durch R und R' ersetzt, so müßten zwei verschiedene Isomere (Elektromere) gebildet werden (s. die folgenden Formeln).



2. Verbb. der Formulierung R, R', R'', N(OH)₂ sollten in stereoisomeren Formen vorkommen, vorausgesetzt, daß die eine (OH)-Gruppe negativ u. die andere positiv ist. Durch Einw. einer optisch-aktiven S. (d-Bromcamphersulfosäure, bezw. d-Weinsäure) sollte durch Synthese eine racemische Verb. gebildet werden, die in eine Rechts- und eine Links-Form aufgelöst werden könnte. Optische Aktivität könnte auch in den entsprechenden Aminoxyden existieren: R, R', R'', N $\begin{array}{c} - + \\ + - \end{array}$ O. Ob-

gleich die beiden (OH)-Gruppen strukturell völlig gleich sind, sind sie in elektronischer Hinsicht völlig verschieden. Konsequenterweise ist das N-Atom mit fünf verschiedenen Radikalen verbunden, und in dieser Hinsicht können Verbb. dieser Typen mit substituierten Ammoniumverbb. des Typs R, R', R'', R''', N - X verglichen werden, die wiederholt in optisch-aktive Formen zerlegt sind.

Die experimentellen Beweise für diese Deduktionen sind bereits früher erbracht und werden vom Vf. näher beleuchtet. So ist z. B. der Zerfall von Diazoäthoxan (ZORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1630; 15. 1008) in Äthylalkohol, Acetaldehyd u. N leicht denkbar durch die Annahme, daß die beiden Athoxygruppen in elektronischer Hinsicht verschieden sind:



Die Ausführungen des Originals lassen sich im Auszug nicht wiedergeben u. ist daher in bezug auf die Einzelheiten aufs Original zu verweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1268-90. Juni. [9/3.] Cincinnati, O. Chem. Lab. of the Univ.)
STEINHORST.

N. Puschin und M. Kauchschew, *Einfluß der Stromfrequenz und der Temperatur auf die Ausbeute von Ozon*. Nach den Unterss. von A. KAILAN und S. JAHN (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 243; C. 1910. II. 1437) ist die B. von Ozon mit der Absorption von 34000 cal. pro g-Mol. verbunden. Wird eine vollständige Umwandlung der elektrischen Energie in die chemische angenommen, so müßte man durch ein Kilowatt und Stunde 1216 g Ozon erzeugen können. In der Mehrzahl der Fälle ist in den in der Technik verwendeten Ozonisatoren die Ausbeute an Ozon nicht größer als 40 g pro Kilowatt und Stunde, d. h. 3%. Von denjenigen Faktoren, welche auf die Ausbeute an Ozon von Einfluß sein können, sind zu nennen: Die Spannung auf den Elektroden, Stromdichte, im Falle des Wechselstromes seine Frequenz, die Konzentration des Ozons, die Temperatur und Konstruktion des Ozonisators, d. h. die Elektrodenform, die Dicke der Luftschicht und das Material der Elektroden.

In der vorliegenden Abhandlung untersucht Vf. den Einfluß der Temp. u. der Stromfrequenz auf die Ausbeute des Ozons in einem Ozonisorator, welcher nach dem

Typus des App. von SIEMENS konstruiert war (Abb. im Original). Die Unters. ergab, daß bei derselben Frequenz in den Grenzen bis zu 800 Perioden in der Sekunde, die Ausbeute, bei Erhöhung der Spannung von 6500—8000 Volt, steigt. Bei gleichbleibender Spannung steigt die Ausbeute an Ozon mit steigender Frequenz, und zwar bei 6500 Volt bis zu 1240 Perioden in der Sekunde; bei 7000 Volt bis 950 Perioden und bei 8000 Volt bis 660 Perioden. Wird die Frequenz über die angegebenen Zahlen erhöht, so sinkt die Ausbeute, falls die Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft dieselbe bleibt. Die Vergrößerung der Durchströmungsgeschwindigkeit verschiebt das Maximum der Ausbeute nach der Seite der größeren Frequenz. Die Erhöhung der Temp. von 0—28° erhöht die Ausbeuten, bei noch höherer Temp. beginnen die Ausbeuten an Ozon zu sinken. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 576—90. 23/5. St. Petersburg. Elektrotechnisches Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

Olaf Andersen und N. L. Bowen, *Das binäre System Magnesiumoxyd-Silicium-2-oxyd*. Die Gemische bekannter Zusammensetzung aus Quarz u. gebrannter Magnesia wurden in einem Platinwiderstandsofen auf bestimmte Temp. bis zum Eintritt des Gleichgewichtes erhitzt und durch Eintauchen in Quecksilber abgeschreckt. Es ergab sich aus der Unters. dieser Systeme, daß in Berührung mit der Schmelze zwei Verbb. auftreten können, nämlich das Orthosilicat, Mg_2SiO_4 , u. das Metasilicat, $MgSiO_3$. Das erstere krystallisiert in einer Form, die dem Mineral *Forsterit* entspricht; das letztere bildet Krystalle, die dem Enstatit in den meisten Eigenschaften ähnlich sind, aber monokline Symmetrie besitzen, also in Form von *Klinoenstatit*. Klinoenstatit ist die einzige stabile Form, die aufgefunden wurde. Er hat keinen wahren Schmelzpunkt, sondern zerfällt bei 1557° in Forsterit und Fl.; die vollständige Auflösung des Forsterits tritt erst ein, wenn man die Temp. auf 1577° steigert. Die in einer früheren Mitteilung beschriebenen α - $MgSO_4$ -Krystalle, die als ein Umwandlungsprod. von Klinoenstatit (β - $MgSiO_3$) betrachtet wurden, bestehen aus Orthosilicat (Forsterit), nicht aber aus Metasilicat. Wegen des Zerfalls von Klinoenstatit in Forsterit und Fl. besteht kein Eutektikum zwischen den beiden Verbb., und beim Abkühlen zeigen die Fl. den interessanten Fall der teilweisen oder vollständigen Wiederauflösung von Forsterit beim Umwandlungspunkt 1557°, wobei die Fl. mit den Forsteritkrystallen unter B. von Klinoenstatit reagiert. Zum Schluß wird die petrographische Bedeutung der Aufzehrung des Olivins Forsterit durch Rk. mit der Fl. unter B. des Pyroxens Klinoenstatit besprochen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 487—500. Juni; Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 283—99. 23/6. [14/4.] Geophysikalisches Lab. der CARNEGIE-Institution, Washington.)

MEYER.

Günther Schulze, *Über den Einfluß von Verunreinigungen des Elektrolyten auf die elektrolytische Ventilwirkung des Aluminiums*. Als Gleichrichter für niedrige Spannungen kommt nach wie vor nur die Aluminiumzelle in Frage. Ihre Wirksamkeit ist davon abhängig, ob die benutzte Elektrolytfl. frei von Verunreinigungen ist. Es war daher von Interesse, festzustellen, welche Verunreinigungen gerade noch zulässig sind. Die entsprechenden Verss. wurden mit einer bei Zimmertemp. gesättigten reinen Boraxlsg. u. einem 4 mm dicken Al-Stabe ausgeführt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Von den 4 untersuchten Zusätzen NaCl, $NaNO_3$, NaOH u. $KMnO_4$ ist NaCl am schädlichsten, von dem bereits $\frac{1}{2}$ pro Mille eine deutliche Störung bewirken. Bei $NaNO_3$ u. $KMnO_4$ sind dagegen Mengen bis 1%, noch unschädlich, bei NaOH rufen erst größere Mengen Schädigungen (Auflösung des Al) hervor. Dies gilt nicht nur für Boraxlsgg., sondern für alle Elektrolyte, in denen das Al gute Ventilwrkg. zeigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 307—10. 15/5. [11/4.] Physik.-Techn. Reichsanstalt. Charlottenburg.)

SACKUR.

Johann Sterba-Böhm, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Scandiums*. Es wurden größere Mengen scandiumhaltiger Oxyde, die bei der Darst. von Natriumwolframat aus Wolframit zurückblieben, auf reine Scandiumsalze verarbeitet, und die hierzu notwendigen Methoden sorgfältig ausgearbeitet. Im besonderen ergab sich z. B., daß sich die von R. J. MEYER-WINTER angegebene Methode (Na_2CO_3 -Verf.) zur Trennung von Thorium und Yttrium ausgezeichnet bewährt, zur Trennung von Ytterbium aber nicht ausreicht. Diese gelingt erst durch fraktionierte Krystallisation des Scandiumformiats. Eine Trennung von den übrigen Edelerden gelingt leicht durch die B. komplexer wasserlöslicher Fluoride. Von festen Salzen wurde besonders das *Sc-Oxalat* untersucht, auch krystallographisch (hexagonal). Es löst sich leicht in einer sd. Lsg. von Ammoniumoxalat und scheidet sich nach dem Erkalten langsam mikrokristallinisch ab; durch Essigsäure wird es ebenso wie das Th-Salz vollständig gefällt. Bei der fraktionierten Krystallisation des Formiats konnte gezeigt werden, daß das Sc ein einheitliches Element ist.

Schließlich wurde nachgewiesen, daß ein von OGAWA (Chem. News 98. 249. 261; C. 1909. I. 139) erhaltenes rosafarbenes Sulfid kein unbekanntes Element enthält, sondern fast ausschließlich aus S und Kupfersulfid besteht. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 289—95. 15/5. [13/3.] Prag. Chem.-Pharm. Inst. d. Böhm. Univ.)

SACKUR.

Tadenz Godlewski, *Über die Hydrosole radioaktiver Produkte*. Ausführliche Zusammenfassung von Unterss., über die schon früher berichtet worden ist; vgl. Le Radium 10. 250; C. 1913. II. 1735 und Philos. Magazine [6] 27. 618; C. 1914. I. 1878. (Kolloid-Zeitschrift 14. 229—42. Mai. [8/2.] Lemberg. Techn. Hochsch. Phys. Inst.)

BUGGE.

J. C. Mc Lennan und A. R. McLeod, *Über die grüne Quecksilberlinie $\lambda = 5461$ bei der Auflösung durch Glas- und Quarz-Lumnerplatten und über ihre Zeeman-komponenten*. Vf. ermittelten die Lage der Trabanten der Quecksilberlinie $\lambda 5461 \text{ \AA}$. in bezug auf die Hauptkomponente, wobei die Auflösung der Linie durch Lumnerplatten aus Bergkrystall u. aus Glas erfolgte. Die mit der Quarzplatte erhaltenen Resultate stimmen mit denen von NAGAOKA und TAKAMINE überein (vgl. Philos. Magazine [6] 27. 126; C. 1914. I. 844), während die Verwendung von Glasplatten zu Werten führte, die früheren Ergebnissen von MCLENNAN (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 269) nahekommen. Die grüne Linie besteht aus einer Reihe von Linien, deren Abstände nach der Mitte zu immer kleiner werden und einem Gesetz gehorchen, das bei den äußeren Komponenten sich zu einer geometrischen Progression vereinfacht. Ein ähnliches Gesetz scheint auch für die Linie $\lambda 3341 \text{ \AA}$. Gültigkeit zu haben. Vf. beschreiben eine Koinzidenzmethode für die magnetische Auflösung der Linie $\lambda 5461$; für e/m wurde der Wert $1,82 \times 10^7$ erhalten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 243—55. 28/5. [12/3.]* Toronto. Univ.)

BUGGE.

E. Berger, *Reduktion des Kupfer- und Nickeloxys durch Wasserstoff in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels*. (Vgl. S. 121.) Die Reduktion des CuO und NiO durch H wird außerordentlich beschleunigt, wenn man das während der Reduktion entstehende W. durch BaO absorbieren läßt. Der Reaktionsverlauf ist beim CuO ein kontinuierlicher, während er beim NiO die Existenz einer Zwischenstufe, des *Nickeloxyduls*, Ni_2O , anzeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1798 bis 1801. [15/6.]*)

DÜSTERBEHN.

Jacques Joannis, *Über die Oxydation und Reduktion des Kupfers*. Durch die Mitteilungen von E. BERGER (S. 121, vgl. auch vorstehendes Ref.) veranlaßt, be-

richtet Vf. über die vorläufigen Ergebnisse seiner Unterss. über die Oxydation und Reduktion des Cu. Es läßt sich aus den Verss. folgern, daß bei der Oxydation des Cu der Druck keine merkliche Rolle spielt, daß aber das gebildete Oxyd die Oxydationsgeschwindigkeit beträchtlich herabsetzt. Bei der Reduktion des CuO scheint der Druck gleichfalls ohne Einfluß zu sein, doch dürfte es in diesem Falle wegen der Rolle der Kondensationsgeschwindigkeit des gebildeten Wasserdampfes bis jetzt unmöglich sein, Schlußfolgerungen zu ziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1801—4. [15/6.*])
DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

André Brochet, *Katalytische Hydrierung der Flüssigkeiten unter der Einwirkung gewöhnlicher Metalle bei gemäßigter Temperatur und gemäßigtem Druck.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 554—64. 20/6. — C. 1914. II. 19.) DÜSTERBEHN.

M. Gomberg, *Die Existenz freier Radikale.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1144—70. Juni. [6/3.*] Ann. Arbor. Michigan. — C. 1914. I. 2149.) STEINHORST.

Jitendra Nath Rakshit, *Grenzen für die Einführung von Aminogruppen in ein einzelstehendes Kohlenstoffatom; Versuche zur Darstellung von Tetraminomethan. Tetranitromethan*, nach CHATTAWAY (Journ. Chem. Soc. London 97. 2099; C. 1911. I. 123) erhalten, wird mit Nickel überzogenem Zink und HCl (10%) bei 20—25° reduziert; es resultiert an Stelle des erwarteten Tetraminomethans ein Gemisch von Guanidin in Form des Hydrochlorids, NHC(:NH₂)₂HCl, u. Ammoniumchlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1221—22. Juni. [3/1.] Calcutta, India. Custom House, Customs u. Excise Lab.)
STEINHORST.

J. M. Johlin jr., *Die Herstellung von Dimethylglyoxim ohne Verwendung von Hydroxylamin. Diacetyl* wird nach DIELS und STEPHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4336; C. 1908. I. 18) durch Mischen von 850 ccm Methyläthylketon mit 30 ccm konz. HCl und 1 l Isoamylnitrit hergestellt. Das resultierende Gemisch wird mit Ätzkali durchgeschüttelt und die alkal. Schicht mit 25%ig. H₂SO₄ angesäuert und dann destilliert. Läßt man nun das saure Gemisch vor der Dest. 24—36 Stdn. stehen, so fallen große Mengen Dimethylglyoxim aus. Es resultieren 50—60 g Glyoxim aus obiger Menge Keton, welche durch Behandlung mit Tierkohle u. viel W. gereinigt werden. Das Glyoxim gibt bei der Dest. mit Wasserdampf in 25%ig. H₂SO₄-Lsg. neben Zers. in Diacetyl das Monoxim des Diacetyls vom F. 76°. Neben Diacetyl werden noch weitere, nicht näher untersuchte flüchtige fl. Bestandteile gebildet. Das Monoxim erleidet in alkal. u. neutraler Lsg. leicht Dissoziation. In nicht zu konz. H₂SO₄-Lsg. tritt ebenfalls Dissoziation ein, nicht dagegen in essig-saurer, bezw. wss. Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1218—21. Juni. [6/4.] Syracuse. Univ.)
STEINHORST.

John Gunning Moore Dunlop, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraformaldehyd.* PRATESI (Gazz. chim. ital. 14. 139) erhielt beim Erhitzen von Paraformaldehyd mit kleinen Mengen konz. H₂SO₄ bei 115° im zugeschmolzenen Rohr α -Trioxymethylen. Bei der Wiederholung dieses Vers. setzte sich in dem mit W. gekühlten Schenkel des gebogenen Rohres eine bewegliche Fl. ab, aber α -Trioxymethylen konnte nicht nachgewiesen werden. Außerdem wurde eine beträchtliche Menge Kohlenoxyd entwickelt. Dieselben Prodd. entstehen, wenn man 100 Tle. Paraformaldehyd mit 8 Tln. konz. H₂SO₄ 24—36 Stdn. bei 115—120° erhitzt. Die braune Fl. ergab bei der Fraktionierung Ameisensäuremethylester (vom

Kp. 33°, 20—22 Tle.), 25—30 Tle. einer Fraktion vom Kp. 90—100° von starkem Formaldehydgeruch und als Rückstand einen schwarzen, paraformaldehydhaltigen Teer. Beim Sättigen der Fl. mit HCl-Gas wurden zwei Schichten gebildet, von denen die leichtere Chlormethyläther, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, zu sein schien. Der fl. Teil vom Kp. 90—100° dürfte danach dem Prod. ganz ähnlich sein, welches REYCHLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1189; C. 1908. I. 714) beim Auflösen von Paraformaldehyd in Na-Methylat enthaltendem Methylalkohol erhielt. Da dieses Prod. nach REYCHLER Verbb. vom Typus $\text{CH}_3\text{O}\cdot(\text{CH}_2\text{O})_n\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ enthält, welche durch Kondensation von Methylalkohol mit Paraformaldehyd sich bilden, so scheint es, daß bei der Einw. von Schwefelsäure auf (methylalkoholfreien) Paraformaldehyd Methylalkohol gebildet wird. Dieser muß aus der Zers. eines Teiles des Ameisensäuremethylesters in den Alkohol, Kohlenoxyd und W. herrühren, während der Ameisensäuremethylester selbst durch Kondensation zweier Moleküle Formaldehyd entsteht. — Verss., aus Paraacetaldehyd in ähnlicher Weise Essigsäureäthylester zu erhalten, hatten keinen Erfolg. — Bei Anwendung von ZnCl_2 statt H_2SO_4 wurde viel Ameisensäuremethylester, dagegen keine höher sd. Fraktion gebildet. — Die zur Identifizierung des *Chlormethyläthers* versuchte Rk. mit *Dimethylanilin* lieferte nicht das erwartete quaternäre Salz, sondern das *HCl-Salz des Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethans*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl}$. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1155—57. April. Univ. Chem. Lab. Cambridge.) BLOCH.

Julius Petersen, *Elektrolyse von geschmolzenen Salzen der fetten Säuren*. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumacetat entstehen bekanntlich reichliche Mengen von Methan und Wasserstoff, was nach BERL auf die Einw. von metallischem Kalium auf die Schmelze zurückzuführen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 325; C. 1904. I. 718.) Um diese sekundäre Einw. zu vermeiden, elektrolysiert der Vf. die *Bleisalze* von *Essigsäure*, *Propionsäure* und *Buttersäure* und analysiert die hierbei entstehenden Gase. Während bei *Bleiacetat* reichliche Mengen von Methan neben Äthan entstehen, führt die Elektrolyse des *Propionats* und *Butyrats* ähnlich wie in wss. Lsg. fast zu reinem Äthan. Allerdings ist die Menge dieses Gases sehr gering. Erhitzt man die geschmolzenen Bleisalze dieser SS. mit Schwefel, so sind ähnliche Prodd. zu erwarten wie bei der anodischen Oxydation. Es entstehen wiederum nur geringe Mengen von Gasen, die wie bei der Elektrolyse hauptsächlich CO , H_2 und Äthan enthalten; das Hauptprod. ist eine Fl., die vornehmlich aus der S. des verwendeten Salzes besteht. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 328—32. 1/6. [15/4.] Kopenhagen. Chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

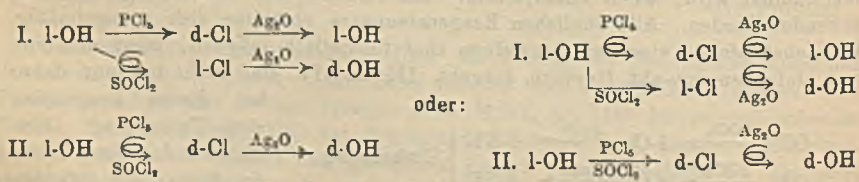
Percy Faraday Frankland und William Edward Garner, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Milchsäure und auf Milchsäureäthylester*. Aus den über die *Waldensche Umkehrung* bekannten Tatsachen läßt sich eine Regel ableiten, daß nämlich eine optisch-aktive Oxy(Hydroxy)verb. stets in die enantiomorphe Verb. umgewandelt wird, wenn Thionylchlorid und Silberoxyd sukzessiv als Reagenzien verwendet werden. Alle ähnlichen Reagenzienpaare verhalten sich unregelmäßig. Die nachstehenden vier Reaktionsreihen sind theoretisch möglich, wenn man von einer einfachen opt.-akt. Oxyverb. ausgeht. III. und IV. sind nicht bekannt, daher

I.	1-OH	$\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$	1-Cl	$\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$	d-OH	} Umkehrung bei diesen Reagenzien stets Umkehrung. (Hin- sichtlich der <i>Bezeichnung</i> des <i>Sinnes</i> der optischen <i>Aktivität</i> herrscht starke Verwirrung, wenn die Drehung einer S. und
II.	1-OH	$\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$	d-Cl	$\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$	d-OH	
III.	1-OH	$\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$	1-Cl	$\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$	1-OH	
IV.	1-OH	$\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$	d-Cl	$\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$	1-OH	

ihrer Salze oder Ester eine verschiedene Richtung hat. Die Vff. schlagen vor, in solchen Fällen für die Drehung der S. die Richtung anzugeben, welcher der Drehung ihrer Salze in verd., wss. Lsgg. entspricht, also das Drehungszeichen des aktiven Säureions. Nach diesem Vorschlag sind die Bezeichnungen in dieser Abhandlung gehalten. So gilt als l-Milchsäure diejenige Milchsäure, welche l-Lactate liefert.)

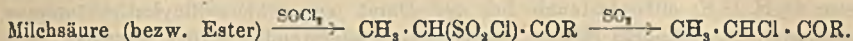
Eine Literaturübersicht ergibt, daß bei 6 Oxyverb. die Einw. des Reagenzienpaares Thionylechlorid und Silberoxyd studiert worden ist, bei Milchsäure die Einw. von PCl_5 und PBr_5 und KOH , bezw. Ag_2CO_3 . Die Vff. untersuchen nun das Verhalten der Milchsäure und ihres Esters gegen Thionylechlorid, wobei auf die Kennzeichnung von Zwischenprodd. besonderer Wert gelegt wird. Als Milchsäure wurde Handelsprod. von geringer Aktivität verwendet, welches die Drehungsrichtung der beschriebenen Verb. qualitativ zu verfolgen gestattete. Die oben ausgesprochene Regel zeigte sich hier bestätigt, denn: d-Milchsäure (S. mit d-Salzen und d-Äthylester) $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ l-Chlorpropionsäure; d-Milchsäureäthylester $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ l-Chlorpropionsäureäthylester. Da d-Chlorpropionsäure mit Silberoxyd in d-Milchsäure (S. mit rechtsdrehendem Zinksalz) übergeht, muß umgekehrt l-Chlorpropionsäure auf ähnliche Weise in l-Milchsäure überführbar sein. Das Verhalten von Milchsäure paßt also (wie das von Äpfelsäure und möglicherweise auch das von α -Oxy- β -phenylpropionsäure) auf Schema II.

Oxyverb., welche sich nach Schema I. verhalten, haben sämtlich Phenyl am asymm. C-Atom, die Glieder der Gruppe II. aber nicht. In Fällen von Schema I. u. II. ist es so, daß entweder Thionylechlorid eine Drehungsänderung hervorzurufen vermag, Silberoxyd aber nicht, und umgekehrt. In allen Fällen, welche zum Schema I. gehören, verursacht PCl_5 , bezw. PBr_5 Drehungsänderung, in Fällen nach Schema II. bringen sowohl PCl_5 , als auch Thionylechlorid bestimmt einen Drehungswechsel hervor bei Äpfelsäure und Milchsäure, während das Resultat bei α -Oxy- β -phenylpropionsäure unsicher ist. Den Unterschied zwischen dem Schema I. u. II. drücken die Vff. nun folgendermaßen aus: Angenommen, daß Thionylechlorid durchgehend eine Chlorverb. liefert, welche eine der Ausgangsverb. entgegengesetzte Konfiguration zeigt, dann ist, wenn eine Oxyverb. mit Phenyl am asymm. C-Atom vorgelegen hat, der Drehungssinn der Chlorverb. nichtsdestoweniger der gleiche wie der der Oxyverb. von entgegengesetzter Konfiguration. In diesen Fällen bringt weiter PCl_5 eine Chlorverb. hervor, welche, obgleich von entgegengesetztem Zeichen, doch von der gleichen Konfiguration ist, wie die ursprüngliche Oxyverb. Diese Annahme schließt die gleichartige Wrkg. von Silberoxyd ohne Änderung der Konfiguration in sich. — Eine ebenso berechnigte Annahme würde sein, daß Thionylechlorid stets ohne, Silberoxyd mit Konfigurationsänderung wirkt, und daß PCl_5 mit Konfigurationsänderung nur in denjenigen Fällen reagiert, wo Phenyl am asymm. C-Atom sitzt. — Diese beiden verschiedenen Annahmen werden im Schema gezeigt in nachstehender Weise, wobei \rightarrow Umwandlung ohne Konfigurationsänderung, \rightleftharpoons solche mit Konfigurationsänderung bezeichnet.



Einwirkung von Thionylechlorid auf Milchsäure. Der angewendete Milchsäuresirup war ein Gemisch von freier S., von einbasischer Lactonsäure und von Lactid. Sowohl Milchsäure und ihr Äthylester, als auch die Lactonsäure

bilden bei der Behandlung mit Thionylchlorid Sulfinylchloride, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von SO_2 in Chlorsäurechloride zers. werden, wobei sich aus Milchsäure und ihrem Ester Chlorpropionylchlorid, bezw. Chlorpropionsäureäthylester, aus der Lactonsäure Chlorpropionylmilchsäurechlorid bilden.



Die Isolierung des Sulfinyllactonsäurechlorids gelang nicht, zweifellos, weil es sich unterhalb seines Kp. zers. Die (geringe) Aktivität der verwendeten Milchsäure rührt wohl von der bisher l-Milchsäure benannten S. her, welche rechtsdrehende Salze und Ester bildet, und welche nun nach obenerwähntem Vorschlag als d-Milchsäure bezeichnet wird. Tatsächlich war sie rechtsdrehend, was aber auf die Ggw. des Anhydrids zurückzuführen ist. Das erhaltene Chlorsulfinylmilchsäurechlorid zeigte kräftige Rechtsdrehung, das Chlorpropionylchlorid schwache Rechtsdrehung, während die Chlorpropionsäure und ihr Ester unverkennbar links drehten. Chlorpropionylmilchsäurechlorid war unverkennbar rechtsdrehend, ebenso die daraus dargestellte Chlorpropionylmilchsäure. Chlorpropionylmilchsäurechlorid wird bei den angewendeten Temp. von Thionylchlorid nicht angegriffen, offenbar auch nicht das Lactid, und aus diesem Grunde wohl ist Milchsäure, welche längere Zeit im Luftstrom erhitzt worden ist, weniger reaktiv gegenüber Thionylchlorid. — Wird bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Milchsäureäthylester (rechtsdrehend) kein großer Überschuß an Thionylchlorid angewendet, so wird *Thionylmilchsäureester*, $\text{OS}[\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$, gebildet. Überschüssiges Thionylchlorid führt zur B. des beständigen *Sulfinylmilchsäureäthylesters*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, welcher nur durch Erhitzen mit Pyridin- oder Anilinhydrochlorid (als katalytische Agenzien) in den Chlorpropionsäureester übergeführt werden kann.

Die in einem Schema gegebene Übersicht über die Reaktionsprodd. zeigt die nunmehr festgelegte vollständige Analogie der Umwandlungen der Äpfelsäure und der Milchsäure.

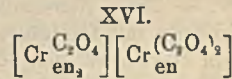
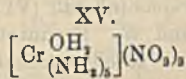
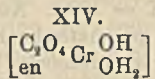
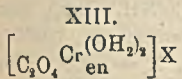
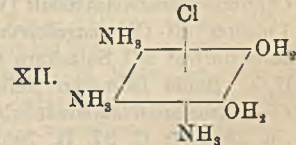
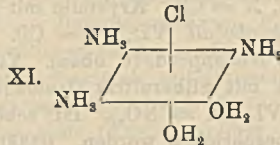
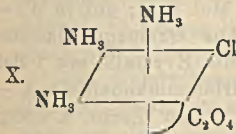
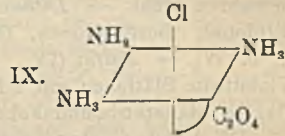
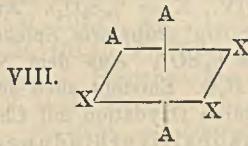
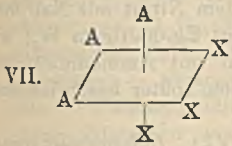
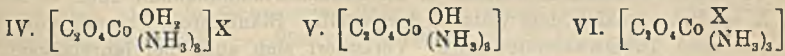
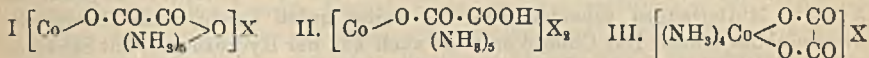
Experimentelles. A. Rk. von Thionylchlorid mit Milchsäure. Schwach aktive Milchsäure von $\alpha_D =$ etwa $+1,2^\circ$ wurde 9–20 Stdn. lang mit Thionylchlorid auf 85 – 115° erhitzt. Bei 9–10-stdg. Erhitzen auf 85 – 100° wird hauptsächlich *Chlorsulfinylmilchsäurechlorid*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{Cl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, gebildet; durchdringend riechende Fl.; Kp.₁₅ $72,5^\circ$; raucht an der Luft; wird durch W. leicht zers.; ist stark rechtsdrehend ($\alpha_D = +30^\circ$ u. $+42^\circ$); zers. sich unter 100° langsam; bei 125° geht es rasch unter SO_2 -Abspaltung in Chlorpropionylchlorid über. Eine reversible Umwandlung von l-Chlorpropionylchlorid mit fl. SO_2 in Chlorsulfinylmilchsäurechlorid findet nicht statt. — Wird das Gemisch von Milchsäure mit Thionylchlorid 18 Stdn. auf 105 – 115° erhitzt, so werden Chlorpropionylchlorid u. Chlorpropionylmilchsäurechlorid gebildet; aus diesem Reaktionsgemisch geht bei 130° unter Atmosphärendruck zugleich mit Thionylchlorid das *l-Chlorpropionylchlorid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$, über; farblose Fl. vom Kp. 110 – 113° ; $[\alpha]_D^{15} = +0,2^\circ$ ($l = 1$); wurde identifiziert durch die Umwandlung in die freie S. mittels W. u. in den Äthylester mittels A. — *l-Chlorpropionsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$; sauer riechende Fl.; $[\alpha]_D^{17} = -2,36^\circ$ ($l = 1$). — *l-Chlorpropionsäureäthylester*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$; Kp.₇₄₆ $143,5^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -2,92^\circ$ ($l = 1$). — *Chlorpropionylmilchsäurechlorid*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCO} \cdot \text{CHClCH}_3) \cdot \text{COCl}$; Kp.₁₃ 93 – 94° ; $[\alpha]_D = +3,60^\circ$ ($l = 1$). — In derselben Reaktion wie dieses Chlorid befindet sich *Lactylmilchsäurechlorid*, $\text{CH}_3\text{CH}[\text{OCOCH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{COCl}$; Kp.₁₅ 130° ; $[\alpha]_D = 15,8^\circ$ ($l = 1$). — *Chlorpropionylmilchsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$; aus dem Chlorid mit Sodalg. dargestellt; Krystalle (aus PAe.); F. 48 bis 50° ; F. 46° ; $[\alpha]_D^{55} = +4,04^\circ$ ($l = 1$).

B. Reaktion von Thionylchlorid mit Milchsäureäthylester (von

$[\alpha]_D^{20} = +2,50^\circ$; $l = 1$ auf dem Wasserbad). *Chlorsulfinylmilchsäureäthylester*, $C_6H_9O_4ClS$; Kp_{13} 96,5—97°; raucht an der Luft; wird durch W. rasch zersetzt; $[\alpha]_D^{16} = +77,62^\circ$ ($l = 1$); geht beim Erhitzen mit Milchsäureäthylester unter gleichzeitiger B. von Chlorpropionsäureäthylester über in *Thionylmilchsäurediäthylester*, $C_{10}H_{18}O_7S$; entsteht auch bei der Darst. von Chlorsulfinylmilchsäureester, wenn eine ungenügende Menge Thionylchlorid angewendet worden war; Kp_{13} 167°; $[\alpha]_D^{15} = +42,64^\circ$ ($l = 1$); wird durch k. verd. Alkali kaum zers.; wird beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 100—110° in Chlorsulfinylmilchsäureester übergeführt. Bei allen diesen Rkk. findet praktisch kein Verlust an optischer Aktivität statt. — Erhitzen des Chlorsulfinylmilchsäureesters mit Pyridin- oder Anilinhydrochlorid führt unter Abspaltung von SO_2 zur B. von Chlorpropionsäureester; Erhitzen des letzteren mit Pyridinhydrochlorid bei 105° hat Racemisation des Esters zur Folge. Mit freiem Anilin wird selbst beim Erhitzen kein SO_2 abgespalten, sondern vermutlich die Verb. $CH_3CH(O \cdot SO \cdot NHC_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ gebildet. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1101—15. April. Chem. Lab. Univ. Edgbaston Birmingham.) BLOCH.

A. Werner, *Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure*. I. Mitteilung. *Über Monooxalverbindungen*. Das Oxalsäureion ist ein ausgeprägt komplexbildendes Radikal. Die Zahl der komplexen, als Oxalosalze zu bezeichnenden Oxalsäureverb. ist daher sehr groß. Vf. hat sich mit dem Ausbau der Konstitutionslehre der Oxalosalze beschäftigt u. hat hauptsächlich die Monooxalo-, Dioxalo- und Trioxaloverbb. dreiwertiger Metalle, d. h. Verb. welche auf ein Atom eines dreiwertigen, komplexbildenden Metallatoms 1, 2 oder 3 Oxalsäurereste enthalten, untersucht. Vorliegende Arbeit beschreibt die Monooxaloverbb. Die Verb. vom Typus der *Oxalopentammin-* und der *Oxalotetramminsalze* ähneln sich, zeigen aber im Verhalten gegen Mineralsäuren einen tiefgreifenden Unterschied. Erstere bilden saure Salze, letztere nicht. Danach ist die Konstitution der Pentamminsalze I. u. die ihrer 'sauren Salze II. In den Oxalotetramminsalzen (III.) ist dagegen der Oxalsäurerest vollkommen symmetrisch gekettet. Es war noch fraglich, ob der Oxalsäurerest am Zentralatom zwei beliebige Koordinationsstellen oder aber nur zwei in cis-Stellung befindliche besetzen kann. Aus den bisherigen Beobachtungen folgt, daß das letztere der Fall sein muß, da nur eine Reihe von Verbindungen $[(C_2O_4)Me_4]X$ besteht, d. h. es tritt keine Stereoisomerie wie bei den Verb. auf, in denen die beiden intraradikalen X unabhängig voneinander sind. Daß in dieser Reihe der Oxalate in cis-Stellung eingreift, ergibt sich aus der Möglichkeit, die *Oxalodiäthylendiamminmetallverb.*, z. B. die Reihe $[C_2O_4Co en_2]X$, in optisch-aktiven Isomeren darzustellen, was bei Besetzung von zwei trans-Stellen durch die C_2O_4 -Gruppe nicht möglich wäre. Der Oxalsäurerest ist an Kobalt stabiler gebunden als an Chrom. Die Kobaltverb. werden beim Aufkochen mit Salzsäure nicht verändert. Außerdem sind die *Oxaloaquotriamminkobaltisalze* (IV.) eingehend untersucht worden. Das Nitrat ist schon früher irrtümlich als *Oxalodiaquotriamminkobaltnitrat* beschrieben worden. Es hat sich aber gezeigt, daß ein Mol. H_2O extraradikal gekettet ist. Es ist festgestellt worden, daß die genannten Salze (IV.) durch Ammoniak glatt in die Hydroxoverb. (V.) übergehen. Letztere bildet mit SS. leicht wieder die Aquosalze zurück. Bei der Einw. von konz. S. oder bestimmter Salze verwandeln sich die Aquosalze unter Austritt des intraradikalen Wassermoleküls in *Oxalacidotriamminsalze* (VI.). Bei diesen Verb. war es möglich, die von der Theorie vorausgesehene geometrische Isomerie der Verb. $Me(A)_3(X)_3$ nachzuweisen, die den Oktaederformeln VII. u. VIII. entspricht. Erstere kann als cis-Form, die zweite als trans-Form bezeichnet werden. Aus Dichloraquotriamminkobaltchlorid und Oxalsäure entsteht ein indigoblaues *Chlorooxalotriamminkobalt*. Verwandelt man dasselbe in Aquonitrat und stellt daraus wieder Chlorsalz dar, so entsteht ein

anderes rotvioletttes Salz. Die beiden isomeren, durch die verschiedene Farbe charakterisierten Chlorooxalotriamminkobaltverb. (VI., X = Cl) entsprechen folgenden beiden Konfigurationsformeln, und zwar muß ihrer B. nach die indigoblaue Form der Formel IX., die rotviolette der Formel X. entsprechen. Mit diesen Konfigurationsformeln stimmen auch die Farben der Verb. überein. Beim Übergang der Oxalochlorotriammreihe in die Oxalooxotriammreihe tritt somit Stellungswechsel eines Ammoniakmoleküls ein. Dies Ergebnis stimmt auch damit überein, daß bei der Einw. von W. auf Dichlorooxotriamminkobaltisulfat zunächst ein graublaues Chlorodiaquotriammisulfat (XI.) entsteht, welches sich beim Stehen in wss. Lsg. in eine isomere violette Verb. (XII.) umwandelt. Eine ganz ähnliche Isomerieerscheinung wie beim Chlorooxalotriamminkobalt ist beim Nitrooxalotriamminkobalt aufgefunden worden. Bei der Einw. von salpetriger S. auf Oxalooxotriamminkobaltisalze entsteht das schon bekannte Nitrooxalotriamminkobalt von hellziegelroter Farbe, das nach seiner B. die cis-Form sein muß. Durch Einw. von Oxalsäure auf Trinitrotriamminkobalt entsteht nun die isomere, intensiv braunrote trans-Form. Schließlich wurden noch die Oxalodiaquothylendiaminchromisalze (XIII.) untersucht, die mit Ammoniak Oxalohydrozoaquoäthylendiaminchrom (XIV.) liefern.



Experimenteller Teil. I. Versuche zur Darstellung von Oxalopentamminchromisalen. (Mit H. Surber.) *Aquopentamminchrominitrat* (XV.). Aus Chloropentamminchromchlorid in W. mit Salpetersäure. Orangegelbes Krystallmehl. Liefert mit Oxalsäure nicht, wie erwartet, ein Oxalopentamminchromisalz, sondern *Oxalotetramminchrominitrat*, $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Rote Krystalle aus W. + Eg., wl. in k. W. Gibt mit CaCl_2 keine Fällung. Liefert mit konz. Salzsäure cis-Dichlorotetramminchromisalz. Das entsprechende *Jodid* entsteht aus dem Nitrat mit Kaliumjodid. Rote Prismen.

II. Oxalodiäthylendiaminchromisalze, $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cren}_2]X$. (Mit H. Schwarz.) *Dioxalöthylendiaminchromiat* (XVI.). Aus blauem, oxalsaurem Chromkalium beim Erhitzen mit 10%iger Äthylendiaminlsg. Purpurrote oder carmoisinrote Krystalle; unl. in W. — *Oxalodiäthylendiaminchromijodid*, $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cren}_2]J$. Aus vorstehendem Salz mit Salzsäure und Jodkalium. Gelbrote Nadelchen aus W.; wl. in w. W.

Verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser leicht in ein violettertes Salz, wahrscheinlich Oxalodiäthylendiaminchromdioxalodiäthylendiaminchromiat. — *Nitrat*, $[C_2O_4Cr en_2]NO_3$. Aus dem Jodid mit Silbernitrat. Hellgelbrote Nadeln aus W.; wl. in k. W. Die Lsg. färbt sich beim Steben allmählich blaßviolett. — *Bromid* $[C_2O_4Cr en_2]Br + H_2O$. Aus dem Nitrat mit Bromwasserstoffsäure. Gelbrote Blättchen; swl. in k. W. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O . — *Chlorid*, $[C_2O_4Cr en_2]Cl + H_2O$. Aus dem Nitrat mit Salzsäure. Gelbrote Nadelchen; zll. in W. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O . — *Rhodanat*, $[C_2O_4Cr en_2]SCN$. Aus dem Chlorid mit Rhodankalium. Gelbrote Blättchen aus W.

III. Oxaloaquotriamminkobaltisalze (IV.). (Mit E. Bindschedler und Ch. Sackur.) *Oxaloaquotriamminkobaltinitrat* (IV., X = NO_3). [Ist schon früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 15. 162; C. 97. II. 795) irrtümlich als *Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat* beschrieben worden.] Aus indigblauem Oxalat beim Erhitzen mit W. und Salpetersäure oder aus der folgenden Hydroxoverb. mit HNO_3 . Carmoisinrote Nadeln aus 1 Mol. H_2O . Liefert mit Ammoniak *Hydroxoaxalotriamminkobalt* (V.). Bläulichrotes Pulver mit 1 Mol. H_2O ; unl. in k. W., A. u. Ä. Liefert mit Mineralsäuren die Oxaloaquotriamminkobaltisalze zurück. — *Oxaloaquotriamminkobaltchlorid* (IV., X = Cl). Aus dem Nitrat mit Salzsäure. Violetterte Kryställchen. Aus den Mutterlaugen scheidet sich das weiter unten beschriebene Chlorooxalotriamminkobalt aus. Das Chlorid entsteht auch aus der Hydroxoverb. mit Salzsäure. Geht beim Aufbewahren allmählich in Chlorooxalotriamminkobalt über. — *Bromid* (IV., X = Br). Analog dem Chlorid dargestellt. Bläulichrote Prismen mit 1 Mol. H_2O aus verd. Bromwasserstoffsäure. Verändert sich auch bei jahrelangem Aufbewahren nicht. — *Dithionat* (IV., X = $\frac{1}{2}S_2O_6$). Aus dem Nitrat mit Natriumdithionat. Bordeauxrote, fächerartig gruppierte Spieße aus Eg.-haltigem W.; wl. in h. W. — *Sulfat* (IV., X = $\frac{1}{2}SO_4$). Aus dem Nitrat mit Ammoniumsulfat. Violetterte Blättchen mit 1 Mol. H_2O . Entsteht auch aus dem später beschriebenen Oxalorhodanatotriamminkobalt durch Oxydation mit Chlor.

IV. Acidooxalotriamminkobaltverbindungen (VI.). *Indigoblaues trans-Chlorooxalotriamminkobalt* (VI., X = Cl). Krystalle mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; unl. in W. — *Violettes cis-Chlorooxalotriamminkobalt* (VI., X = Cl). Aus Oxaloaquotriamminkobaltinitrat mit Salzsäure als Nebenprod. (s. oben). Violette Krystalle mit 1 Mol. H_2O . Beide Isomeren liefern mit Silbernitrat Oxaloaquotriamminkobaltinitrat. — *Cis-Nitrooxalotriamminkobalt* (VI., X = NO_2). Ist schon früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 15. 164; C. 97. II. 795) beschrieben worden. 0,000 14 g l. in 10 cem W. von 96° . — *Trans-Nitrooxalotriamminkobalt* (VI., X = NO_2). Aus $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ beim Erhitzen mit Oxalsäure und W. Braunrote, prismatische Kryställchen. 0,218 g l. in 10 cem W. von 96° . — *Rhodanatooxalotriamminkobalt* (VI., X = SCN). Aus Oxaloaquotriamminkobaltinitrat beim Erwärmen mit W. u. überschüssigem Kaliumrhodanat. Dunkelrote Rhomboeder. Liefert bei der Oxydation mit Chlor Oxaloaquotriamminkobaltsulfat.

V. Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalze (XIII.). (Mit E. Blatter.) *Oxalodiaquoäthylendiaminchrombromid* (XIII., X = Br). Aus einem später zu beschreibenden Jodkaliumadditionsprod. $[en Cr(C_2O_4)_3]K, KJ$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Rote Krystalle mit 1 Mol. H_2O . Entsteht auch in gleicher Weise aus Oxalodiäthylendiaminchromdioxaloäthylendiaminchromiat. — *Oxalohydroxoäthylendiaminchrom* (XIV.). Aus vorstehendem Bromid mit konz. Ammoniak. Violettes Pulver. — *Oxalodiaquoäthylendiaminchromioxalat* (XIII., X = $\frac{1}{2}C_2O_4$). Aus dem Bromid mit wenig W. und Kaliumoxalat. Hellrote Krystalle mit 1 Mol. H_2O ; wl. in W. — *Chlorid* (XIII., X = Cl). Aus der vorstehend beschriebenen Hydroxoverb. mit Salzsäure. Rote Krystalle mit 1 Mol. H_2O ; ll. in W. Ziemlich zersetzlich. — *Nitrat* (XIII., X = NO_3). Analog dem Chlorid er-

halten. Rote Krystalle mit 1 Mol. W.; zll. in W. Zersetzlich. (LIEBIGS Ann. 405. 212—41. 11/6. [7/5.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Daniel Berthelot, *Über die verschiedenen Arten der Photolyse der Oxalsäure durch die ultravioletten Strahlen verschiedener Wellenlänge.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 334; C. 1913. II. 1195.) Die Photolyse der Oxalsäure in fester und gel. Form besteht in einer primären Spaltung in CO_2 und Ameisensäure, worauf sekundär eine Zers. der naszierenden Ameisensäure durch die ultravioletten Strahlen von großer Wellenlänge in CO u. H_2O (Typus der gemäßigten pyrogenen Zers.), durch die ultravioletten Strahlen von kurzer Wellenlänge in CO_2 und H (Typus der energischen pyrogenen und der elektrolytischen Zers.) erfolgt. Die Schwingungsfrequenz in der Strahlenenergie spielt hier also dieselbe Rolle wie die Temp. in der thermischen Energie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1791—93. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. Fourneau und Harold J. Page, *Über die Cholinester.* Vff. haben die Chloride, Bromide und Jodide mehrerer Cholinester durch Erhitzen der Chlor-, Brom- und Jodäthanolester mit Trimethylamin in Benzollsg. dargestellt. Die Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Capryl-, Essig- und Benzoessäureester des Chloräthanol wurden durch Einw. der betreffenden Säurechloride auf Glykolchlorhydrin erhalten; die Rk. verläuft glatt in der Kälte, nur beim Benzoylchlorid ist längeres Erwärmen erforderlich. Die Jodäthanolester ließen sich durch Einw. der Säurechloride auf Jodäthanol gewinnen. — *Stearylchloräthanol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Blättchen aus A., F. 49,5°. — *Palmitylchloräthanol*, Blättchen aus A., F. 41,5°. — *Laurylchloräthanol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Kp.₁₉ 165°, erstarrt bei ca. 17°. — *Caprylylchloräthanol*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Fl., Kp.₁₈ 135°, riecht ähnlich wie Caprylsäureäthylester. — *Stearyljodäthanol*, Blättchen aus A., F. 59,5°, swl. in k. A., wl. in Bzl. — *Palmityljodäthanol*, weiße Blättchen aus A., F. 54°. — *Myristicyljodäthanol*, weiße Blättchen aus A., F. 45,5°. — *Lauryljodäthanol*, sich fettig anfühlende Blättchen aus A., F. 35°. — *Pelargonyljodäthanol*, Fl., Kp.₁₅ 169°. — *Caprylyljodäthanol*, Fl., Kp.₂₆ 170°. — *Butyryljodäthanol*, Fl., Kp.₁₆ 100°. — *Oleyljodäthanol*, ziemlich dickliche, nicht völlig zu reinigende Fl., erstarrt bei 6° zu einer Krystallmasse.

Die Chloräthanolester reagieren mit Trimethylamin in Benzollsg. erst vom Caprylsäureester an abwärts, während sich sämtliche Jodäthanolester mit Trimethylamin bei 100° im Rohr glatt (Ausbeute über 75%) umsetzen. Die Jodide der Cholinester lassen sich in methylalkoh. Lsg. durch Behandeln mit überschüssigem AgCl in die Chloride verwandeln. Die Jodide sind hygroskopisch, aber nicht zerfließlich, die Chloride unterhalb C_{12} zerfließlich. Alle diese Salze sind in W. zu seifenartigen, beim Schütteln schäumenden Fl. l. Die Chloride der höheren Glieder der Reihe zeigen beim Erhitzen folgende Eigentümlichkeit. Sie schin. zunächst bei relativ niedriger Temp. zu einer zähen, durchscheinenden, stark lichtbrechenden Fl., die bei ca. 200° plötzlich unter starker Gasentw. dünnflüssig wird und sodann erstarrt. Es tritt hier eine teilweise Zers. unter Abspaltung von CH_2Cl ein, die auch beim Erhitzen von Cholinchlorhydrat mit den Säurechloriden zu beobachten ist.

Die Cholinester geben (als Chloride) mit Pikrinsäure, PtCl_4 und AuCl_3 krystalinische Ndd., mit Jodjodkaliumlsg. dagegen nicht die Rk. von FLORENCE, sondern eine ölige Fällung. Die konz. wss. Lsg. der höheren Glieder gibt mit AgNO_3 keine Fällung von AgCl , sondern eine kolloidale Lsg. des letzteren, scheidet aber das gebildete AgCl auf Zusatz von A. ab. Die Cholinester sind leicht verseifbar. Die Chloride sind beständiger als die Jodide. In wss., gegen Lackmus neutraler Lsg. werden die Ester durch Natronlauge augenblicklich verseift, während sie

gegen Na_2CO_3 , ebenso in Ggw. von S. in der Kälte ziemlich beständig sind, in der Hitze aber durch SS. sofort verseift werden. Die rein wss. Lsgg. der Ester können ohne Zers. zum Sieden erhitzt werden; erst bei längerem Kochen tritt teilweise Zers. ein.

Stearylcholinjodid, Tafeln aus Methylalkohol, wl. in k. W., zl. in w. W., sd. A. und Holzgeist. — *Palmitylcholinjodid*, Krystalle aus Aceton + Methylalkohol, gleicht im übrigen dem vorhergehenden Salz. — *Laurylcholinjodid*, Krystalle, die sich beim Umkrystallisieren aus A. allmählich in Cholinjodid verwandeln. — *Oleylcholinjodid*, sich fettig anfühlende Blättchen aus Aceton, leichter l. in W., A. und Aceton als das Stearylcholinjodid. — *Acetylcholinbromid*, aus Acetylbroäthanol und Trimethylamin in Benzollsg. bei 100° , rechtwinklige, zerfließliche Prismen aus absol. A.

Stearylcholinchlorid, wenig hygroskopische Prismen aus Aceton + A., erster F. 73° , zweiter F. 193° , ll. in W. Das Au-Salz krystallisiert aus verd. A. in großen, sehr dünnen, rhomboedrischen Tafeln, F. $109-110^\circ$, das Pt-Salz in hexagonalen Tafeln, F. 218° , das Pikrat in rhomboedrischen Tafeln, F. 102° . — *Palmitylcholinchlorid*, kaum hygroskopische, prismatische Nadeln aus Aceton + A., F. 66 und $194,5^\circ$. Das Au-Salz krystallisiert in großen, durchscheinenden Tafeln, F. 110° , das Pt-Salz in feinen Nadeln, F. 218° , das Pikrat in dem Au-Salz ähnlichen Tafeln, F. $101,5^\circ$. — *Myristylcholinchlorid*, Blättchen, F. 58 und 195° . Au-Salz, große, dünne Tafeln, F. $108-109^\circ$, Pt-Salz, Nadeln, F. $217,5^\circ$, Pikrat, rhombische Tafeln, F. $98,5^\circ$. — *Laurylcholinchlorid*, zerfließliche Tafeln aus Aceton + A., F. 54 und 196° . Au-Salz, rechtwinklige Tafeln, F. 106° , Pt-Salz, prismatische Nadeln, F. 117° , Pikrat, rhombische Tafeln, F. $97,5^\circ$. — *Caprylcholinchlorid*, sehr zerfließliche Krystallmasse aus Aceton, F. 35 und 198° . Pikrat, rhombische Tafeln, F. 94° , Au-Salz, rhombische Tafeln, F. $87-88^\circ$, Pt-Salz, prismatische Nadeln, F. $203-204^\circ$. — *Butyrylcholinchlorid*, sehr zerfließliche, prismatische Nadeln aus Aceton. Au-Salz, rhombische Tafeln, F. $93-94^\circ$, Pt-Salz, Prismen, F. 209° , Pikrat, Tafeln. — *Acetylcholinchlorid*, aus Glykolchloracetin und Trimethylamin in Benzollsg., wird durch Umkrystallisieren aus A. + Aceton zu Cholinchlorid verseift. — *Benzoylcholinchlorid*, aus Benzoylchloräthanol und Trimethylamin in Benzollsg. bei 125° , durchscheinende Prismen aus Aceton + A., F. 200° unter Zers. Au-Salz, Nadeln aus verd. A., F. 182° , Pt-Salz, kleine Rhomboeder, F. 224° , Pikrat, rechtwinklige Tafeln. — *Oleylcholinchlorid*, lecithinartige Krystallmasse aus h. Aceton, ll. in k. W. Pikrat, rechtwinklige Tafeln, F. $88-89^\circ$, Pt-Salz, Prismen, F. $104-105^\circ$. — Aus der von DELEZENNE und LEDEBT durchgeführten physiologischen Unters. dieser Cholinester geht hervor, daß die hämolytischen Eigenschaften des Palmityl- und Stearylcholins kaum geringer sind als diejenigen des Lysocitins. Die Cholinester der SS. unter C_{12} zeigen keine hämolytischen Eigenschaften mehr. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 544—53. 20/6. Inst. PASTEUR. Lab. f. therapeut. Chem.)

DÜSTERBEHN.

L. Radlberger und W. Siegmund, *Die Inversion von Saccharoselösung mit Asparaginsäure*. Vff. haben die früher (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 43. 29; C. 1914. I. 1556) hierfür gefundenen Werte rechnerisch durchgearbeitet u. gefunden, daß die Inversion der Saccharose mit Asparaginsäure, gleich den anderen diesbezüglich untersuchten SS., dem GULDBERG-WAAGESchen Gesetze folgt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 43. 418—24. Wien. Lab. d. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. die Rübenzuckerind. u. Lab. f. organ. Technologie an der K. K. techn. Hochschule.)

RÜHLE.

M. Roshdestwenski, *Bemerkung zu der Abhandlung der Herren Schneider, Clübens, Hüllweck und Steibelt: Untersuchungen über Senföle*. V. Der von SCHNEIDER

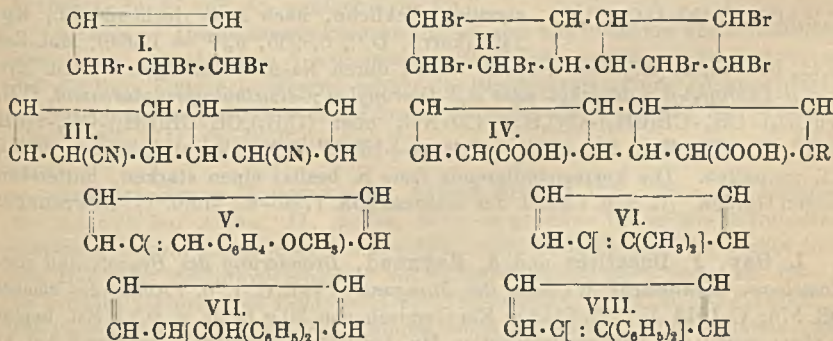
und HÜLLWECK beschriebene *Allylthiocarbaminsäuremethylester* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1248; C. 1914. I. 1996) ist schon früher vom Vf. dargestellt und beschrieben worden (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1438; C. 1910. I. 910). Weiter untersucht der Vf. die Bromadditionsprodd. der Allylthiourethane und deren Ester, die Einw. von Organomagnesiumverbb. auf die Thiourethanester etc. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1947. 13/6. [15/5.])

BLOCH.

G. Grube, *Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums*. Bei der älteren Darst. des Ferricyankaliums aus Ferrocyanalkalium mittels Chlor entsteht immer eine äquivalente Menge KCl. Dieser Übelstand wird bei der direkten elektrolytischen Oxydation vermieden, die daher auch in neuerer Zeit in großem Maßstabe ausgeführt wird. Der Vf. hat diesen Vorgang zum Gegenstand einer ausführlichen experimentellen Unters. gemacht und ist hierbei zu folgenden Resultaten gelangt: Die Stromausbeute ist bei guter Rührung des Anodenraumes und Verwendung eines Diaphragmas befriedigend; sie ist unabhängig vom Anodenmaterial (Ni, Pt, Cu, Fe, PbO₂), da die Rk.: $\text{Fe}(\text{CN})_6''' + \oplus = \text{Fe}(\text{CN})_6''''$ praktisch unendlich rasch verläuft. Die günstigste Temp. beträgt 50°, da bei höherer Temp. eine Verseifung des Ferricyankaliums unter Ausscheidung von Eisenoxyd eintritt. Hält man die Anodenlsg. dauernd an Ferrocyanalkalium gesättigt, so scheidet sich das entstehende Ferrisalz feinkristallinisch in sehr reinem Zustande ab. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 334—44. 1/6. [28/4.] Lab. f. Physik, Chemie und Elektrochemie. Techn. Hochschule. Dresden.)

SACKUR.

V. Grignard und Ch. Courtot, *Derivate des Cyclopentadiens und seines Dimeren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 361; C. 1912. I. 1016.) Bringt man das Cyclopentadien mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, am besten in Ggw. eines Gemisches von Ä. und PAe., bei 45—50° zusammen, so erhält man im Lauf von 3 Stdn. gemäß der Gleichung: $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} = \text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$ das Mg-Derivat $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgJ}$, bezw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Form eines Öles, l. in Ä. und Toluol, unl. in PAe., welches sich, wenn es während des Erkaltes in einer H-Atmosphäre kräftig geschüttelt wird, in ein Pulver verwandelt. Dieses Mg-Derivat ist sehr reaktionsfähig, liefert jedoch in vielen Fällen das betreffende Dimere. — Jod reagiert auf die Toluollsg. des Mg-Derivats nach BODROUX unter B. eines schwarzen, unl., nicht krystallisierbaren Pulvers von der Zus. $\text{C}_5\text{H}_5\text{J}$, in welchem jedenfalls ein Polymeres vorliegt,

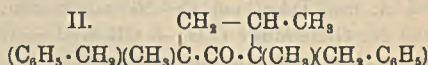
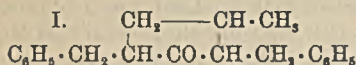


und eines bei der Dest. im Vakuum explodierenden Öles. — Läßt man auf das Mg-Derivat, $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$, in Ggw. von Ä. Brom einwirken und hydrolysiert das Reaktionsprod. durch NH_4Cl u. NH_3 nach KLAGES bei niedriger Temp., so erhält man kleine, farblose Prismen eines Tribromids, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_3$ (I), F. 60°, welches sich

bald gelb färbt u. in ein schwarzbraunes Pulver übergeht, in dem wahrscheinlich ein Dimeres (II.) vorliegt. Letzteres entsteht direkt durch Einw. von Brom auf die Toluollsg. des Mg-Derivats.

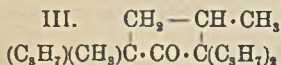
Bromcyan bildet mit dem Mg-Derivat ein schwarzes, unl., nicht weiter zu reinigendes Pulver, Chloreycyan das Dimere des Nitrils (III.), welches bei der Verseifung mit 50%ig. alkoh. Kalilauge in die *Dicyclopentadiencarbonsäure* von THIELE (IV.) übergeht. Diese S. entsteht auch durch Einw. von CO_2 auf das Mg-Derivat. — Anisaldehyd liefert nicht den korrespondierenden Alkohol, sondern das Dehydrationsprod., das *p-Methoxyphenylfulven* (V.), rote Krystalle aus Holzgeist, F. 70°, Aceton das *Dimethylfulven* (VI.) von THIELE, gelbe Fl., Kp.₁₁ 47°, Benzophenon das *Diphenylfulvanol* (VII.), nahezu farblose Krystalle, F. 123—124°, oxydiert sich sehr leicht, verharzt beim Umkrystallisieren aus Ä. + PAe. und unter der Einw. von HCl und Brom, geht von selbst unter Austritt von W. in das *Diphenylfulven* von THIELE (VIII.), rubinrote Prismen, F. 82°, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1763—66. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

A. Haller und R. Cornubert, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid. Über Alkylcyclopentanone, erhalten durch Hydrierung von ungesättigten Derivaten, gefolgt oder nicht gefolgt von einer Alkylierung.* (Vgl. S. 319.) *i,β-Methyl-α,α'-dibenzylcyclopentanon* (I.), durch Hydrierung von Dibenzal-β-methylcyclopentanon mit H in alkoh. Lsg. in Ggw. von Ni bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temp., dickliche Fl. vom Geruch der Benzylderivate, Kp.₁₇ 232—233°. — *α,α',β-Trimethyl-α,α'-dibenzylcyclopentanon* (II.), aus der vorhergehenden Verb., Na-Amid und CH_3J in äth. Lsg., Prismen aus Ä. + PAe., F. 74°, Kp.₁₇ 228°. Wird durch Na-Amid in Ggw. von sd. Xylol in *α,β-Dimethyl-α,δ-dibenzyl-* oder *α,γ-Dimethyl-α,δ-dibenzylcapronsäureamid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,



oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Krystalle aus A., F. 138—139° (korr.), gespalten.

α,β'-Dimethyl-α,α',α'-n. tripropylcyclopentanon (III.), durch Hydrierung des l. c.



erwähnten Dimethyltriallylcyclopentanons mittels H in Ggw. von Ni in alkoh. Lsg. bei 58—62°, farblose, ziemlich dickliche, nach Anis riechende Fl., Kp.₁₅ 145° (korr.), D.₄¹⁷ 0,8955, n_D¹⁷ = 1,4649, Mol.-Refr. 73,43, ber. 73,83, $[\alpha]_D^{17} = +7^\circ 10'$. Wird durch Na-Amid in Ggw. von sd. Xylol

in *α,α-Dipropyl-β,γ-dimethyl-* oder *α,δ-Dipropyl-α,γ-dimethylcaprylsäureamid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Kp.₁₇ 200—205°, $[\alpha]_D^{18} = +18^\circ 32'$ (0,2966 g gel. in 15 ccm 95%ig. A.), gespalten. Die korrespondierende freie S. besitzt einen starken, buttersäureartigen Geruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1739—43. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

L. Gay, F. Ducelliez und A. Raynaud, *Bromierung des Benzols und seiner Homologen, katalytische Wirkung des Mangans.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 576; C. 1914. I. 1332. 2143.) Ein Gemisch von 20 g Brom u. 9,5 g Bzl. beginnt in Ggw. von 0,5 g fein pulverisiertem Mn bei 75° zu reagieren, während bei Abwesenheit von Mn eine Rk. erst gegen 90° eintritt. Nach 2 1/2-stdg. Einw. ist das Verhältnis zwischen wiedergewonnenem u. bromiertem Bzl. in Ggw. von Mn 8:9, bei Abwesenheit von Mn 10:3. Die katalytische Wrkg. des Mn tritt also deutlich zutage. Wasserfreies MnBr₂ ist kein Katalysator, Ni u. Co sind es kaum. Bei

gewöhnlicher Temp. ist die katalytische Wrkg. des Mn die gleiche. — Die Bromierung der Benzolhomologen ist leicht u. erfordert keinen Katalysator. Immerhin ist die katalytische Wrkg. des Mn auch hier eine deutlich wahrnehmbare. Anders verhält sich aber ein Gemisch von 185 g Toluol oder Xylol und 96 ccm Brom, wenn letzteres in kleinen Portionen zugesetzt wird. Hier bringt ein Zusatz von Mn weder bei gewöhnlicher Temp., noch bei 80°, bezw. 50° Vorteil. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1804—G. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Guido Goldschmiedt und Oskar v. Fraenkel, *Über γ , p -Oxyphenylpropylamin*. (Vgl. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 34 659; C. 1913. I. 2121.) Die Base wurde aus Anisaldehyd über folgende Zwischenprodd. erhalten: $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (I.), $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (II.), bezw. $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CN}$ (III.), $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ (IV.), $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ (V.), $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ (VI.). — Bei der Darst. der *p*-Methoxyzimtsäure = I. nach PERKIN liefert Kaliumacetat keine besseren Ausbeuten als Natriumacetat; gute Resultate wurden nach den Verff. von CLAISSEN und von KNOEVENAGEL erhalten. — β ,*p*-Methoxyphenylvinylcyanid, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$ = III., durch Dest. von *p*-Methoxyzimtsäure mit Bleirhodanid bei 190 bis schließlich 240°; Ausbeute wenig befriedigend und wechselnd. Weiße Krystalle (aus A.), F. 64°, sll. in A.; Kp.₉₀ 218—222°, Kp.₁₈ 165—172°. — Vorteilhafter wird die *p*-Methoxyzimtsäure in üblicher Weise zur *p*-Methoxyphenylpropionsäure = II. (F. 102—103°; Ausbeute theoretisch) hydriert und diese durch 5-stdg. Erhitzen mit Bleirhodanid auf 250° in *p*-Methoxyphenylpropionitril, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ = IV., übergeführt; Ausbeute 30—45% des Ausgangsmaterials. Wasserhelles, stark lichtbrechendes, eigentümlich riechendes Öl, Kp. 290 bis 300°, Kp.₁₅ 167°, Kp.₁₁ 158°. Als Nebenprod. entsteht ein aus A. krystallisierbarer, stickstofffreier, in Sodalg. unl. Körper, Kp.₁₅ ca. 220°, F. 123,5°. — *p*-Methoxyphenylpropylamin (V.) entsteht aus *p*-Methoxyphenylpropionitril mit absol. A. u. Na. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\cdot\text{HCl}$, weiße Schuppen (aus W.), Ausbeute 100% des Nitrils; F. 220—225°. — *p*-Oxyphenylpropylamin (VI.) wird durch 7-stdg. Kochen des *p*-Methoxyphenylpropylaminchlorhydrats mit HJ (D. 1,7) u. etwas P erhalten. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}\cdot\text{HJ}$, Nadeln (aus absol. A. mit Ä.), F. 136° unter Zers., wenig hygroskopisch, aber sll. in W. u. A. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}\cdot\text{HCl}$, fast farbloses Krystallpulver, F. 158—159°, ll. in W. und A., unl. in Ä. — $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON})_2\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$, hellgelbe Kryställchen. — Freies γ ,*p*-Oxyphenylpropylamin, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$, aus der wss. Lsg. des Jodhydrats mit K_2CO_3 ; weiße Prismen (aus Ä.), F. 103°, ll. in Ä. und A., weniger l. in W.

Anhang. Die pharmakologische Unters. des aus Ratanhin durch Koblenensäureabspaltung entstehenden β ,*p*-Oxyphenylmethyläthylamins (durch O. LOEWI) ergab, daß die Base blutdrucksteigernd wirkt; die Blutdrucksteigerung ist aber nicht peripheren, sondern zentralen Ursprungs. (Monatshefte f. Chemie 35. 383—90. 8/5. [12/2.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Herbert Henry Hodgson und Alfred Gilbert Dix, *Über die Einwirkung von Schwefel auf Amine. II. Anilin*. Wird in gleicher Weise wie o-Toluidin (vgl. HODGSON, Journ. Chem. Soc. London 101. 1693; C. 1912. II. 2069) Anilin in Ggw. von HCl (oder Anilinhydrochlorid) mit Schwefel erhitzt (3—4 Stdn. bei 185—190°), so entsteht als primäres Prod. wohl ein Trithioanilin, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, und die verschiedenen von anderen Autoren isolierten Prodd. (Diphenylamin, Dithioanilin, Thioanilin, Thiodiphenylamin, Phenyldiaminophenyldisulfid) sind wahrscheinlich auf sekundäre Rkk. zwischen diesem Trithioanilin mit Schwefel und Anilin zurückzuführen. Das Trithioanilin bildet sich als eine harzige M., welche durch Lösen in verd. HCl, Zufügen von H_2SO_4 und tropfenweisen Zusatz von NaOH bei stets sauer bleibender Rk. als Sulfat erhalten werden kann. Jod scheint auf seine

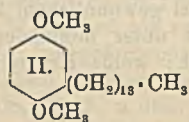
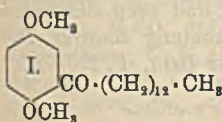
B. den gleichen katalytischen Einfluß zu haben wie HCl. — Wie beim Trithio-o-toluidin zeigen die aus dem diazotierten Trithioanilinsulfat beim Kuppeln mit Komponenten, wie α -Naphthol-4-sulfosäure, erhaltenen (scharlachfarbenen, leuchtenden) Farbstoffe bemerkenswerte Affinität zur Wolle und ähnliche Echtheit, was eine charakteristische Eigenschaft der ganzen Reihe dieser Basen zu sein scheint. Bei der Reduktion von Trithioanilin wurden geringe Mengen von p,p-Dithioanilin erhalten. Die Resultate bei der Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd und auch bei der Kuppelung mit β -Naphthol nach dem Diazotieren scheinen darauf hinzuweisen, daß eines der Schwefelatome lockerer gebunden ist als im Trithio-o-toluidin. — Trithioanilinsulfat, $C_{12}H_{11}N_2S_3 \cdot H_2SO_4$; gelbes Prod., wird allmählich grün; l. in h. W., wl. in k. A., ll. in h., verd. HCl; bildet eine l., gelbe Tetrazoverb. — Trithioanilinhydrochlorid, $C_{12}H_{11}N_2S_3 \cdot 2HCl$; scheidet sich nach dem Hydrochlorid des Dithioanilins beim Behandeln der Schwefelschmelze mit verd. HCl aus; grüne Körnchen (aus gelinde erwärmtem A.); verharzt leicht. — Trithioanilinoxalat, $C_{12}H_{11}N_2S_3 \cdot C_2H_2O_4$; fällt aus der Lsg. in verd. Oxalsäure durch Zutropfen von NaOH krystallinisch aus; l. in h. W. und A., unl. in Bzl. — Das freie *Trithioanilin* konnte nur als harzige M. erhalten werden. Auch die Acetylierung verlief ohne Erfolg. Die mit Benzoylchlorid und Pyridin aus der Benzollsg. der Base erhaltene Benzoylverb., $C_{26}H_{20}O_2N_2S_3 = C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$, bildet Krystalle (aus A.) vom F. 192–193°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 952 bis 956. April. Bradford, Techn. Coll. u. Northern Polytechn. Inst. London N.)

BLOCH.

Treat B. Johnson und Edward F. Kohmann, *Die Herstellung, sowie die Eigenschaften einiger höherer Phenole und ihrer Äther*. Früher (JOHNSON, HODGE, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1014; C. 1913. II. 1299) ist gezeigt, daß Alkylderivate durch Reduktion von Acylderivaten der Phenole (Keton-Phenole) mit Zinkamalgam und HCl erhalten werden. CLEMMENSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1837; 47. 51. 681; C. 1913. II. 255; 1914. I. 655. 1266) benutzte dies Reduktionsmittel zur Reduktion der Ketogruppe einer Reihe von aliphatischen, bezw. aliphatisch-aromatischen Ketonen. Vff. haben weitere Reduktionen mit dem genannten Reduktionsmittel ausgeführt. — *1,4-Hexadecyläthoxybenzol*, $C_{24}H_{44}O = C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_3$, wird erhalten durch Reduktion von 1,4-Palmityläthoxybenzol, $[C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO(CH_2)_{14} \cdot CH_3]$. Aus h. A. farblose Krystalle vom F. 43–45°. — *p-Hexadecylphenol*, $C_{22}H_{38}OCH_3(CH_2)_{15} \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Wird aus vorstehendem Äther durch Erhitzen mit HJ im Druckrohr auf 150–180° erhalten. Unl. in W. u. NaOH, aus PAe. Nadeln vom F. 78–79°. Aus A. Büschel strahlenförmig angeordneter Prismen. KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2984) gibt den F. zu 77,5° an. — *Palmitylveratrol*, $C_{24}H_{40}O_3 = CH_3(CH_2)_{14}CO \cdot C_6H_5(OCH_3)_2$. Die Verb. ist von MAJIMA und NAKAMURA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4089; C. 1914. I. 375) beschrieben. Vff. erhielten die Verb. durch Verwendung der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. aus Veratrol und Palmitylchlorid in CS_2 . Aus A. F. 78–79°. — *Hexadecylveratrol*, $C_{24}H_{44}O_3 = CH_3(CH_2)_{15} \cdot C_6H_5 \cdot (OCH_3)_2$. B. durch Reduktion des vorstehenden Ketons. Aus A. Platten vom F. 55°.

Myristylveratrol, $C_{22}H_{36}O_3 = CH_3(CH_2)_{12}CO \cdot C_6H_5(OCH_3)_2$. B. von MAJIMA und NAKAMURA (l. c.) beschrieben, Vff. erhielten das Keton in besserer Ausbeute aus 27 g Myristylchlorid in 25 g PAe., welche 15 g $AlCl_3$ suspendiert enthalten, und 15 g Veratrol bei –5°. Nach Zugabe von 50 ccm PAe. läßt man bei 30–40° 21 bis 22 Stdn. stehen. Aus A. Aggregat farbloser Nadeln vom F. 73–75°. Mit konz. H_2SO_4 gibt das Keton eine Rotfärbung. — *Tetradecylveratrol*, $C_{22}H_{38}O_3 = CH_3(CH_2)_{13} \cdot C_6H_5(OCH_3)_2$. B. durch Reduktion des vorstehenden Ketons. Die Reduktion geht ziemlich langsam von statten, und es werden größere Mengen Zinkamalgam gebraucht, auch ist die Dauer eine außerordentlich lange. Aus h. A. prismatische

Krystalle vom F. 47—49°. MAJIMA und NAKAMURA (l. c.) geben 49—50°. Diese Verb. existiert in zwei Modifikationen, die eine schmilzt bei 37—38,5°, die andere bei 47—49°. Die erste Modifikation wandelt sich bei gewöhnlicher Temp. langsam in die höher schmelzende Isomere um. Schmilzt man die erste Form im Capillarrohr und läßt in Eis erstarren; so liegt der F. bei 37—38,5°, kurz nach dem Eintreten der Schmelze tritt Festwerden ein, und liegt der F. jetzt bei 47—49°. Die niedrig schmelzende Verb. wird ebenfalls durch Krystallisation aus A. erhalten. Der F. ist identisch mit dem des Dimethyläthers des Hydrourushiols (MAJIMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2729; C. 1912. II. 1560). Tetracyclveratrol gibt mit konz. HNO_3 (D. 1,42) eine *Mononitroverb.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)_2$. Aus PAe. Flocken vom F. 91—93°. MAJIMA und NAKAMURA (l. c.) geben den F. des Mononitroderivates des Dimethyläthers des Hydrourushiols zu 72—73° an. — *1,4-Myristyläthoxybenzol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Nach der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. aus Myristylchlorid und Phenetol erhalten. Aus A. farblose Krystalle vom F. 66—67°. — *1,4-Tetradecyläthoxybenzol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. B. aus dem vorstehenden Keton. Aus A. F. 36—36,5°. — Gibt beim Erhitzen mit HJ im Druckrohr bei 155—156°, sowie beim Kochen mit HCl in Eg. (2—3 Stdn. bei 150—160°) *1,4-Tetradecylphenol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. Unl. in W. u. wss. NaOH. Aus PAe. dicke Prismen. F. 73—74°. — *1,4-Myristylphenol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. B. aus Myristylchlorid und Phenetol bei Ggw. von AlCl_3 in CS_2 (trocken). Aus viel PAe. rotes Pulver vom F. 74—75°. Eine Reduktion zu *1,4-Tetradecylphenol* tritt nur langsam und in geringer Menge ein. — *Dimethyläther des Myristylhydrochinons*, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2 = \text{I}$. B. nach der FRIEDEL-

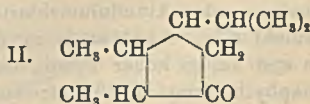
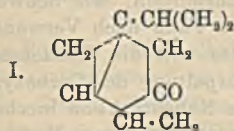


CRAFTSschen Rk. aus Hydrochinon-dimethyläther und Myristylchlorid in PAe. bei Ggw. von AlCl_3 . Aus A. Platten vom F. 51—52°. In wss. Alkali unl., in k., alkoh. Alkali

l. — *Dimethyläther des Tetradecylhydrochinons*, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2 = \text{II}$. B. durch Reduktion des vorstehenden Ketons. Sil. in k. Ä., PAe., swl. in k. A., unl. in k. alkoh. Alkali. Aus PAe. Aggregate kurzer Nadeln vom F. 65°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1259—68. Juni. [10/4.] New Haven, Conn. SHEFFIELD Chem. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Emil Fischer, *Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1170—1201. Juni [30/4.] — C. 1913. II. 2126.) STEINH.

Marcel Godchot, *Über das Thuyon und Thuyamenthon: direkter Übergang des einen in das andere*. Es gelingt leicht, Thuyon (I) direkt in Thuyamenthon



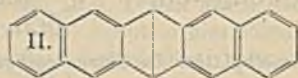
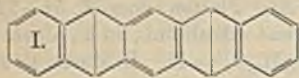
(II.) überzuführen, wenn man ersteres der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 175 bis 180° unterwirft. *Thuyamenthon*, Kp. 207—209°, D.²⁰ 0,8844, $n_D^{20} = 1,4526$, auch durch Reduktion von *Isothuyon* mittels H in Ggw. von Ni bei 175—180° erhältlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1807—8. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

N. Puschin und J. Krieger, *Über das Gleichgewicht im System Arsenbromid und Naphthalin*. Die Unters. des Zustandsdiagrammes $\text{AsBr}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_8$ führte zu

folgenden Ergebnissen. Die Komponenten bilden eine bestimmte chemische Verbindung $C_{10}H_8 \cdot 2AsBr_3$, von gelber Farbe und dem F. $19,8^\circ$. Das System weist zwei eutektische Punkte auf, und zwar einen im stabilen Gebiet bei $17,2^\circ$ und der Zus. 19,5 Mol.-% $C_{10}H_8$ (zwischen den Phasen $AsBr_3$ u. $C_{10}H_8 \cdot 2AsBr_3$) und einen zweiten im labilen Gebiet bei 10° und 27 Mol.-% $C_{10}H_8$ (Phasen $AsBr_3$ u. $C_{10}H_8$); ferner ist ein Übergangspunkt bei 33 Mol.-% $C_{10}H_8$ und $19,8^\circ$ vorhanden. Die Bestst. der *Molekulardepressionen* von $AsBr_3$ in Naphthalin haben ergeben, daß beide Stoffe beim Lösungsvorgang ein normales Molekulargewicht besitzen. Die *Molekulardepression* von $AsBr_3$ wurde zu $\epsilon = 185$, diejenige von Naphthalin zu $\epsilon = 70$ gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 559—65. 23/5. St. Petersburg. Elektrotechn. Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

Ernst Philippi, *Lineares Dinaphthantracen*. III. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 34. 705; C. 1913. I. 2119.) Durch Reduktion von Diphthaloylbenzol mit HJ (D. 1,9) u. P bei $160-170^\circ$ entsteht ein *Tetrahydrodinaphthantracen*, $C_{22}H_{18}$; Krystalle (aus Bzl.), F. $244-245^\circ$; gibt bei der Zinkstaubdest. ein Prod. vom F. 270° (aus Bzl.) nach vorherigem Erweichen und Rosafärbung über 240° . Führt man die Reduktion mit HJ + P bei $110-120^\circ$, so erhält man bei fraktionierter Krystallisation 2 Substanzen vom F. $244-245^\circ$, bzw. 270° (Verfärbung über 240°). Das höher schm. Prod. ist anscheinend ein Gemisch des Tetrahydrodinaphthantracens vom F. $244-245^\circ$ mit nicht hydriertem KW-stoff, der seinerseits wieder mit Oxydationsprod. verunreinigt ist (vgl. W. H. und M. MILLS, Journ. Chem. Soc. London 101. 2194; C. 1913. I. 623); durch Dest. des rohen Tetrahydro-KW-stoffes über reduzierte Kupferspäne bei gewöhnlichem Druck und eben sichtbarer Rotglut im Kohlensäurestrom entsteht unter minimaler Verkohlung *lineares Dinaphthantracen*, $C_{22}H_{14} = I.$ oder *II.*; weiße Krystalle (aus Bzl.), F. $270-271^\circ$

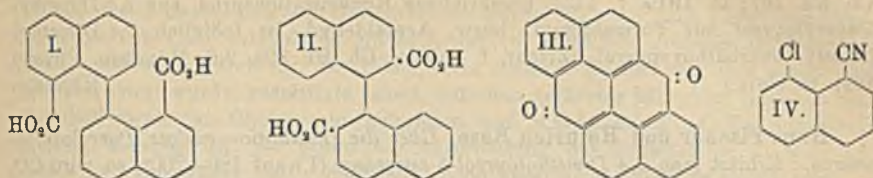


ohne vorheriges Sintern oder Verfärben; I. in konz. H_2SO_4 mit Amethystfarbe, die bald in Olivgrün übergeht. Nimmt beim Aufbewahren anscheinend O auf u. löst sich dann in konz. H_2SO_4 mit Amethystfarbe, die bald tiefblau, nach mehreren Stdn. allmählich olivgrün wird. (Monatshefte f. Chemie 35. 375—82. 8/5. [5/2.*] Wien. II. Chem. Univ. Lab.)

HÖHN.

Ludwig Kalb, *Über Anthanthron*. I. Mitteilung. Die 1,1'-Binaphyl-8,8'- und 2,2'-dicarbonsäure der Formeln I. und II. lassen sich in ein und dasselbe neue Chinon der Formel III., welches *Anthanthron* genannt werden soll, überführen. Die Rk. erfolgt besonders glatt mit sauren Kondensationsmitteln, wie Schwefelsäure, Chlorsulfosäure oder Aluminiumchlorid, in letzterem Falle nach Verwandlung in die Säuredichloride. Aber auch in der Kalischmelze tritt die Kondensation ein, allerdings erst bei so hoher Temp., daß daneben Abspaltung der Carboxylgruppen unter Binaphylbildung stattfindet; auf eine weitere Nebenreaktion hierbei deutet die Tatsache hin, daß man nicht das Chinon selbst, sondern dessen Hydroverb. erhält, welche der Schmelze violette Farbe erteilt. Bei der sauren Kondensation wird deutlich erkennbar eine Zwischenstufe durchgegangen, welche wahrscheinlich Prodd. mit einseitig geschlossenem Ring (Naphthobenzanthroncarbonsäuren) entsprechen. Das Anthanthron enthält die Ketogruppen in amphi-Stellung. Diese Amphi-verb. zeigt im Gegensatz zum amphi-Naphtho- u. Chrysochinon eine außerordentliche Beständigkeit, die an Anthrachinon erinnert; doch läßt sich Anthanthron noch durch Zinnchlorür zu seiner Hydroverb. reduzieren. — Anthanthron ist ein ausge-

sprechener Küpenfarbstoff. Seine Körperfarbe ist orange, die Färbung auf Baumwolle gleicht der orangegelben des Pyranthrons. Bemerkenswert ist die Widerstandsfähigkeit der Verb. gegenüber Ätzalkalien und Oxydationsmitteln. Sulfurierung tritt nur schwer ein, leicht dagegen Nitrierung in Ggw. von konz. Schwefelsäure.



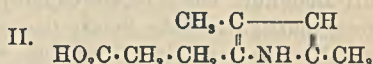
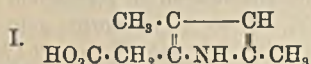
Experimentelles. *8,1-Chlornaphthonitril*, $C_{11}H_9NCl$ (IV.); bearbeitet von **Arnulf Lechner**; aus *8,1-Chlornaphthylamin* durch Diazotieren u. Behandeln mit Kupfercyanürslg.; rötliche Spieße (aus wss. A., 1 Tl. W. + 2 Tle. Sprit); geht bei 12-stdg. Kochen mit einer Mischung von konz. H_2SO_4 , Eg. und W. in *8,1-Chlornaphthoesäureamid* (rötliche Nadeln aus A. vom F. 203,5°; sll. in k. rauch. HCl) über, welches, im Entstehungsgemisch mit salpetriger S. (festem Nitrit) nach **BOUVEAULT** behandelt, die *8,1-Chlornaphthoesäure* ergibt; eine beigemengte Nitrosäure wird durch Reduktion derselben mittels Zinkstaub und HCl entfernt. Der über das Chlorid mit Na-Äthylat dargestellte *8,1-Chlornaphthoesäureäthylester* gibt bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 290° mit Kupferbronze und einer Spur Jod *1,1'-Binaphthyl-8,8'-dicarbonsäureester*, $C_{26}H_{22}O_4$ (vgl. I.; **Arnulf Lechner**); schwach gelbliche, langgestreckte Täfelchen (aus Aceton); F. 183°; wl. in Ä. und Bzl.; geht beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad bis zur reinen Grünfärbung der Fl. über in *Anthanthron*; $C_{22}H_{10}O_2$ (III.); orangefarbene, flache Spieße (aus Nitrobenzol); schm. oberhalb 300°; bei sehr hohem Erhitzen findet unter teilweiser Zers. Sublimation statt; l. in Anilin, swl. in Ä., Eg., A. u. Bzl.; die Lsgg. zeigen rein gelbe Farbe. — *1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure* (II.). Die Vorschrift zur Darst. stammt von **LÜTTINGHAUS** u. **BRÄREN** aus der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik; die Tetrazoverb. aus *2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl* wird mit Kupfercyanür in das Nitril der Dicarbonsäure übergeführt, aus welchem die S. durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoh. NaOH auf ca. 175° erhalten wird; die rohe S. wird durch Kochen mit einer wss. Suspension von MgO in das II. Mg-Salz übergeführt und dieses von den schwerer l. Mg-Salzen der begleitenden SS. durch Filtration getrennt; die S. schm. nach dem Umlösen aus Xylol bei 266°; sie geht (Vorschrift aus der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik) durch Erhitzen mit Nitrobenzol und PCl_5 auf dem Wasserbad, Zufügen von $AlCl_3$ und Erwärmen bei 60–65° ebenfalls in *Anthanthron* (III.) über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1724–30. 13/6. [13/5.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

Hans Fischer und **A. Hahn**, *Über Brommesoporphyrin und die Reduktion von Blut- und Gallenfarbstoff bei Gegenwart von kolloidem Palladium*. (Vgl. **FISCHER**, **RÖSE**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2460; C. 1913. II. 1227.) Durch Auflösen von *Mesoporphyrin* in Eg. und HBr und Versetzen mit H_2O_2 , oder durch Zusatz von Br zu einer Lsg. von *Mesoporphyrin* in Eg.-HBr erhält man ein Bromsubstitutionsprod. des *Mesoporphyrins*, das 5 oder 6 Atome Br enthält: violette Krystalle, die langsam, aber ständig, HBr abgeben, l. in Aceton; durch Zn + Eg. zu *Mesoporphyrin* reduzierbar. *Mesoporphyrindiäthylester* gibt bei der Bromierung gleichfalls ein 5 oder 6 Atome Br enthaltendes Substitutionsprodukt. — *Hämין* aus Karpfenblut liefert bei Behandlung mit Eg.-HBr und NaOH *Hämatoporphyrin*. — Durch Reduktion von *Hämín* oder *Bilirubin* mit H u. kolloidem Pd und nachfolgende Oxy-

dition mit PbO_2 wurde Methyläthylmaleinimid erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 174—83. 5/6. München. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Hans Fischer, *Pyrrrole*. Das von FISCHER u. ZIMMERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 167; C. 1914. I. 1434) beschriebene Kondensationsprod. aus 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol mit Formaldehyd, bezw. Acetaldehyd, ist lediglich 2,4-Dimethyl-5-acetyl-3-carbäthoxy-pyrrol. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 308. 9/6. München. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Hans Fischer und Heinrich Röse, *Über die Destillation einiger Pyrrrolcarbon-säuren*. Erhitzt man 2,4-Dimethylpyrrol-5-essigsäure (I.) auf 180—200°, so wird CO_2 abgespalten, u. es resultiert 2,4,5-Trimethylpyrrol. — 2,4-Dimethylpyrrol-5-propion-säure (II.) liefert bei der Dest. im wesentlichen 2,4-Dimethylpyrrol unter Abspaltung



des ganzen Propionsäurerestes. — Die Dest. der Trimethylpyrrol- β -propionsäure ergab unter Abspaltung von Essigsäure Tetramethylpyrrol. — Bei der Reduktion des Hämins mittels $\text{Eg.} + \text{HJ}$ wurde neben den schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 793; C. 1914. I. 1437) beschriebenen Prodd. Trimethylpyrrolpropionsäure gewonnen. Das Pikrat dieser S., $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$, schm. bei 124—125°. — Durch Oxydation von Bilirubin mit NaNO_2 in essigsaurer Lsg. wurde ein neuer Körper vom F. 87—88° erhalten; er krystallisiert aus W. in farblosen Nadeln oder Prismen u. löst sich in NaOH mit intensiv gelber Farbe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 184—93. 5/6. München. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

William Küster und Karl Reihling, *Über Bromhämine*. I. Mitteilung. (Vgl. KÜSTER, GREINER, Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 185; C. 1913. II. 1225.) Durch Eintragen von Blut in Eg. , dem 25%ig., mit NH_4Br gesättigte HBr -Säure zugesetzt ist, erhält man *Acet(brom)hämin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4\text{BrFe}$, Krystalle, l. in 5%ig. Sodalslg., $\frac{1}{2}$ -n. NaOH oder $\frac{1}{2}$ -n. NH_3 unter fast vollständiger Abspaltung des Br. — Bei Behandlung mit 66%ig. HBr und CH_3OH liefert diese Verb. *Dimethyl(brom)acethämin*, $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4\text{BrFe}$, Krystalle aus Chlf. , l. in Chlf. , Bzl. , unl. in CH_3OH ; identisch mit einem der beiden aus Dimethylde(hydrochlorid)hämin u. HBr gewonnenen Dimethyl(brom)hämine. — Dimethyl(brom)acethämin kann auch aus Dimethyl(chlor)acethämin gewonnen werden dadurch, daß man letzteres in Chlf. löst und in sd., mit 66%ig. HBr gesättigten CH_3OH einträgt. — Die Methylierung des (Brom)hämins mit CH_3OH u. HBr liefert ein *Monomethyl(brom)- β -hämin*, $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{BrFe}$, Würfel aus Chlf. — Für das nach dem MÖRNERschen Verf. dargestellte Hämin empfiehlt es sich, den Namen β -Hämin wieder einzuführen, wogegen das als Acethämin unterschiedene Hämin zweckmäßig α -Hämin genannt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 115—50. 27/5. Stuttgart. III. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HENLE.

William Küster, Karl Reihling und B. Schmiedel, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe*. VII. Mitteilung. *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Bilirubin und über die Aufarbeitung von Gallensteinen*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 63; C. 1909. I. 1433.) Durch Erhitzen einer Aufschwemmung von Bilirubin in Eg. mit FeCl_3 -Lsg. erhält man einen Farbstoff, der die Zus. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_4$ zu besitzen scheint und als *Dehydrooxybilirubin* bezeichnet werden soll: grüne M. aus sd. A. oder Eg. , l. in Eg. , sd. A., unl. in W., Ä., l. in NaOH . — Ag-Salz , $\text{Ag}_2\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_4$, Nd. — Neben Dehydrooxybilirubin entsteht bei der Oxydation des

Bilirubins durch FeCl_3 noch ein in Eg. unl. schwarzer Körper von der Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, welcher *Bilinigrin* genannt werden soll: amorphe M., unl. in organischen Lösungsmitteln. — Na-Salz, $\text{Na}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, unl. in W. — K-Salz, $\text{K}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, unl. in W. — Ag-Salz, $\text{Ag}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, Nd.

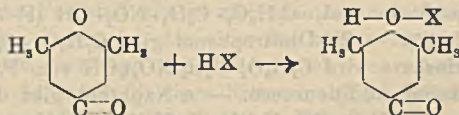
Bei der Aufarbeitung von Gallensteinen wurde, als man nach Einw. von verd. Essigsäure mit Chlf. extrahierte, ein hellorangerot gefärbtes, unreines Bilirubin erhalten. Als dann durch Eg. das Choleprasin entfernt worden war und erneut mit Chlf. extrahiert wurde, resultierte reines, rotbraun gefärbtes Bilirubin; letzteres war scheinbar vorher an Choleprasin gebunden und wurde durch sd. Eg. aus dieser Bindung herausgelöst. — Wenn die Aufarbeitung der Gallensteine so weit getrieben ist, daß weder Chlf., noch Eg., noch organische Substanz extrahieren, so hinterbleibt ein Körper, der ebenso wie Bilinigrin unl. Alkalisalze liefert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 58—77. 27/5. Stuttgart. III. chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

HENLE.

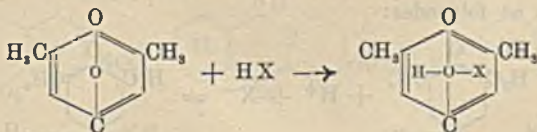
Alexander Ellinger und Claude Flamand, Triindylmethanfarbstoffe. IV. Mitteilung. (Forts. von Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 365; C. 1912. II. 835.) Löst man die *Leukoverbindung aus Indolaldehyd und B₃-Chlor-Pr₂-methylindol*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{ClN}\cdot\text{CH}_3)_2$, in Essigester und erwärmt mit 20%ig. H_2SO_4 , so erhält man ein krystallinisches, unscharf bei 215° schm. schwefelsaures Salz, das unter Einw. von verd. NH_3 in die entsprechende Farbbase übergeht. Letztere ist eine gelbe, krystallinische M., schm. bei $222\text{--}225^\circ$ und zeigt bei der Analyse die Zus. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ON}_3\text{Cl}_2$. Die von den Vf. vertretene Auffassung der Farbstoffe aus Methylindolaldehyd und aus Indolaldehyd als Triindylmethanfarbstoffe wird demnach gegenüber SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2539; C. 1913. II. 1488) aufrecht erhalten; allerdings ist noch nicht mit Sicherheit bewiesen, daß die Farbsalze der Vf. und die von SCHOLTZ identisch sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 15—20. 27/5. Königsberg. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exp. Pharmak.)

HENLE.

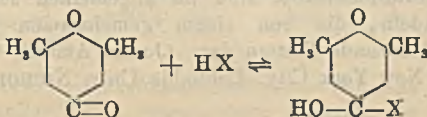
James Kendall, Die Additionsverbindungen von Dimethylpyron und organischen Säuren. Die Additionsverb. von *Dimethylpyron* und SS. sind in bezug auf die Oxoniumtheorie von COLLIE und TICKLE (Journ. Chem. Soc. London 75. 710; C. 99. II. 185 und 370) von besonderem Interesse. Die genannten Autoren geben den Additionsverb. die Formulierung:



Später schlägt COLLIE (Journ. Chem. Soc. London 85. 973; C. 1904. I. 453 u. 711) folgende Strukturformeln vor:

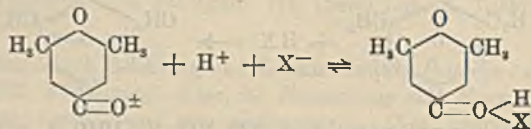


GOMBERG und CONE (LIEBIGS Ann. 376. 217; C. 1910. I. 442) geben der Rk. das Schema:



Vf. hat eine Reihe von Additionsverbb. des Dimethylpyrrons mit organischen SS. (einbasischen, aliphatischen und aromatischen SS. wie auch Phenolen beschrieben. Mit Ameisensäure resultieren zwei Verbb. $2C_7H_8O_2 \cdot 3HCOOH$ und $C_7H_8O_2 \cdot 2HCOOH$ mit den FF. 19,6° und 19°. Aus der Gefrierpunktskurve folgt, daß beide Verbb. im flüssigen Zustande stark dissoziiert sind. — Mit Eg. resultiert $C_7H_8O_2 \cdot CH_3 \cdot COOH$. F. 30° (durch Extrapolation bestimmt). Die Verb. ist bei ihrem Maximum nicht stabil. Das Salz kann nur aus Lsgg., die überschüssige Eg. enthalten, kristallisiert werden. — Mit Chloressigsäure resultiert $C_7H_8O_2 \cdot CH_2Cl \cdot COOH$, F. 39,9°. Stabil beim Maximum. — Mit Dichloressigsäure wird $C_7H_8O_2 \cdot CHCl_2 \cdot COOH$ erhalten, F. 22,9°. — Trichloressigsäure gibt zwei Verbb. $C_7H_8O_2 \cdot CCl_3 \cdot COOH$ (F. 44,8°) und $C_7H_8O_2 \cdot 2CCl_3 \cdot COOH$ (F. 66,8°). Beide Verbb. sind ganz stabil und sehr wenig dissoziiert. — Trichlorbuttersäure gibt zwei Verbb. $C_7H_8O_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2 \cdot COOH$ (F. 56,2°) und $C_7H_8O_2 \cdot 2CH_2 \cdot CHCl_2 \cdot COOH$ (F. 33,8°). — Mit Trichlormilchsäure resultiert $C_7H_8O_2 \cdot CCl_3 \cdot CHO \cdot COOH$ (F. 54,5°). — Mit β -Jodpropionsäure ist keine Verb. isoliert. — Crotonsäure gibt $C_7H_8O_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$, F. 52,2° (durch Extrapolation). Die Verb. ist bei ihrem Maximum nicht stabil und kristallisiert nur aus Lsgg., die überschüssige S. enthalten. — α -Chlorcrotonsäure gibt $C_7H_8O_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CCl \cdot COOH$ vom F. 45,8°. — Mit Benzoesäure wird die Verb. $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_5 \cdot COOH$ vom F. 50,5° erhalten. — *o*(m,p)-Toluylsäure ergeben Verbb. der Zus. $C_7H_8O_2 \cdot C_7H_7 \cdot COOH$ u. den FF. 48,0, 64,1° und 88°. — Phenylessigsäure (α -Toluylsäure) gibt eine Verb. $C_7H_8O_2 \cdot C_7H_7 \cdot COOH$ vom F. 24,6° (durch Extrapolation). — Salicylsäure gibt $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ vom F. 71,9°. — *o*-Nitrobenzoesäure ergibt $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COOH$ vom F. 72,3°. — Mit Zimtsäure resultiert $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$ vom F. 73,2°. — Hydrozimsäure gibt keine feste Verb., doch scheint wie auch im Falle der β -Jodpropionsäure eine Verb. in der Lsg. zu resultieren. — Mit Mandelsäure werden zwei Verbb. erhalten, $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$ (F. 69,3°) und $C_7H_8O_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$ (F. 74,0°).

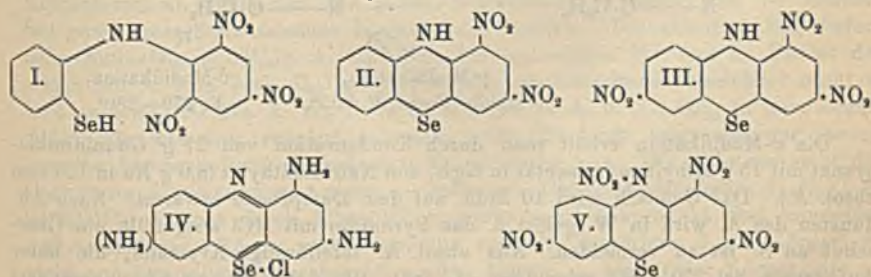
Mit Phenol resultiert die Verb. $C_7H_8O_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot OH$ vom F. 36,8°. — *o*-Kresol gibt die Verbb. $C_7H_8O_2 \cdot C_7H_7OH$ (F. 54,4°) u. $C_7H_8O_2 \cdot 2C_7H_7 \cdot OH$ (F. 50,4°). — Mit *m*-Kresol resultiert $C_7H_8O_2 \cdot 2C_7H_7 \cdot OH$ vom F. 25,4° und mit *p*-Kresol, $C_7H_8O_2 \cdot C_7H_7OH$ (F. 29,5°) und $C_7H_8O_2 \cdot 2C_7H_7OH$ (F. 20,3°). Aus der Form der Gefrierpunktskurve folgt, daß eine dritte Verb. von der Zus. $C_7H_8O_2 \cdot 4C_7H_7 \cdot OH$ existiert. — *o*-Nitrophenol gibt keine Additionsverb. *m*-Nitrophenol gibt $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_4NO_2 \cdot OH$ vom F. 68,8°, und *p*-Nitrophenol, $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$ (F. 72,3°) und $C_7H_8O_2 \cdot 2C_6H_4NO_2 \cdot OH$ (F. 58,2°). — 2,4-Dinitrophenol gibt $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ vom F. 78,4°. — Mit Pikrinsäure wird $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ vom F. 100,8° erhalten. — Trinitrotoluol gibt keine Additionsverb. — α -Naphthol gibt die Verbb. $C_7H_8O_2 \cdot C_{10}H_7OH$ (F. 69,8°) u. $2C_7H_8O_2 \cdot 3C_{10}H_7OH$ (F. 79,1°) u. β -Naphthol gibt $2C_7H_8O_2 \cdot 3C_{10}H_7OH$ (F. 39,5°) und $C_7H_8O_2 \cdot 2C_{10}H_7OH$ (F. 44,6°). Nach Ansicht des Vf. ist die Rk. eine ionische, und die erhaltenen Verbb. sind wahre Oxoniumsalze. Das Reaktionsschema ist folgendes:



Die erhaltenen Additionsverbb. sind im allgemeinen schöne Krystalle und stellen entweder Nadeln, die von einem gemeinsamen Zentrum ausgehen, Sternbüschel oder glänzende Platten dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1222 bis 1243. Juni [9/4.*] New York City. Columbia Univ. NICHOLS Lab. of Inorganic Chem.)

STEINHORST.

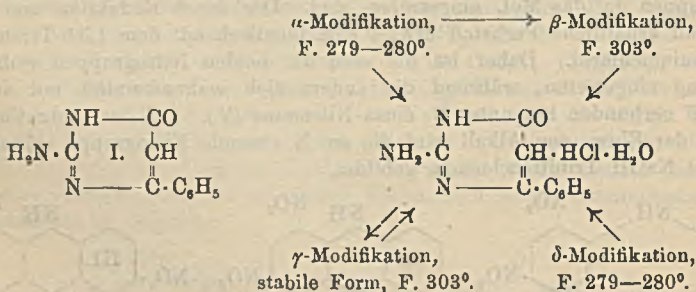
Hugo Bauer, *Über Selenazinfarbstoffe*. Pikrylchlorid wirkt auf das Zinksalz des *o*-Aminoselenophenols (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 92; C. 1913. I. 703) unter B. von Pikrylaminoselenophenol (I.), während die freiwerdende HCl durch das Zink gebunden wird, so daß ein Zusatz von Na-Acetat nicht nötig ist. Den Eigenschaften des Kondensationsprod. nach dürfte der Eingriff des Pikrylchlorids an der Aminogruppe stattgefunden haben, wie auch aus Gründen der Analogie mit den Rkk. in der Schwefelreihe zu erwarten war. Die Löslichkeit in Soda deutet auf das Freibleiben der Selenomercaptangruppe, während eine primäre Aminogruppe, z. B. mit Dimethylaminobenzaldehyd sich nicht mehr nachweisen läßt. Das Vorhandensein einer in A. II., braunen, nicht näher untersuchten Substanz in den Mutterlaugen des Kondensationsprod. deutet jedoch auch auf die Möglichkeit der B. eines isomeren Kondensationsprod. — Die Schließung des Selenazinringes im Pikrylaminoselenophenol (I.) erfolgt unter Abspaltung von salpetriger S. Das entstehende 1,3-Dinitroselenazin (II.) zeigt die gleichen Eigenschaften wie das entsprechende Dinitrothiazin. Durch vorsichtiges Nitrieren wird es in 1,3,6-Trinitroselenazin (III.) übergeführt. Daß die neu eingeführte Nitrogruppe die Stellung 6 einnimmt, ist wahrscheinlich, nachdem diese Konstitution für das Trinitrothiazin bewiesen ist. Die charakteristische Eigenschaft der entsprechend substituierten Nitrophenoxazine und -thiazine, intensiv gefärbte, alkohollösliche Na-Salze zu bilden, zeigen auch die Nitroselenazine. — Die Reduktion der Nitrokörper führt zu Zinndoppelsalzen der Aminoselenazine, welche durch Oxydation in Selenazinfarbstoffe übergehen, die in Anlehnung an KEHRMANN *o*-chinoid formuliert und als Phenazselenoniumsalze (IV.) bezeichnet werden. Der Diaminofarbstoff ist mit braungrüner, der Triaminofarbstoff mit violetter Farbe in W. l. Auf tannierter Baumwolle zeigt der violette Farbstoff eine blautichigere Nuance als das entsprechende Thiazinderivat. (Das Selen wirkt also auch in diesem Falle stärker vertiefend als der Schwefel.) Der Selenazinring zeigt gegenüber dem Thiazinring eine größere Empfindlichkeit, die besonders bei der Reduktion (leichtere Zerstörung unter Entbindung von Selenwasserstoff) zutage tritt. — Selenazinfarbstoffe machen (gleich Oxazinen und Thiazinen) Trypanosomen blepharoplastlos. — Wendet man bei der Nitrierung des Dinitroselenazins einen Überschuß von Salpetersäure an, so läßt sich aus der tiefrot gefärbten Lsg. eine Substanz isolieren, bei welcher zwei weitere Nitrogruppen in das Mol. eingetreten sind. Der durch Reduktion und folgende Oxydation erhaltliche Farbstoff erwies sich identisch mit dem 1,3,6-Triaminophenanzselenoniumchlorid. Daher ist die eine der beiden Nitrogruppen wohl in die 6-Stellung eingetreten, während die andere sich wahrscheinlich mit dem Ringstickstoff verbunden hat unter B. eines Nitramins (V.). Bei der Reduktion sowohl wie bei der Einw. von Alkali wird die am N sitzende Nitrogruppe abgespalten u. z. B. mit NaOH Trinitroselenazin gebildet.



Experimentelles. *o*-Pikrylaminoselenophenol (I.); aus Pikrylchlorid, gel. in h. A., und dem mit 50%ig. A. angeriebenen Zinksalz des *o*-Aminoselenophenols

auf dem Wasserbad; braunrotes, wl. Pulver; unl. in W., l. in NaOH mit brauner Farbe; geht, mit A. angerührt, beim Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH auf dem Wasserbad über in *1,3-Dinitroselenazin*, $C_{12}H_7O_4N_8Se$ (II.); fast schwarze Nadelchen (aus Bzl.); F. 195—196°; swl. in A., l. in Eg. mit dunkelroter Farbe; die alkoh. Suspension färbt sich mit NaOH violett (B. des Na-Salzes); geht mit Eg. und HNO_3 (oder mit $NaNO_2$) über in *1,3,6-Trinitroselenazin*, $C_{12}H_5O_8N_8Se$ (III.) [undurchsichtige Prismen (aus Bzl.); schm. unscharf bei 220—223°; l. in Eg., swl. in A.; die alkoh. Suspension liefert mit NaOH die reinblaue Färbung des Na-Salzes]. und in *1,3,6-Trinitroselenazinnitramin*, $C_{12}H_5O_8N_8Se$ (V.); dunkelrote Krystalle (aus Bzl.); F. 182°; ll. in Eg., wl. in A. — *1,3-Diaminophenazselenoniumchlorid*, $C_{12}H_{10}N_4ClSe$ (vgl. IV.); das Zinn doppelsalz entsteht aus mit A. angefeuchtetem *1,3-Dinitroselenazin*, $SnCl_2$ u. HCl bei nicht viel über 30°; das Chlorid bildet dunkelgrüne Nadeln (aus W. + konz. HCl), welche lufttrocken $3H_2O$ enthalten; der im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei werdende Farbstoff zieht an der Luft wieder 1 Mol. H_2O an; l. in konz. H_2SO_4 mit brauner, in der Durchsicht roter Farbe. Die freie Base bildet rote Flocken, welche von Ä. mit oranger Farbe aufgenommen werden. — *1,3,6-Triaminophenazselenoniumchlorid*, $C_{12}H_{11}N_4ClSe$ (vgl. IV.); entsteht aus *1,3,6-Trinitroselenazin* in gleicher Weise wie die Diaminverb. bei 50—80°; metallisch grün-glänzende Nadelchen (aus h. W.) mit $1\frac{1}{2}H_2O$; ist trocken hygroskopisch u. zieht rasch 1 Mol. H_2O an; ll. in h. W. mit violetter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelblauer Farbe, welche auf Zusatz von W. bräunlichgrün wird. Die Base bildet rotbraune Flocken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1873—81. 13/6. [28/5.] Chem. Abt. GEORG SPEYER-Haus, Frankfurt a. M.) BLOCH.

Treat B. Johnson und Arthur J. Hill, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 70. *Der Isomerismus des 4-Phenylisocytosins*. (Teil 69, S. 147.) JAEGER (LIEBIGS Ann. 262. 372) erhielt aus Guanidincarbonat und Äthylbenzoylacetat in alcoh. Lsg. erhitzt *2-Amino-4-phenyl-6-oxypyrimidin (4-Phenylisocytosin)* (I.) (F. 294°). WARMINGTON (Journ. f. prakt. Ch. [2] 47. 214) isolierte eine isomere Form vom F. 272—274°. Vf. haben die Unterss. WARMINGTONS nachgeprüft und sind zu einigen überraschenden Resultaten gekommen. Es gelang die Herst. von vier Modifikationen des 4-Phenylisocytosins:



Die α -Modifikation erhält man durch Kondensation von 27 g Guanidinthiocyanat mit 15 g Äthylbenzoylacetat in Ggw. von Natriumäthylat (8,9 g Na in 120 cem absol. A.). Das Gemisch wird 10 Stdn. auf dem Dampfbade erwärmt. Nach Abdunsten des A. wird in W. gelöst u. das Pyrimidin mit HCl ausgefällt, ein Überschuß an S. ist zu vermeiden. Aus absol. A. tafelförmige Krystalle, die unter Aufbrausen bei 279—280° schmelzen. L. in h. W. u. NaOH, mit SS. unverändert ausfällbar. Die α -Modifikation geht beim Kochen in alkoh. Lsg. in die β -Modifikation vom F. 303° über. Ein Gemisch beider hat den F. 303°, woraus folgt, daß

die α -Modifikation beim Erhitzen mit der β -Modifikation sich in letztere umwandelt, das gleiche ist der Fall bei längerem Stehen bei Zimmertemp. Die Krystalle bestehen aus sechseckigen Tafeln die ähnlich denen der α -Modifikation sind, im Gegensatz zu dieser aber besser ausgebildet sind. Beide Modifikationen sind gegen Alkali stabil. — In warmer HCl geben beide Modifikationen das gleiche Hydrochlorid, $C_{10}H_{10}ON_2Cl \cdot H_2O$. Aus HCl haarartige Krystalle vom F. 266° (unter Aufbrausen). Die Wasserbest. ist bei 104° auszuführen. Läßt man die theoretisch nötige Menge (NH_4OH) auf das Hydrochlorid einwirken, so entsteht eine dritte, die γ -Modifikation, F. unter Aufbrausen 303°. Weniger l. in A. als die α -, bzw. die β -Modifikation, aus h., verd. A. charakteristische, schlanke Prismen. Diese Modifikation resultiert direkt durch Digerieren (7 Stdn.) von 10 g Äthylbenzoylacetat u. 5,3 g Guanidincarbonat in 33 cem absol. A. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unl., in verd. NaOH l., mit SS. unverändert ausfällbar. Gibt mit HCl das gleiche Hydrochlorid wie die α - und β -Verb. Werden die Mutterlaugen der γ -Modifikation mit 5 g Guanidincarbonat im Druckrohr 6 Stdn. auf 160—165° erhitzt, so erhält man über das Hydrochlorid eine vierte, die δ -Modifikation, F. unter Aufbrausen 279—280°. Aus A. Tafeln oder Platten, l. in W. u. Alkali, mit SS. unverändert wieder ausfällbar. Mit HCl resultiert wiederum das gleiche Hydrochlorid. Wird das Hydrochlorid mit wss. Alkali versetzt, so resultiert die γ -Modifikation. Diese Umwandlung ist bemerkenswert, da die Herst. der δ -Modifikation über das Hydrochlorid erfolgt. Der F. der α -, der δ -Modifikation, sowie des Gemisches aus beiden liegt bei 279—280°, bei 303° schmelzen die β - und die γ -Modifikation, sowie folgende Gemische: $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$, $\beta + \gamma$, $\beta + \delta$ und $\gamma + \delta$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1201—9. Juni. [23/3.] New Haven. Conn. Sheffield Lab. of YALE Univ.)

STEINHORST.

Philip Adolph Kober und Sara S. Graves, *Verwendung der Nephelometrie bei dem Studium der Nucleasen*. Das Nephelometer kann beim Studium der Hefenucleinsäure verwendet werden, wenn zum Ausfällen eine 0,2%ige Lsg. von saurem Eialbumin benutzt wird. Dies Reagens wird in verd. Lsgg. durch die meisten Substanzen, die bei physiologischen Arbeiten vorkommen, nicht merklich beeinflusst u. kann ein Teil Hefenucleinsäure in 1 000 000 Tln. W. leicht nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1304—10. Juni [8/4.*] New York. HARRIMAN Research. Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

Josef Hebling, *Abbau der Chondroitinschwefelsäure über krystallinische Produkte*. I. Mitteilung. Chondridin und salzsaurer Chondrosinäthylester. Der Vf. konnte mehrere krystallisierende Derivate, welche der Chondroitinschwefelsäure noch sehr nahe stehen, darstellen, als er zur Spaltung nach Vorschlag von HOFMEISTER an Stelle von Mineralsäuren Oxalsäure anwandte und zur Bindung frei gewordener Schwefelsäure Bariumoxalat zusetzte. Die erhaltene Lsg. lieferte beim Einlaufen in 95%ig. A. einen weißen, pulverigen Nd. und im Filtrat desselben mit Ä. eine Verb. $C_{12}H_{23}O_{12}N$, welche als Chondridin bezeichnet wird; sie ist l. in etwa 100 Tln. k. W., ll. in h. W., unl. in Ä. u. Ä.; $[\alpha]_D$ in wss. Lösung +41°; die wss. Lsg. reagiert schwach sauer (die Verb. zeigt also nur geringe basische Eigenschaften); sie reduziert FEHLINGSche Lsg. Die Substanz steht dem Chondrosin SCHMIEDEBERGS nahe. — Salzsaurer Chondrosinäthylester, $C_{12}H_{20}O_{11}N \cdot (C_2H_5)HCl$. In dem durch Alkoholfällung erhaltenen Rohprodukt sind mindestens drei verschiedene Körper vorhanden, und zwar 1. Chondridin, 2. ein Körper, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, 3. ein dritter Körper, der gut krystallisierte. Dieser, sowie das Chondridin, lassen sich leicht in den salzsauren Chondrosinäthylester, $C_{12}H_{20}O_{11}NCl$, überführen durch Stehen mit ca. 5% HCl ent-

haltendem absol. A.; aus haarförmigen Nadeln gebildete Büscheln, die makroskopisch öfters als Flocken erscheinen; zerfließt an der Luft. Im Mittel $[\alpha]_D = +34,8^\circ$; 1 Mol. des Esters reduziert 5,11 Mol. CuO. — Chondrosin verhält sich nach der Esterbildung sonach wie eine Aminosäure. — Zum Absaugen u. Waschen des hygroskopischen Chlorhydrats des Chondrosinäthylesters mit Ä. wurde eine für diesen Zweck allgemein brauchbare Filtriervorrichtung zusammengestellt. (Biochem. Ztschr. 63. 353—58. 6/6. [20/4.] Physiol.-chem. Inst. Straßburg.) BLOCH.

R. Feulgen, Über b-Nucleinsäure. Durch Beobachtung der Verflüssigungspunkte eine gelatinierten 5%ig. Lsg. von a- u. b-Nucleinsäure gelang es, die Umwandlung der a-Säure in die b-Säure direkt zu verfolgen. Nach Feststellung dieser Tatsache zeigte sich, daß die genannte Umwandlung nicht nur durch NaOH, sondern, wenn auch langsamer, auch durch Erhitzen mit Na_2CO_3 -Lsg., Na-Acetatlg. und sogar mit H_2O bewirkt werden kann; ebenso durch Erhitzen der trocknen Substanz auf 100—110°. Zur Darst. von b-nucleinsaurem Na trocknet man a-nucleinsaures Na bei 60—100° und schließlich bei 110°, löst zu 5% in W., versetzt mit etwas Na-Acetat, fällt mit A. und entwässert unter A. Zur Darst. von b-Nucleinsäure fällt man b-nucleinsaures Na mit Krystallviolett, löst in CH_3OH und fällt mit HCl. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 165—73. 5/6. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Physiologische Chemie.

W. H. Peterson, Die Formen des Schwefels in Pflanzenmaterialien und ihre Veränderung mit der Bodenkultur. (Vgl. HART, PETERSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 549; C. 1911. I. 1648.) Diese Frage erfordert sowohl vom theoretischen als auch vom landwirtschaftlichen Standpunkte aus betrachtet ein weitgehendes Interesse. Zahlreiche in dieser Hinsicht durchgeführte Unters. zeitigten viele neue schwefelhaltige Verbb., teils synthetische, teils natürliche. Der Vf. gibt den Gehalt an flüchtigem Schwefel, Sulfaten, lösl., nicht oxydiertem und unl., nicht oxydiertem Schwefel in 17 Proben von sieben verschiedenen Arten von Pflanzenmaterial an (Kraut, Rutabagas, Zuckerrüben, grüne Zuckerrübenköpfe, Alfalfaheu, Alfalfa grün, getrockneter Raps, Radieschen, Klee, Weizen [Körner], Hafer [Körner]). — Ferner beschreibt er ein neues Verf. zur Best. des flüchtigen Schwefels in Pflanzen. Das Material wird in einem Rohr mit schwefelfreier Luft getrocknet und die Gase werden durch Überleiten über erhitztes Kupferoxyd oxydiert. Bei kleinen Mengen wird der Schwefel vollständig fixiert als Kupfersulfat. — Der flüchtige S in Feldproben von Rutabagas und Kraut beträgt etwa 10% des Gesamt-S; in Radieschen und Klee (beide aus dem Gewächshaus) ist der Gehalt abhängig von der Zufuhr von Sulfaten, nach welcher er viermal so groß sein kann als ohne Sulfatzugabe. — Beim Trocknen von grünem Material im Trockenschrank tritt Verlust an flüchtigem Schwefel auf; der Verlust betrug bei Rutabagasfeldproben bis zu 20% des gesamten, bei Gewächshausproben 10—20%. — Flüchtiger Schwefel wurde auch gefunden bei Rotklee, Alfalfa, Junogras (?) u. Zuckerrübenköpfen, bei denen das V. derartiger Verbb. noch nicht bekannt war. Ebenso wurde der flüchtige Schwefel in Milch bestimmt (0,037% der feuchtigkeitsfreien Substanz; Feuchtigkeit betrug 87%). Die Natur dieser Verb. ist noch nicht ermittelt. Bei Rutabagas handelt es sich offenbar um eine Sulfidform, da bei Zusatz von Silbernitrat zum Destillat Silbersulfid gebildet wurde. — Die Sulfate in den geprüften Feldproben schwankten zwischen 10 und 50%. Wo große Mengen von Sulfaten dem Boden zugeführt wurden, konnte auch ein entsprechendes Ansteigen der Sulfate im Pflanzengewebe nachgewiesen werden. Raps, Radieschen und Klee, welche im Gewächshaus auf

schwefelarmem, aber reichlich mit Stickstoff, Phosphor und Kalium versehenen Boden gewachsen waren, enthielten keine Sulfate. — Wo dem Boden keine Sulfate zugeführt waren, wurden 90% und mehr des Gesamt-S in Form von nicht-oxydiertem Schwefel gefunden, während dessen Menge in normal gewachsenen Pflanzen 50—65% des Gesamt-S betrug. Die Pflanze benahm sich dieser Zugabe gegenüber offenbar sehr zurückhaltend und machte einen gesunden und kräftigen Eindruck, wo keine Sulfate im Gewebe gefunden werden konnten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 36. 1290—1300. Juni. [13/4.] Dep. of Agric. Chem. Univ. of Wisconsin.)

BLOCH.

F. Levallois, *Über eine Untersuchung betreffend die Veränderungen des Zuckergehaltes in der Rübe.* Vf. erörtert zunächst eingehend kritisch die Arbeiten und Meinungen über die Frage, ob der Rohrzucker in Mutterrüben bei der B. des Samens zu- oder abnimmt, und welches die Zus. der Mutterrüben zu diesem Zeitpunkt ist, und teilt dann die Ergebnisse einer größeren, von ihm angestellten Unters. mit, der zufolge der Gehalt der Mutterrüben an Rohrzucker während der Vegetation im zweiten Jahre unzweifelhaft ständig abnimmt; das Gesamtgewicht der Rüben nimmt aber zu (vgl. auch LEVALLOIS, sowie VIVIEN u. NUGES, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 517 u. 889; C. 1913. I. 1701; II. 696). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 903—9. Mai.) RÜHLE.

G. Schicht, *Über gemischte Glyceride des Leinöles.* Es ist bis jetzt nicht bekannt, in welcher Bindung die gesättigten SS. im Leinöl enthalten sind. Die große Kältebeständigkeit des Leinöles ließ vermuten, daß in ihm keine einfachen, sondern *gemischte Triglyceride von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren* enthalten sind; die Voraussetzung wurde durch die Unters. bestätigt. Das untersuchte Leinöl enthielt gemischte Stearin-, Palmitinsäure u. ungesättigte SS. enthaltende Triglyceride. Es ist möglich, daß die bei -6 bis -8° eintretende Krystallisation des Leinöles nicht spontan erfolgt, sondern durch eine Keimwrkg. ausgelöst wird. Aus dem Öle wurde nämlich neben den gemischten Triglyceriden eine geringe Menge (bis 1% der Abscheidung) eines sl. Oxydationsprod. des Öles isoliert.

Experimentelles. La Plata-Leinöl wurde einer Temp. von -8 bis -10° ausgesetzt. Die halb krystallinische Abscheidung wurde durch Leinwand filtriert und bei tiefer Temp. auf Ton stehen gelassen. Der Rückstand wurde mit auf -10° abgekühltem Aceton verrührt und bei dieser Temp. krystallisieren gelassen. Es krystallisierten nebeneinander schwerer und leichter l. Krystalle aus. Nach Aufnahme in PAe., Einengen der Lsg. und Krystallisation aus Ä.-A. und darauf aus Ä. erhielt der Vf. reinweiße Krystalle der sl. Substanz. F. dieser Fraktion I. 33—34°; F. des Schmelzflusses nach längerem Lagern 30—31°, die Konsistenz und Konstanten der Fraktion stimmen für *Linoleopalmitostearin*, $C_{18}H_{35}(OCOC_{17}H_{31})_2(OCOC_{15}H_{31})(OCOC_{17}H_{35})$. — Aus der Mutterlauge der Fraktion I. wurde eine krystallinische M. vom F. 31—32° (E. des Schmelzflusses 27—28°) erhalten. Durch Unters. der abgeschiedenen ungesättigten Fettsäuren und Best. der Konstanten wurde bewiesen, daß hier gemischte Glyceride der Öl-, Linol- u. Stearinsäure vorliegen, wahrscheinlich aus 1 Tl. *Dioleostearin* u. 2 Tln. *Linoleodistearin*. Außerdem wurde eine nach längerem Stehen schmalzartig erstarrende Substanz abgeschieden, die nach der Analyse *Oleolinoleopalmitin*, $C_{18}H_{35}(OCOC_{17}H_{33})(OCOC_{17}H_{31})(OCOC_{15}H_{31})$, zu sein scheint. Die beschriebenen Glyceride betragen jedoch kaum $\frac{1}{2}\%$ vom Ölgewicht, während das Öl 9—10% gesättigte Fettsäuren enthält. Letztere müssen demnach Komponenten anderer fl. Glyceride von sehr niedrigem F. bilden. Über deren Isolierung wird in einer späteren Abhandlung berichtet werden. (Seifenfabrikant 34. 673—74. 24/6. 717—19. 1/7. G. SCHICHT, A.-G., Aussig a. E.) SCHÖNFELD.

Gg. Heyl und P. Kneip, *Mikrosublimation von Flechtenstoffen. II. Mitteilung betr. Parmeliaarten.* (Vgl. Apoth.-Ztg. 28. 982; C. 1914. I. 269.) Die in der von TUNMANN angegebenen Weise vorgenommene Mikrosublimation der Flechten *Parmelia physodes*, *P. furfuracea*, *P. saxatilis* und *P. sulcata* ergab in allen Fällen als Sublimat *Atranorinsäure*, d. i. ein Zersetzungsprod. des Atranorins. (Apoth.-Ztg. 29. 564—66. 24/6. [März.] Darmstadt. Pharmakogn. Inst. d. Techn. Hochschule.)
DÜSTERBEHN.

G. Doby, *Über Pflanzenenzyme. I. Die Oxydasen des Maiskolbens.* Die Griffel der Maiskolben, die sich nach der Befruchtung unter Verwelkungserscheinungen braun bis schwarz färben, enthalten eine sehr wirksame *Peroxydase* neben *Oxygenase*; Tyrosinase ist nicht vorhanden. Die Peroxydase wurde durch wiederholte und sorgfältige Fällung der Extrakte zunächst mit A., schließlich mit Methylalkohol als ziemlich reines Präparat isoliert. Den Rkk. nach handelt es sich um in W. l., nicht reduzierende Polysaccharide; der Aschengehalt der reinsten, allerdings nicht dialysierten Präparate betrug immer noch 5,3, bezw. 7,8%. Mn fehlte stets, Fe dagegen war immer vorhanden, doch stand seine Menge nicht im Verhältnis zur Wirksamkeit der Präparate. Gegen H_2O_2 waren die Fermentpräparate sehr empfindlich. Daher konnte nur bei niederen H_2O_2 -Konzentrationen eine einfache Proportionalität zwischen Wrkg. und Konzentration des Ferments festgestellt werden. Die Präparate waren frei von jeder andersartigen enzymatischen Wrkg.

Zucker und Kohlenhydrate hemmen die Wrkg. der Peroxydase. Die Oxygenase kommt neben der Peroxydase nur in den Griffeln vor; im Fruchtknoten, sowie in der Blütenstandachse, die beide Peroxydase enthalten, fehlt Oxygenase ganz. Auch die Peroxydase selbst verhält sich in den verschiedenen Blütenteilen verschieden. Sie bleibt im Fruchtknoten der Menge nach unverändert, ebenso in der Achse, während sie in den Griffeln ständig zunimmt, in den unbefruchteten noch mehr als in den befruchteten. Auch die Menge der Oxygenase der Griffel wächst während der Entw. an. (Biochem. Ztschr. 64. 111—24. 13/6. [6/5.] Magyaróvár. K. Ungar. landw.-chem. Vers.-Station.)
RIESSER.

Albert Kung, *Über einige basische Extraktivstoffe des Fliegenpilzes (Amanita muscaria).* Etwa 20 kg ungetrockneter Fliegenpilze, die im Herbst 1911 in jungen Tannenwäldern in der Umgebung von Solothurn gesammelt waren, wurden zerleinert und auf basische Extraktivstoffe verarbeitet. Es wurden *Cholin*, *Putrescin*, *Hercynin* und *Betain* aufgefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 241—50. 9/6. Solothurn, Schweiz. Chem. Lab. d. Kantonschule.)
HENLE.

G. André, *Über die Schnelligkeit der Hydrolyse und Verdrängung der in den Blättern enthaltenen Stickstoffsubstanz und Mineralstoffe durch Wasser.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1528; C. 1913. I. 634.) In Fortführung seiner früheren Unters. hat Vf. am 4/5., 18/5., 15/7., 4/9. und 8/10. 1913 je 300 frische Kastanienblätter in 2500 ccm destilliertes W. gebracht, nach 1 Monat die Fl. abgossen, die Blätter sodann mit der gleichen Menge frischem W. bedeckt, nach einem weiteren Monat auch dieses W. wieder abgossen und die Blätter von neuem, diesmal für 4 Monate mit der gleichen Menge frischem W. übergossen. Die abgossenen wss. Auszüge wurden analysiert. Die Ergebnisse gleichen im großen und ganzen denjenigen des Jahres 1911 (l. c.), ergeben aber folgende neue und genauere Daten. Die Exosmose des N ist gering; sie erreicht in 6 Monaten nur 6,32% des Gesamt-N bei den jungen und nur 2% bei den ältesten Blättern. Die im ersten Monat der Wässerung in das W. übertretende N-Menge ist bei den Blättern verschiedenen Alters nahezu die gleiche, nämlich im Mittel 58,02% der Gesamtmenge des in das W. übergetretenen N. Die Exosmose des P ist bedeutend

größer und beträgt ca. 50% des in den Blättern enthaltenen P. Die jüngeren Blätter lassen im ersten Monat der Wässerung 90,37%, die ältesten nur 68,83% der insgesamt ausgeschiedenen H_2PO_4 in das W. übertreten. Bei den jüngeren Blättern geht nahezu die Gesamtmenge, bei den ältesten 87% des in den Organen enthaltenen Kaliums in das W. über. Auch hier vermindert sich die im ersten Monat ausgeschiedene Alkalimenge etwas mit dem Alter der Blätter. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1812—15. [15/6.*])
DÜSTERBEHN.

M. Henze, *Über das Vorkommen des Trimethylaminoxids bei Cephalopoden*. Aus völlig frischen Cephalopodenmuskeln wurde mittels A. und Pikrinsäure Trimethylaminoxid isoliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 230—32. 5/6. Neapel. Zoolog. Station.)
HENLE.

Raoul Bayeux und Paul Chevallier, *Vergleichende Untersuchungen über die Konzentration des arteriellen und des venösen Blutes in Paris, Chamonix und auf dem Mt. Blanc mittels der refraktometrischen Prüfung des Serums*. Die an menschlichen und an Kaninchenserum ausgeführten refraktometrischen Bestat. beweisen, daß die Vermehrung der roten Blutkörperchen in großen Höhen nur eine relative ist, herrührend von einer Eindickung des Blutes. Dabei zeigte sich der refraktometrische Index des venösen Blutes größer als der des arteriellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1522—25. [25/5.*])
GUGGENHEIM.

Ludwig Pincussohn und Kurt Rüdiger von Roques, *Untersuchungen über die fermentativen Eigenschaften des Blutes. IV. Untersuchung der Formbestandteile des Blutes auf proteolytische Fähigkeiten*. Mit Hilfe des ABDERHALDENSchen Dialysierverf. wurde die proteolytische Wrkg. von weißen und roten Blutkörperchen auf artigenes Eiweiß untersucht. Rote Blutkörperchen erwiesen sich stets als völlig wirkungslos; auch autolytische Vorgänge ließen sich bei ihnen nicht beobachten. Die proteolytische Fähigkeit der Leukocyten ließ sich dagegen auch mit dieser Versuchsanordnung sehr gut nachweisen. (Biochem. Ztschr. 64. 1—12. 13/6. [5/4.] Berlin. II. med. Klinik d. Univ.)
RIESSER.

Margarete Thorsch, *Versuche über die Veränderungen von Blutkörperchen durch Osmium und Alkohol*. Mit A. behandelte Blutkörperchen, die sich in mancher Hinsicht wie die mit Osmium behandelten verhalten, zeigen dennoch einen wesentlichen Unterschied von den letzteren. Die A.-Blutkörperchen sind nämlich, ebenso wie unveränderte Erythrocyten, in hohem Maße befähigt, beim Zusammenbringen mit Immuns serum Komplement zu binden. Osmierten Blutkörperchen geht diese Eigenschaft hingegen ganz ab. Die Immunkörperbindung, zu der beide Arten von Erythrocyten befähigt sind (und zwar die Osmiumblutkörperchen noch mehr als die mit A. behandelten), ist also in beiden Fällen durchaus nicht der gleiche Vorgang. Sie ist spezifisch im Falle der A.-Blutkörperchen, unspezifisch, im Sinne einer einfachen Adsorption, bei den Osmiumblutkörperchen. (Biochem. Ztschr. 64. 230—36. 13/6. [12/5.] Prag. Hygien. Inst.)
RIESSER.

J. Tissot, *Inaktivierung der Sera durch die Wärme. Das Alexin oder Komplement besteht aus 2 Komplexen, der eine wird gebildet durch Verbindung der Natriumseifen des Serums mit dem Globulin (medianer Teil des Komplements), der andere durch Bindung der Cholesterinseifen an das Albumin (terminaler Teil des Komplements)*. Die Geschwindigkeit der Wärmeinaktivierung des Serums ist abhängig von der Zeit und der Temperatur, sie variiert beträchtlich bei den verschiedenen Tierarten und zeigt von der Temp. ein ähnliches Abhängigkeitsverhältnis wie die

Inaktivierung durch Dialyse. Sie vollzieht sich auch bei gewöhnlicher Temp. unter Bedingungen, bei welchen Fermentlsgg. ihre Aktivität nicht vermindern. Daraus folgt, daß das die Aktivität eines Serums bedingende Alexin oder Komplement kein Ferment ist. Die Abhängigkeit der Seruminaktivierung von Temp. u. Zeit läßt diesen Vorgang als chemische Rk. (Dissoziation oder Bindung) erkennen. In der Tat ließen sich bei der Wärmeinaktivierung des Serums verschiedene chemische Veränderungen feststellen. Die gegen Phenolphthalein saure Rk. der normalen S. verschwindet durch Erhitzen auf 55° und wird alkal. gegen Lackmus. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich beim Ausschütteln normalen Serums mit Ä. Globulin-fällende Salze $[\text{Na}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ bewirken im erwärmten Serum in geringerer Konzentration Ndd. CO_2 verursacht eine stärkere Fällung als im normalen Serum. Ebenso ist der nach Dialyse beim Ausschütteln mit Ä. ausfällbare Nd. größer im wärmeinaktivierten Serum. Ferner ist das mit Ä. extrahierbare Cholesterin nach der Wärmeinaktivierung vermehrt. Aus dieser Tatsache wird gefolgert, daß bei der Wärmeinaktivierung Ölsäure an die Eiweißkörper des Serums fixiert wird, wodurch eine fortschreitende Dissoziation der Seifen stattfindet, eine Erklärung, welche zu der im Titel genannten Hypothese über die *chemische Natur des Komplements* führt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1525—28. [25/5.*]) GUGGENHEIM.

J. Tissot, *Mechanismus der Inaktivierung von Serum durch Dialyse. Bedingungen, welche die Dissoziation der Seifen im Serum beherrschen.* Die Inaktivierung des Serums durch Dialyse beruht, wie die Wärmeinaktivierung (vgl. vorst. Ref.), auf einer Dissoziation der im n. Serum gel. Seifen. Alle Bedingungen, welche die Dissoziation der Seifen fördern oder hemmen — Verdünnung, Ggw. von KOH, alkalibindende Substanzen (CO_2 , verd. SS.), fettsäurebindende Substanzen —, fördern die Dialyseinaktivierung des Serums. Bei der Dialyse des Serums geht das Alkali der Seifen frei oder als Carbonat in das Dialysat. Die im Serum verbleibende saure Seife verbindet sich mit den Serumglobulinen und fällt sie. Das im Serum befindliche NaCl hemmt die Fällung der Globuline, indem es auf den kolloidalen Zustand der Seifenalbuminoidkomplexe schützend wirkt. Dasselbe gilt für die kolloidalen Komplexe Cholesterin-Albuminoid. Die Entfernung des NaCl zerstört das kolloidale Gefüge und macht, daß das Cholesterin mit Ä. extrahierbar wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1707—9. [8/6.*]) GUGGENHEIM.

J. Tissot, *Rolle der Dissoziation von Seifen im Mechanismus der Inaktivierung von Sera durch Salze, verdünnte Säuren, Kohlensäure oder Globuline.* Auch diese Inaktivierungsvorgänge lassen sich wie die vorstehend beschriebenen Inaktivierungen durch Wärme u. durch Dialyse auf Dissoziationsprozesse der in den Seren enthaltenen Seifen erklären. Details vgl. im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1923—25. [22/6.*]) GUGGENHEIM.

Ch. A. Rolland, *Beitrag zum Studium der Zusammensetzung der Gallenblase der Boviden und deren Lipoidbestandteile.* Vf. bestimmte in den Gallenblasen von Ochsen, Kühen und Stieren den Trockenrückstand, Asche, NaCl, P_2O_5 , Gesamt-N, Fe, Gallensalze, Pseudomucin, Ä.-Extrakt, freies Cholesterin, Distearglucithin, Gesamt-, freie und gebundene Fettsäuren. Die Gallen junger und alter, gesunder u. kranker Tiere, kastrierter und nichtkastrierter Kühe wurden separat analysiert. Die analytischen Resultate sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Bei mehr oder weniger pathologischen Zuständen zeigen der Trockenrückstand, die Mineralbestandteile und der N eine Tendenz zur Verminderung, während Fette u. Lipide eine beträchtliche Zunahme ergeben. Bei sehr alten Tieren und solchen, die an einer Infektionskrankheit leiden, konstatiert man eine Abnahme an freiem

Cholesterin und eine Vermehrung der P-haltigen Lipide. Der Fe-Gehalt ist nur bei Tuberkulose vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1533—36. [25/5.*])

GUGGENHEIM.

Richard Wagner, *Über Nebennierenkephalin und andere Lipide der Nebennierenrinde*. Die fein zerriebene Rindensubstanz der Nebennieren vom Rinde wurde durch Behandlung mit Aceton entwässert und mit absol. A. vom Aceton befreit. Durch Extraktion mit PAe. in der Kälte, Fällung des Extrakts mit A. und Wiederholung dieses Prozesses wurde ein Rohprod. gewonnen, das nach Lösen in W. mit HCl gefällt wurde. Die durch Zentrifugieren gewonnene und im Vakuum getrocknete Substanz bildet eine weiße bis leicht graue M., die sich gut pulverisieren läßt. F. 81°, Jodzahl 40,7. Das Verhältnis N:P = 1:1, der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren und schließlich der Nachweis, daß der basische Bestandteil höchstwahrscheinlich *Aminoäthylalkohol* ist, reiht die Substanz der Gruppe der *Kephaline* ein. (Biochem. Ztschr. 64. 72—81. 13/6. [1/5.] Straßburg i. E. Physiol.-chem. Inst.)

RIESSER.

H. Thierfelder, *Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns*. VI. Mitteilung. (Forts. von Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 248; C. 1914. I. 998.) Das vor kurzem (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 35; C. 1913. II. 282) beschriebene *Phrenosin* liefert ein Hexaacetylderivat, welches $[\alpha]_D^{17} = -5,4^\circ$ aufweist (10,06%ig. Lsg. in CH₃OH mit 75% Chlf.). — Bei der Spaltung des Phrenosins mittels methylalkoh. H₂SO₄ wurden Cerebronsäureester, Dimethylsphingosinsulfat und Galaktose erhalten. — In den aus dem Cerebrosidegemenge nach möglichster Abtrennung von Cerebron u. Kerasin noch zurückbleibenden Fraktionen wurde Kerasin nachgewiesen; außerdem scheint noch ein anderes Cerebroside in ihnen enthalten zu sein, dessen Komponenten Sphingosin, Galaktose u. eine S. noch unaufgeklärter Natur sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 107—14. 27/5. Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

HENLE.

C. A. Pekelharing und C. J. C. van Hoogenhuyze, *Über die Cammidgesche Pankreasreaktion*. Harn, welcher die CAMMIDGESCHE Rk. gibt, enthält die von BAISCH und von LEMAIRE beschriebene dextrinartige Substanz in größerer Menge als normaler Harn. Löst man die im normalen Harn vorkommende dextrinartige Substanz in Harn und kocht mit verd. HCl, so wird sie derartig verändert, daß daraus mit Phenylhydrazin das CAMMIDGESCHE OSAZON gewonnen werden kann. Der Zustand, bei welchem der Harn die CAMMIDGESCHE Rk. zeigt, und der in der Regel durch eine Erkrankung des Pankreas hervorgerufen wird, kann demnach als Dextrinurie bezeichnet werden. — Der F. des CAMMIDGESCHEN OSAZONS wurde bei 177° gefunden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 151—64. 27/5.)

HENLE.

F. Zuckmayer, *Über die Frauenmilch der ersten Lactationszeit und den Einfluß einer Kalk- und Phosphorsäurezulage auf ihre Zusammensetzung*. Bei den Milchproben von 26 Frauen aus der ersten Dekade der Lactationszeit zeigen sich große individuelle Schwankungen im Kalk- u. Phosphorsäuregehalt, die sich durch Kalk- und Phosphorsäurezulage nicht ausgleichen lassen. Dagegen läßt sich eine Wrkg. von Kalk- und Phosphorsäurezulage (von „Tricalcol“), wenn diese schon während der Schwangerschaft gegeben wurden, im Vergleich mit den Fällen, in denen diese erst nach stattgefundener Geburt zugelegt wurden, auf den Kalkgehalt der Milch nicht verkennen. Sowohl der Durchschnittswert für Kalk steigt um etwa 10%, als auch die Zahl der Fälle, die eine Milch mit höherem Ca-Gehalt als 0,4 g pro kg liefern, wächst um etwa 72%. Die Werte für P₂O₅, N und Gesamtasche werden in gleichem Sinne um etwas verschoben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 209—18. 26/6. Elberfeld.)

RONA.

P. Rona und Z. Bien, *Zur Kenntnis der Esterase des Blutes. VI. Vergleichende Untersuchungen über Pankreaslipase und Blutesterase.* Die Pankreaslipase und die Blut-(resp. Serum-)lipase differieren in vielen wichtigen Eigenschaften, so daß beide Fermente nicht als identisch angesehen werden können. Das Optimum der Wrkg. der Pankreaslipase liegt bei einer etwas alkalischeren Rk. ($p_H = 8,3$ bis 9), als das der Blutlipase ($p_H = 8$). Die Wrkg. der Pankreaslipase wird durch Ca-, Ba-, Mg-, Mn-Salze gefördert, während diese Salze auf die Blutlipase ohne Wrkg. sind. FNa hemmt die Wrkg. der Blutlipase um vieles stärker als die der Pankreaslipase. Es scheint auch nach den Löslichkeitsverhältnissen dieser Fermente, daß die Pankreaslipase im heterogenen, die Blutlipase (resp. Esterase) im homogenen System ihre Wirksamkeit entfaltet. (Biochem. Ztschr. 64. 13—29. 13/6. [27/4.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenh. am Urban.) RONA.

Gottwalt Chr. Hirsch, *Zur Kritik der Seidenpeptonmethode und der intracellulären Protease.* Mit Hilfe der Seidenpeptonmethode (ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, HEISE, Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 230; 61. 421; 62. 136; 74. 409; C. 1909. I. 1834; II. 1277. 1576; 1911. II. 1826) hat sich in allen möglichen Geweben Protease nachweisen lassen; es dürfte sich um eine überall vorhandene intracelluläre oder Gewebsprotease handeln. Den Verdauungsdrüsen eigentümlich ist die Eigenschaft, einen Überschuß an Protease zu bereiten; es sind Drüsen, welche so viel Ferment in sich erzeugen, daß es nach außen, extracellulär, abgegeben werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 78—80. 27/5. Neapel. Zoolog. Station.) HENLE.

E. Herzfeld, *Beiträge zur Chemie der proteolytischen Fermente.* Vorläufige Mitteilung. Aus Dialyserversuchen mit Pepsin- und Trypsinpräparaten, die einen Parallelismus zwischen Wirksamkeit der Präparate und ihrem Gehalt an dialysierenden, mit Ninhydrin sich färbenden Substanzen ergaben, schließt Vf., daß die proteolytische Wrkg. auf dem Gehalt an Peptonen und Aminosäuren beruht. Da ein ähnlicher Parallelismus zwischen Gehalt an Spaltungsprodd. und Wirksamkeit auch bei kohlenhydratspaltenden Fermenten beobachtet sein soll, stellt Vf. den Satz auf, daß die Fermente vielleicht nichts anderes wären, als katalytisch wirkende Abbauprodd. der Substrate selbst. (Biochem. Ztschr. 64. 103—5. 13/6. [5/5.] Zürich. Chem. Lab. d. Med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Emil Abderhalden und Gottfried Ewald, *Vermag das Serum von gesunden Tieren Eiweiß, bezw. aus solchem dargestellte Peptone, abzubauen?* Mit Rücksicht auf die Behauptung von PINCUSOHN (Biochem. Ztschr. 51. 107; C. 1913. II. 62), daß normales Serum die aus Proteinen und Geweben dargestellten Peptone abzubauen imstande sei, wurden erneute Verss. angestellt, betreffend die Einw. von normalem Serum auf Seiden-, Gelatine-, Leber-, Muskel-, Pankreas-, Gehirn- u. Nierenpepton. Stets blieben die Peptone unangegriffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 86—95. 27/5. Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Emil Abderhalden, Gottfried Ewald, Ishiguro und B. Watanabe, *Weiterer Beitrag zur Frage der spezifischen Wirkung der Zellfermente.* III. Mitteilung. (Forts. von ABDERHALDEN, SCHIFF, Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 231; C. 1913. II. 1599.) Es wurde die Einw. von Leber-, Lungen- und Nierenmacerationssaft auf Peptone aus verschiedenen Organen untersucht. Lebermacerationssaft baute Pepton aus Leber ab, griff aber Pepton aus Lunge, Gehirn, Niere, Pankreas, Seidenfibroin u. Gelatine nicht an. Muskelpepton wurde meist durch Lebermacerationssaft abgebaut. Durch Lungenmacerationssaft wurde Pepton aus Lunge abgebaut; solches aus Muskel,

Leber oder Niere nicht. Nierenmacerationssaft spaltete alle möglichen Peptone; nur Gelatinepepton wurde von Nierenmacerationssaft nicht angegriffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 96—106. 27/5. Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

M. Masslow, *Zur Frage nach den Zerrüttungen des Knochensystemes durch phosphorarme Ernährung*. III. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 55. 45; 56. 174; C. 1913. II. 1418. 2149.) Vf. beschreibt kurz die anatomischen Veränderungen des Knochensystemes bei den mit P-armer Nahrung aufgezogenen Hunden. (Biochem. Ztschr. 64. 106—10. 13/6. [6/5.] St. Petersburg. Biochem. Lab. d. Inst. f. experim. Med. u. Klinik f. Kinderkrankh. d. Kais. Militärmed. Anstalt.) RIESSER.

Charles Richet, *Über die nichthereditäre Gewöhnung von Mikroorganismen (Milchsäureferment) an wenig nährnde Milieus*. Züchtet man Milchsäurebakterien auf nährstoffarmer, d. h. verd. Milch, so erwerben sie keine Gewöhnung an dieses Milieu, derart, daß sie in verd. Milch aktiver, d. h. stärker säurebildend sind als n. Milchsäurebakterien. Sie wachsen im Gegenteil stets schwächer, haben sich also an das Hungerstadium nicht gewöhnt. Dieses Verhalten steht in auffallendem Gegensatz zu der schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 764; C. 1914. I. 1597) beschriebenen Gewöhnung an Gifte. In Erweiterung dieser Verss. konnte gezeigt werden, daß Milchsäurebakterienrassen gezüchtet werden können, die in einer 2 g Thalliumnitrat enthaltenden Milch gut wachsen, in diesem Milieu stärker, auf unvergifteter Milch hingegen weniger säurebildend wirken als n. Bakterien. Die Milchsäurebakterien gewöhnen sich danach an Gifte, nicht aber an den Hunger. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1749—53. [15/6.*].) GUGGENHEIM.

Otto Warburg, *Über die Empfindlichkeit der Sauerstoffatmung gegenüber indifferenten Narkotica*. (Nebst einer Bemerkung über die sauerstoffatmenden Leberzellengranula.) Die arbeitliefernden chemischen Rkk. (Gärung, Atmung) sind gegenüber indifferenten Narkotica in der Zelle empfindlicher als getrennt von der Zelle oder ihren geformten Bestandteilen, oder mit anderen Worten: die Struktur macht die Fermente der arbeitliefernden Rkk. empfindlicher gegenüber indifferenten Narkotica. Diese Empfindlichkeit scheint eine fast konstante Größe zu sein; die Wirkungsstärke (= reziproker Wert der wirksamen Konzentration) eines bestimmten Narkoticums für eine Zellart u. eine arbeitliefernde Rk. gemessen, gilt mit großer Annäherung auch für andere Zellarten und andere arbeitliefernde Rkk. Für das Verhalten der Körnchen aus Leberzellen (deren Atmung einen erheblichen Bruchteil der Leberatmung ausmacht) gegen indifferente Narkotica konnte gezeigt werden, daß die Atmungshemmungen bei den für die Struktur charakteristischen Konzentrationen auftraten. Das ist ein schwerwiegendes Argument für die Auffassung, daß die atmenden Körnchen nicht Fermente oder Fermentniederschläge, sondern Organismen sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 19—28. 22/6. Heidelberg. Med. Klinik.) RONA.

Otto Warburg, *Zellstruktur und Oxydationsgeschwindigkeit nach Versuchen am Seeigelei*. Was die Oxydationsgeschwindigkeit in Seeigeleiern nach der Zerstörung ihrer Struktur anbetrifft, so ergaben die Unterss. des Vfs. folgendes. Das aus unbefruchteten Eiern gewonnene, aus einer Körnchensuspension bestehende Material (über die Methodik der Strukturzerstörung vgl. Original) atmet zunächst stärker als die entsprechende Menge intakter unbefruchteter Eier. Das aus befruchteten Eiern gewonnene Material atmet bedeutend schwächer als die entsprechende Menge intakter befruchteter Eier. Das zerstörte Eimaterial, das aus gleichen Mengen unbefruchteter und befruchteter Eier gewonnen ist, zeigt keinen oder nur einen ge-

rigen Atmungsunterschied; der Atmungsunterschied, der zwischen intakten unbefruchteten und befruchteten Eiern 500—700% beträgt, verschwindet also nach der Strukturzerstörung völlig oder fast völlig. Der größere Teil des Sauerstoffkonsums ist an abzentrifugierbare Körnchen gebunden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 189—208. 26/6. Neapel. Zoolog. Stat.) RONA.

O. Loewi und W. Gettwert, *Über die Folgen der Nebennierenexstirpation. I. Untersuchungen am Kaltblüter.* Der diastatische Stillstand des Herzens infolge von Nebennierenexstirpation spontan gestorbener Frösche wird durch Atropin aufgehoben, desgleichen der Stillstand von Herzen nebennierenloser Frösche, der durch wiederholte elektrische Reizung der Tiere bewirkt wird. Die Atropinwrkg. tritt an solchen Herzen auch nach deren Isolierung ein. — Das Blut nebennierenloser Tiere, die entweder spontan gestorben sind, oder deren Herzen durch Reizung der Tiere zum Stillstand gebracht wurden, ist giftig; es bewirkt bei direkter Applikation auf das Herz normaler Tiere, sowohl beim intakten Kreislauf, wie nach Vagotomie, bezw. völliger Isolierung des Herzens, eine hochgradige Verlangsamung, die durch Atropin behoben wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 29—40. 22/6. Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

O. Loewi und O. Weselko, *Über den Kohlenhydratumsatz des isolierten Herzens normaler und diabetischer Tiere.* Vff. fassen ihre Ergebnisse in den folgenden Sätzen zusammen: Der Glykogengehalt von Kaninchenherzen ist vor und nach Durchströmung im LOCKESchen App. annähernd der gleiche; es wird also bei der Durchströmung Glykogen nicht angegriffen. Der Glykogengehalt von Herzen adrenalinvorbehandelter Kaninchen ist annähernd ebenso groß wie der normaler; auch er wird bei der Durchströmung nicht geringer. Bei Durchströmung mit glucosefreier LOCKEScher Lsg. verlieren sowohl normale wie Adrenalinherzen fast völlig ihr Glykogen. auch dann, wenn statt mit Sauerstoff mit Stickstoff oder wenn mit calciumfreier oder mit lävulosehaltiger LOCKEScher Lsg. durchströmt wird; es ist also der Glykogenschwund unabhängig von der Größe des Glucosebedarfes, abhängig allein davon, ob Glucose in der Lsg. vorhanden ist oder nicht. Hat man durch glucosefreies Regime normale und Adrenalinherzen fast glykogenfrei gemacht und durchströmt sie nunmehr mit glucosehaltiger Lsg., so spaltet auch dann das Adrenalinherz weniger Glucose als das normale; es besteht also bei ersterem eine primäre Schwächung der Fähigkeit, Glucose zu spalten. Diese läßt sich auf verschiedene Weise beeinflussen: Steigerung der Herztätigkeit, hervorgerufen durch Adrenalinzusatz, bezw. Durchströmung mit TYRODEScher Fl., und Durchströmung mit LOCKEScher Lsg. ohne Sauerstoff steigert die Größe der Zuckerspaltung durch die Herzen adrenalinvorbehandelter Tiere ebenso sehr wie die durch die Herzen normaler Tiere. Herabsetzung der Kaliumkonzentration der LOCKESchen Lsg., die ohne Einfluß auf die Größe der Zuckerspaltung normaler Herzen ist, hebt die adrenalinvorbehandelten Herzen auf die Norm. Durchströmung mit calciumfreier LOCKEScher Lsg. steigert deren Glucosespaltung ebenfalls, wenn auch nicht in gleichem Maße. Wird die Fl., nachdem das Herz damit durchströmt wurde, bei 38° stundenlang stehen gelassen, so schwindet kein Zucker daraus. Wird sie dagegen im App. oder außerhalb desselben bei Ggw. von Sauerstoff oder bei Verdrängung desselben durch Stickstoff geschüttelt, so schwindet mitunter Glucose, ganz regelmäßig, wenn die benutzte Fl. statt 0,04% nur 0,02% Kaliumchlorid enthält. Dieser Glucoseschwund ist an die Ggw. geformter Elemente gebunden, die vom Herzen in die Fl. übergetreten sind; denn die durch Zentrifugieren gewonnene klare Fl. hat keine glykolytischen Eigenschaften mehr. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 155—88. 26/6. Graz. Pharmakol. Univ.-Inst.) RONA.

Otto von Fürth, *Über die Beziehungen der Milchsäure zum Kohlenhydratstoffwechsel. I. Über das Auftreten der Milchsäure im Kaninchenharn bei der Phosphorvergiftung.* Vf. gibt folgende Zusammenfassung seiner Resultate. Im Harn mittelgroßer, mit Grünfütter ernährter, mit P-Dosen von 0,005—0,020 g vergifteter Kaninchen wurde im ganzen Verlauf der letal endigenden Intoxikation jede vermehrte Ausscheidung der nach dem Verf. von ISHIHARA (Biochem. Ztschr. 50. 468; C. 1913. II. 90) bestimmten Milchsäure vermißt. Dagegen trat eine solche in ausgeprägter Weise ein, wenn der Organismus der Versuchstiere im Verlaufe der Vergiftung durch tägliche Infusion einer Lsg. von 30 g Glucose in 100 cem W. mit Zucker überschwemmt wurde. Die Milchsäureausscheidung erfolgte entweder sofort nach Einführung des Giftes oder erst im terminalen Stadium der Vergiftung. Der Verlauf der Ausscheidung, sowie die im Verhältnis zur Zuckermenge geringe Milchsäurebildung erwecken den Eindruck, als ob der Zucker nicht unmittelbar in Milchsäure übergehe, sondern auf dem Umwege über wechselnd verlaufende intermediäre Umsetzungen, wobei an das Lactacidogen EMBDENs zu denken wäre. Es bestand kein Zusammenhang zwischen der Lactacidurie und der alimentären Glucosurie.

Glycerinaldehyd, nach EMBDEN ein Abbauprod. des Zuckers, gab keine Milchsäureausscheidung. Die Vermehrung, die nach Beibringung von Hexosephosphorsäure auftrat, war nicht größer als dem Glucosegehalt der Verb. entsprach. (Biochem. Ztschr. 64. 131—55. 13/6. [7/5.])
RIESSER.

Otto von Fürth, *Über die Beziehungen der Milchsäure zum Kohlenhydratstoffwechsel. II. Über die Milchsäureausscheidung im Harn abgekühlter Kaninchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Um die bei P-Vergiftung beobachtete Abhängigkeit der Milchsäureausscheidung von der Kohlenhydratzufuhr zu bestätigen, benutzt Vf. einen weniger schweren Eingriff, als es die P-Vergiftung ist, nämlich die Abkühlung. Wie schon ARAKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 16. 453; C. 92. II. 250) beobachtete, scheiden Kaninchen unter diesen Umständen Milchsäure aus. Die Abkühlung geschah durch Eintauchen der Tiere in kaltes W., unter sorgfältiger Kontrolle der Temp., die nicht unter 30° sinken darf. Ein und dasselbe gut genährte Kaninchen scheidet, auch bei wiederholter Abkühlung, immer wieder Milchsäure aus, vorausgesetzt, daß eine genügende Erholungspause (mindestens 2 Tage) eingehalten wird. Es scheint also, als ob immer nur ein gewisser begrenzter Vorrat an Milchsäurevorstufen vorhanden ist, der erst nach gewisser Zeit wieder ergänzt wird.

Läßt man die Abkühlung bei demselben Tiere das eine Mal bei künstlicher Überschwemmung mit Traubenzucker, das andere Mal im Zustand hochgradiger Zuckerverarmung (erzeugt durch Kombination von Hunger mit Adrenalininjektionen) einwirken, so tritt nur im ersteren Falle starke Milchsäureausscheidung auf, während sie im zweiten Falle ausbleibt. In einem Vers. genügte sogar Zuckerüberschwemmung allein, ohne Abkühlung, um Milchsäureausscheidung zu bewirken. Diese Verss. erscheinen daher für die Annahme einer Abhängigkeit der Milchsäureausscheidung vom Kohlenhydratvorrat des Tieres beweisend. (Biochem. Ztschr. 64. 156—71. 13/6. [7/5.])
RIESSER.

Otto von Fürth und Theodor Hryntschak, *Über den Carnosinengehalt des Säugetiermuskels.* Vf. haben zwei colorimetrische Verf. zur Best. des Carnosins ausgearbeitet. Das eine ist eine Anwendung des von WEISZ u. SSOBOLEFF (Biochem. Ztschr. 58. 119; C. 1914. I. 295) beschriebenen Verf. zur Best. des Histidins mit Hilfe der Diazork.; das zweite beruht auf der Überführung des Carnosins in seine schön violett gefärbte Cu-Verb. durch Kochen mit Cu(OH)₂, und dem colorimetrischen Vergleich der erzielten Färbung mit einer Standardlg. von Carnosin-

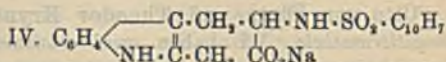
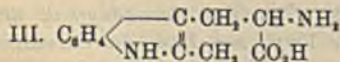
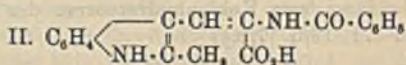
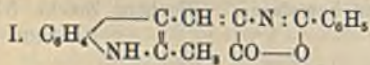
kupfer. In beiden Fällen geht man von der durch Silberbarytfällung gewonnenen Carnosinfraktion des Fleischextraktes aus. Beide Methoden, nebeneinander für die gleiche Fraktion angewandt, ergeben befriedigend übereinstimmende Werte. Es erweist sich dabei zunächst, daß die sogenannte Carnosinfraktion neben Carnosin wechselnde, mitunter sogar recht erhebliche Mengen anderer N-haltiger Substanzen enthält, so daß es nicht gestattet ist, aus dem N-Gehalt dieser Fraktion die Menge des Carnosins zu berechnen.

Die colorimetrischen Bestst. ergeben einen Gehalt des Fleischextraktes von 2—3 g pro kg Fleisch. Da gewisse Verluste bei der Herst. der Carnosinfraktion kaum zu vermeiden sind, wird man den Carnosingehalt des frischen Fleisches (untersucht wurde Pferde- und Schweinefleisch) auf etwa 0,3% ansetzen können. (Biochem. Ztschr. 64. 172—94. 13/6. [7/5.])
RIESSER.

Oskar Groß und Friedrich Vorpahl, *Beitrag zur Lehre von der Verfestigung parenchymatöser Organe*. Nach dem CARRELSchen Verf. in RINGERScher Lsg. überlebend gehaltenen Nierenrindenteilchen lagerten in der Randzone tropfenförmige Gebilde ab, die nach ihrem Verhalten gegen Farbstoffe als Neutralfette angesprochen werden müssen. Die Fettk. kommt nur den lebenden Zellen zu, mit Chloräthyl erfrorene Gewebe geben sie nicht. Als Muttersubstanz kommt das Zellprotoplasma in Betracht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 76. 336—44. 29/5. Greifswald. Med. Klin. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Alexander Ellinger und Marie Hensel, *Quantitative Studien über Acetylierungsprozesse im Tierkörper*. I. Mitteilung. Die Bildung von p-Acetylamino-benzoesäure aus p-Aminobenzaldehyd und aus p-Aminobenzoesäure. Kaninechen erhielten per os und subcutan m-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, p-Aminobenzaldehyd und p-Aminobenzoesäure; der Harn der Tiere wurde quantitativ auf Acetylprodd. untersucht. Aus m-Nitrobenzaldehyd wurde auf diese Weise m-Acetylamino-benzoesäure, aus p-Nitrobenzaldehyd, aus p-Aminobenzaldehyd u. aus p-Aminobenzoesäure wurde p-Acetylamino-benzoesäure gewonnen. Bei den Verss. mit p-Aminobenzaldehyd und p-Aminobenzoesäure war die Ausbeute an p-Acetylamino-benzoesäure eine sehr erhebliche. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 21—44. 27/5. Königsberg. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exp. Pharmakol.)
HENLE.

Alexander Ellinger und Z. Matsuka, *Darstellung von α-Methyltryptophan und sein Verhalten im Tierkörper*. Durch Erhitzen von α-Methylindolaldehyd mit Hippursäure, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid erhält man ein Azlacton, C₁₉H₁₄O₈N₂ (I.), Krystalle aus h. absol. A., die 2 Mol. C₂H₅OH enthalten und beim Erhitzen mit 1%ig. NaOH in Methylindol-α-benzoylaminoacrylsäure, C₁₆H₁₆O₃N₂ (II.), übergehen. Diese S. krystallisiert aus 65%ig. A. in Prismen vom F. 205° unter Gasentw. u. gibt bei Reduktion mit Na in alkoh. Lsg. unter Abspaltung der Benzoylgruppe α-Methyltryptophan, C₁₁H₁₄O₂N₂ (III.), Nadeln aus 60%ig. A., F. 215—234°,



optisch inaktiv. Durch Schütteln von α-Methyltryptophan mit NaOH u. β-Naphthalinsulfochlorid erhält man β-Naphthalinsulfo-d,l-methyltryptophannatrium, C₂₂H₁₆O₄N₂SN_a (IV.), mkr. Nadeln aus h. W., F. 172—173°. Bei der Oxydation mit FeCl₃ gibt α-Methyltryptophan α-Methyl-β-indolaldehyd. — Nach subcutaner

Verabfolgung von α -Methyltryptophan an Kaninchen ließ sich im Harn der Tiere keine Kynurensäure nachweisen; das einzige faßbare Prod. war unverändertes Methyltryptophan. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 45—57. 27/5. Königsberg. Univ.-Lab. f. med. Chem. u. exp. Pharmak.) HENLE.

Emil Abderhalden und Hermann Strauss, *Beitrag zur Kenntnis des Umfanges der Hippursäurebildung im Organismus des Schweines*. Wurde Schweinen, bei denen durch Verfütterung von Na-Benzoeat eine möglichst hohe Ausscheidung von Hippursäure erzielt worden war, Glykokoll verabreicht, so erfolgte noch eine weitere Steigerung der Hippursäureausscheidung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 81 bis 85. 27/5. Halle. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Gustav Embden und Walter Griesbach, *Über Milchsäure- und Zuckerbildung in der isolierten Leber. I. Über den Abbau der d-Sorbose. II. Über das Schicksal des d-Sorbit und einiger anderer Hexite*. (Vgl. EMBDEN, SCHMITZ, WITTENBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 210; C. 1914. I. 559.) Wurden glykogenarme Hundelebern mit Rinderblut durchströmt, welchem d-Sorbose zugesetzt war, so wurde in einem Fall aus diesem Zucker Milchsäure, u. zwar d-Milchsäure, gebildet, in zwei anderen Fällen nicht. Wurden durch Phlorrhizinvergiftung glykogenarm gemachte Lebern mit RINGERScher Lsg. und gewaschenen Rinderblutkörperchen durchströmt und der Durchströmungsfl. d-Sorbose zugesetzt, so wurde letztere partiell in d-Glucose umgewandelt. — d-Sorbit bildete bei der künstlichen Durchströmung der Hungerleber reichlich d-Milchsäure; in der künstlich durchströmten Phlorrhizinleber ging d-Sorbit in ein Gemisch von d-Lävulose und d-Glucose über. — d-Mannit bildete in der isolierten Leber weder Zucker, noch Milchsäure; auch Dulcit und Inosit waren in der künstlich durchströmten Phlorrhizinleber ohne Einfluß auf die Zuckerbildung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 251—86. 9/6. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) HENLE.

Seüchiro Sato, *Direkter Beweis, daß es nach Kochsalz- und Magnesiumsulfatinfusionen in den Darm keine pathologischen Veränderungen in der prozentualen Säurekonzentration des reinen Magensaftes im Sinne O. Cohnheims gibt*. Einem großen Hunde wurde ein PAWLOWScher Magenblindsack u. eine permanente seitliche Duodenalfistel angelegt; alsdann beobachtete man die Magensekretion nüchtern und nach Probemahlzeit sowohl unter sonst normalen Verhältnissen wie auch nach Einspritzung von NaCl und von $MgSO_4$ ins Duodenum nach dem Dünndarm zu. Die Säurekonzentration des Magensaftes bewegte sich stets innerhalb der normalen Grenzen. Die Angabe von COHNHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 50; 63. 41; C. 1909. I. 94; 1910. I. 461), daß NaCl-Einspritzung in den Darm die Sekretion des Magensaftes vermindert, und daß $MgSO_4$ -Einspritzung sie vermehrt, ist nach den Verss. zutreffend; die weitere Angabe COHNHEIMS aber, daß $MgSO_4$ -Einspritzung Hyperacidität und NaCl-Einspritzung Subacidität erzeuge, ist unrichtig. (Ztschr. f. physiol. Chem. 91. 1—14. 27/5. Berlin. Pathol. Inst. d. Univ.) HENLE.

W. J. Beresin, *Über die Wirkung der Gifte auf die Lungengefäße*. Das Adrenalin übt in Konzentrationen, die auf die peripherischen Gefäße die intensivste Wrkg. haben, auf die Lungengefäße entweder keine bemerkbare konstriktorische Wrkg. aus oder bewirkt, was sehr häufig der Fall ist, eine bedeutende Erweiterung derselben. Nicotin, Histamin, Pilocarpin und $BaCl_2$ üben auf die Lungengefäße eine konstriktorische Wrkg. aus. Das Kaffein bewirkt zunächst eine Verengung der Lungengefäße, an deren Stelle rasch und immer eine bedeutende Erweiterung derselben tritt. Das Atropin übt eine bemerkbare Wrkg. auf die

Lungengefäße nicht aus. Wenn aber diese zuvor durch Pilocarpin oder Histamin verengt waren, so beseitigt das Atropin diese Verengung der Gefäße. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 219—34. 26/6. St. Petersburg. Pharm. Lab. d. Kais. milit.-med. Akad.) RONA.

H. Rettig, *Zur Frage des toxischen Eiweißzerfalles bei der Phosphorvergiftung.* Orale und subcutane Darreichung von P führt bei genügend großen Dosen stets zu einer zum Teil sehr starken Erhöhung des Eiweißumsatzes. Diese Steigerung kann durch große Kohlenhydratgaben nahezu völlig aufgehoben werden. Die mit P vergifteten Tiere, die mit großen Kohlenhydratmengen gefüttert wurden, zeigten keine Organverfettung, bei Darreichung kleinerer Mengen kann sie vorhanden sein. Diese Tatsachen führen zur Annahme, daß es sich bei der großen Protoplasmaeinschmelzung bei P-Vergiftung vorwiegend nicht um eine primäre toxische Schädigung der Zelle durch das Gift handelt, sondern daß sie im wesentlichen nur eine Folge von Kohlenhydratmangel ist. Bei der P-Vergiftung ist demnach die Kohlenhydratverbrennung nicht geschädigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 76. 345 bis 366. 29/5. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Konrad Fromherz und Leo Hermanns, *Über den Abbau der aromatischen Aminosäuren im Tierkörper nach Versuchen am Normalen und am Alkaptonuriker.* III. Mitteilung. (Forts. von Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 113; C. 1914. I. 1007.) Es wurde der N- u. Homogentisinsäuregehalt des Harnes eines Alkaptonurikers bestimmt, welchem p- und m-Tolylalanin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, verabreicht wurden. Keine dieser beiden Verb. bewirkte eine Steigerung der Alkaptonsäureausscheidung. — Ferner wurde das Verhalten des p-Oxy-m-methylphenylalanins (m-Methyltyrosins) beim normalen Kaninchen und beim Alkaptonuriker untersucht. Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Körpers war p-Methoxy-m-methylbenzaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$. Erwärmt man diesen Aldehyd mit Hippursäure, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid und löst das resultierende Azlacton in verd. NaOH, so erhält man p-Methoxy-m-methylbenzoylaminozimtsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln aus wss. Aceton, F. 246°. Na-Amalgam reduziert diese S. zu p-Methoxy-m-methylbenzoylphenylalanin, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Blättchen aus h., wss. A., F. 148—149°. Kocht man diese Verb. mit HJ (D. 1,7), so werden die CH_3 - und die $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe abgespalten, und es resultiert m-Methyltyrosin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Prismen aus h. W., F. 277°. — Fütterungsverss. am Kaninchen und am Alkaptonuriker ergaben, daß m-Methyltyrosin im tierischen Organismus zum größten Teil zerstört wird; ein Hydrochinonderivat wurde aus der Verb. auch beim Alkaptonuriker nicht gebildet.

Die Verabreichung von p-Oxyphenylbrenztraubensäure an einen Alkaptonuriker steigerte die Homogentisinsäureausscheidung; andere Abbauprodukte der p-Oxyphenylbrenztraubensäure als Homogentisinsäure traten aber im Harn nicht auf; es wurde vielmehr ein beträchtlicher Teil der ersteren vollständig verbrannt. Von einer totalen Störung des Verbrennungsvermögens bezüglich der aromatischen Aminosäuren kann demnach beim Alkaptonuriker nicht gesprochen werden. — m-Dimethylchinol und Toluchinol wurden, wenn sie einem Hund, einem n. Menschen oder einem Alkaptonuriker verabreicht wurden, weder verbrannt, noch in Hydrochinon umgewandelt. — Endlich wurde das Verhalten des 3,4-Dioxyphenylalanins beim Kaninchen untersucht. Ausgangssubstanz für die Darst. der Verb. war Vanillin, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$. Erhitzt man dasselbe mit Hippursäure, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid und erwärmt das gebildete Azlacton mit verd. NaOH, so resultiert p-Oxy-m-methoxybenzoylaminozimtsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot$

NH·CO·C₆H₅, Prismen aus Aceton und W., F. 211°. Na-Amalgam reduziert diese Verb. zu *p*-Oxy-*m*-methoxybenzoylphenylalanin, CH₃·O·C₆H₃(OH)·CH₂·CH(CO₂H)·NH·CO·C₆H₅, Blättchen aus h. A. u. W., F. 164°. Durch Erhitzen dieses Körpers mit HJ erhält man 3,4-Dioxyphenylalanin, C₆H₃(OH)₂·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H, Kristalle aus h. W., F. 285°. — Wurde 3,4-Dioxyphenylalanin an Kaninchen verfüttert, so wurde etwa die Hälfte der Substanz verbrannt, die Hälfte unverändert ausgeschieden. Hieraus folgt, daß es für den Organismus neben der Möglichkeit des Abbaues des Benzolkernes über ein Hydrochinonderivat auch noch eine solche über das *o*-Dioxy- oder Brenzcatechinderivat gibt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 194 bis 229. 5/6. Freiburg i. B. Mediz. Univ.-Poliklinik.) HENLE.

O. Sammet, *Über die Resorptionsfähigkeit von Guajacolhexamethylentetramin (Hexamecol) durch die Haut, sowie über eine neue Methode zum Nachweis von Guajacol im Harn.* Wurde Hexamecol (von HOFFMANN, LA ROCHE & Co. in Basel) in die angefeuchtete menschliche Haut eingerieben, so ließen sich im Harn Guajacol und Hexamethylentetramin nachweisen. — Zum Nachweis von Guajacol im Harn eignet sich folgendes Verf.: Man säuert den Harn mit 5%ig. H₂SO₄ an, destilliert mit Dampf, schüttelt das Destillat mit Ä. aus, destilliert den Ä. ab, kocht den Rückstand mit konz. HJ, verd. mit W., äthert das gebildete Brenzcatechin aus, nimmt es in W. auf u. weist es mittels der üblichen Rkk. (FeCl₃, AgNO₃) nach. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 233—40. 5/6. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Javillier, *Nützlichkeit des Zinks für das Wachstum des Aspergillus niger, kultiviert in hohen Flüssigkeitsschichten.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 568 bis 574. 20/6. — C. 1914. II. 65.) DÜSTERBEHN.

A. Fernbach und **M. Schoen**, *Neue Beobachtungen über die Bildung der Brenztraubensäure durch die Hefe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1478; C. 1914. I. 484.) Es wurde die Mycohefe von DUCLAUX in Ggw. von CaCO₃ in rein mineralischer Nährlg., der als Kohlenstoffnahrung Glucose oder Invertzucker zugesetzt war, kultiviert. Erhalten wurden 15,5% Kalksalze, die bei der weiteren Verarbeitung 7,7% sirupöse SS. lieferten. Aus diesem Säuregemisch ließen sich bei der Dest. im Vakuum 16% reine Brenztraubensäure (entsprechend 1,23% des Zuckers) isolieren. Der größte Teil des Prod. blieb im Destillationskolben als Kondensationsprod. der Brenztraubensäure (*α*-Ketovalerolactoncarbonsäure von L. WOLFF, *α,γ*-Lacton der *α*-Keto-*γ*-oxybutan-*α,γ*-dicarbonsäure von DE JONG); *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₁O₆N₃, F. 218—219°, zurück. Berechnet man die Menge der bei der Gärung gebildeten Brenztraubensäure aus der sich bei der Oxydation der Kalksalze mittels CrO₃ bildenden Essigsäure, so ergibt sich, daß rund 52% der Kalksalze aus Brenztraubensäure bestehen, was einer Ausbeute von 8,04% des angewandten Zuckers entspricht. — Die Brenztraubensäure* bildet sich aus dem Zucker. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1719—22. [8/6.*]) DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und **M. Rosenblatt**, *Läßt sich die Thermoregenerierung auf die verschiedenen Enzyme der Hefe ausdehnen?* (Vgl. S. 153.) Vff. haben ihre kürzlich mit der Sucrase unternommenen Verss. auf Maltase und Katalase ausgedehnt und festgestellt, daß diese beiden Enzyme, welche gleichfalls aus untergäriger Bierhefe gewonnen worden waren, die Eigenschaft der Thermoregenerierung nicht besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1823—26. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

C. B. Cochran und J. H. Perkins, *Die Einwirkung höherer Temperaturen auf Hefe*. Hefe wurde mit Zuckerlsg. gemiecht, unter Watteverschluß kürzer oder länger auf Temp. zwischen 35 und 85° erhitzt und dann bei 31° im Brutschrank gehalten. Aus der beigegebenen Tabelle ergibt sich, daß Temp. über 60° schon in kurzer Zeit die Gärkraft der Hefe abtöten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 480. Juni 1914. [17/10. 1913.] Philadelphia.) GRIMME.

Nicolaus Iwanow, *Über synthetische Prozesse der Hefeautolyse*. Wenn man die Autolyse des Hefanols unter antiseptischen Bedingungen zunächst bei einer der Spaltung günstigen sauren Rk. (Zusatz von KH_2PO_4) möglichst weit verlaufen läßt und dann, nach etwa 18–20 Stdn., die Rk. durch Neutralisation mit KOH u. Zusatz von K_2HPO_4 alkal. macht, so tritt eine Umkehrung des Prozesses im Sinne einer Synthese des Eiweißes auf. Die Menge der gespaltenen Eiweißstoffe ist geringer als die in einer nicht alkalisierten Kontrollprobe, und die mit Pb -Acetat fällbaren peptonartigen Stoffe sind verminderl. Die Synthese verläuft also offensichtlich auf Kosten der zuerst bei der Spaltung entstandenen Albumosen und Peptone, ist also der Peptase zuzuschreiben. Die Menge des synthetisch neugebildeten Eiweißes berechnet sich in den einzelnen Verss. zu 4,13–8,97%. Glycerinzusatz schien die Synthese nur wenig zu begünstigen. (Biochem. Ztschr. 63. 359–68. 6/6. [21/4.] St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

W. Palladin und E. I. Lowtschinowskaja, *Über Oxydationen und Reduktionen auf Kosten des Wassers, bedingt durch getötete Hefe*. (Vgl. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3332; C. 1913. II. 2085, und LEBEDEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 965; C. 1914. I. 1596.) Die Vergärung von *Gluconsäure*, *Glucuronsäure* und *Zuckersäure* mit Hefanol und Trockenhefe nach LEBEDEW ergab die folgenden Resultate: In Übereinstimmung mit NEUBERG und LEBEDEW wird gluconsaures K durch die Hefepräparate gut zers. Freie Gluconsäure wirkt schädlich auf getötete Hefe. Zugabe von *Methylenblau* hat eine beträchtliche Erhöhung der ausgeschiedenen CO_2 zur Folge. Dies ist ein indirekter Beweis für die LEBEDEW'sche Beobachtung, daß die Zers. der Gluconsäure von einer H-Entw. begleitet ist. — Glucuronsaures K wird weniger energisch zers.; *Methylenblau* bringt diese Zers. zum Stillstand. — Zuckersaures K wird sehr schwach vergoren; *Methylenblau* beschleunigt nicht den Prozeß. — Milchsäure wird zers.; *Methylenblau* beschleunigt die Zers. — Die Zers. der Gluconsäure und der Milchsäure durch getötete Hefe unter Entw. von CO_2 in Ggw. eines Wasserstoffacceptors stellt den ersten gelungenen Vers. dar zur künstlichen *Umwandlung der Gärung in eine Atmung*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1914. 749–60. 15/6.; Biochem. Ztschr. 65. 129–39. Genf.) SCHÖNFELD.

Alexander Kossowicz, *Zur Frage der Assimilation des elementaren Stickstoffs durch Hefen und Schimmelpilze*. (Vgl. Ztschr. f. Gärungsphysiologie 1. 253; 3. 321; C. 1912. II. 1384; 1914. I. 2192.) Der Vf. verwendete dieses Mal im Gegensatz zu früher ausschließlich dest. W. Die früher als reinst bezogenen Kohlenstoffquellen (Saccharose, Glucose, Mannit) erwiesen sich als stickstoffhaltig. Von Schimmelpilzen wurden besonders *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* geprüft; außerdem wurden noch *Mucor Boidin*, *Botrytis Bassiana*, *Isaria farinosa*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus glaucus*, *Penicillium brevicaulis*, von Hefen und hefenähnlichen Organismen *Saccharomyces validus*, *Pichia membrana faciens*, *Sacch. anomalus*, *Sacch. ellipsoideus*, *Monilia candida* und *Oidium lactis* herangezogen. Die Versuchsdauer betrug 3 Wochen bei 20°. Sowohl die nicht geimpften Kontrollsgg., als auch die mit Hefen, bezw. Schimmelpilzen beimpften Nährsgg., die bloß mit einem Watteverschluß versehen waren, hatten schon innerhalb 3 Wochen Stickstoff-

verbb. aus der Luft aufgenommen. — Auf Grund der Verss. läßt sich der Schluß ziehen, daß die geprüften Hefen (Sproßpilze) und Schimmelpilze bezüglich ihres Stickstoffbedarfes recht anspruchslos sind und schon auf Kosten ganz geringer Stickstoffmengen eine nicht unbedeutende Eutw. (Vermehrung) zeigen, daß sie die in der Luft befindlichen Stickstoffverbb. ausnutzen können, nicht aber befähigt sind, den elementaren Stickstoff der Luft zu assimilieren. Es ist sehr zweifelhaft, ob es überhaupt Hefen- (Sproßpilze) und Schimmelpilze gibt, welche diese letztere Eignung zeigen. (Biochem. Ztschr. 64. 82—85. 6/6. [2/5.] Wien.) BLOCH.

Auguste Lumière und Jean Chevrotier, *Über die Vitalität der Gonokokkenkulturen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1287; C. 1914. I. 2196.) Die schädliche Substanz, welche die Gonokokkenkulturen so rasch zum Absterben bringt, scheint ein Oxydationsprod. der von der Mikrobe ausgeschiedenen Exotoxine zu sein. Wenn man die Gonokokkenstämme längere Zeit konservieren will, so muß man sie unter Luftabschluß, d. h. unter Vaselineöl oder im Vakuum kultivieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1820—21. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

William M. Doherty, *Feuchtigkeit in der Kleidung.* Der Vf. prüfte wie BRYANT (Chem. News 108. 85; C. 1913. II. 1176) eine Anzahl *Kleidungsstücke und -stoffe*, vor allem gewöhnliche *Wollenstoffe*, auf ihren Feuchtigkeitsgehalt durch Erhitzen bei 98° bis zur Konstanz. Die Feuchtigkeit betrug im Durchschnitt etwa 10%, was der Vf. als Norm in diesem Teil der Welt (Sydney, Neusüdwaale) ansah. Von Einfluß ist der Wassergehalt der Luft. Bei nassem Wetter war der Gehalt 13,7%, erreichte also praktisch den von BRYANT für Port Elizabeth gefundenen Wert. Die Verss. wurden im Februar und März ausgeführt. (Chem. News 109. 254. 29/5. Governm. Lab. Dep. of Public Health Sydney, N. S. W.) BLOCH.

Charles Fribourg, *Untersuchung über aus Zuckerrohr in Brasilien hergestellte Nahrungsmittel.* Neben Roh- und raffiniertem Zucker werden noch andere Erzeugnisse aus dem Zuckerrohrsaft hergestellt, besonders in kleinen, in einfachster Weise arbeitenden Zuckerrohrfabriken. Es sind: Eine Art Branntwein, der durch unmittelbare Vergärung des Saftes u. Dest. gewonnen wird, ein honigartiges Erzeugnis (mel oder melado) und ein festes (Rapaduras). Sie finden fast ausschließlich im Innern des Landes Verwendung. Das *honigartige Erzeugnis* wird gewonnen, indem man den, im allgemeinen von sehr gutem Zuckerrohr stammenden Saft ohne Zusatz eines Klärmittels, unter zeitweiliger Entfernung des entstehenden Schaumes eindampft bis auf etwa 72° Brix. Das fertige Erzeugnis ist nur wenig gefärbt, jedoch ist infolge der einfachen Herstellungsweise etwas Inversion und Säurebildung eingetreten. Die Zus. einer Probe (angenäherte Analyse) fand Vf. zu (%): Rohrzucker 61,60, Glucose 4,06, Asche 1,20, organische Stoffe 5,34, Wasser 27,80. (Ein in gleicher Weise in Ägypten aus Zuckerrohrsaft hergestelltes Erzeugnis hatte einen deutlich saueren Geschmack und die (angenäherte) Zus. (%): Rohrzucker 49,74, Glucose 10,20, Asche 2,83, organische Stoffe 6,93, Wasser 30,30.) Zur Herst. des *Rapaduras* dampft man den sonst in gleicher Weise behandelten Saft auf etwa 91—92° Brix ein, gießt ihn dann in Formen (10 × 10 × 2 cm), in denen er zu einer wenig gefärbten M. von hoher Reinheit erstarrt. Die Zus. war (%): Rohrzucker 77,00, reduzierende Zucker 7,39, Asche 1,92, organische Stoffe 2,69, Wasser 11,00. (Ein in Ägypten angetroffenes Erzeugnis gleicher Art, aber von brauner Farbe, ergab die Zus. (%): Rohrzucker 74,85, reduzierende Zucker 12,51,

Asche 3,51, organische Stoffe 3,30, Wasser 5,83.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 31. 927—35. Mai.) RÜHLE.

G. Possetto, *Das Wassern von Wein*. Die Arbeit des Vfs. bringt eine kritische Nachprüfung der HALPHENSchen Regel (Säure : Alkohol) und bestätigt ihre Richtigkeit. (Giorn. Farm. Chim. 63. 149—57. April. 193—98. Mai. 241—50. Juni. [12/3.]* Piemont.) GRIMME.

Johs. Görbing, *Über ein neues Verfahren der „Kaffeentgiftung“ auf physikalischer Grundlage*. Es wird eingehend ein Verf. erörtert und durch chemische Unters. auf seine Wirkung hin geprüft, dessen Zweck ist, dem Kaffee einen Teil seiner gesundheitsschädlichen Wrkgg. zu entziehen, die nach den neueren Erfahrungen weniger auf dem Kaffein, als hauptsächlich auf den bei der Röstung entstehenden Röstprodukten beruhen sollen. Dazu werden die Bohnen mit absorbierenden Stoffen, wie Porzellanton, inkrustiert; durch Entfaltung der Capillarwrkg. des Tones findet ein Aufsaugen der beim Rösten entstehenden Röstprodd. statt; ferner wird durch eine gleichzeitig eintretende Entfernung des Fettes u. der fettähnlichen und harzigen Stoffe an der Oberfläche und den äußeren Schichten der Bohnen der B. nachteilig wirkender Stoffe beim Rösten vorgebeugt, soweit sie aus den genannten Stoffen entstehen können. Die chemischen Unterss. haben durchweg eine wesentliche Beeinflussung des Kaffees durch das angegebene Verf. nach Geschmack, Aroma, Haltbarkeit zugunsten des danach behandelten Kaffees erkennen lassen. Nach von ärztlicher Seite ausgeführten physiologischen Prüfungen muß als sicher gelten, daß durch das Verf. auch physiologisch wirksame Stoffe in beachtlicher Menge entfernt werden, und daß diese unter den Rösterzeugnissen zu suchen sind, da eine in Betracht fallende Kaffeinentziehung nicht stattfindet. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 202—16. 15/6. 222—29. 30/6. [20/5.] Hamburg. Handelslab. von Dr. A. SCHENK.) RÜHLE.

A. Verda, *Beiträge zur Kenntnis der Safranverfälschungen; eine neue chemische und mikrochemische Reaktion der Droge mit Phosphormolybdänsäure*. Nach einer Besprechung der häufigsten Verfälschungsmittel des Safrans gibt Vf. eine Übersicht der zurzeit benutzten Untersuchungsmethoden. Die wichtigste basiert auf der Eigenschaft des Crocins, mit konz. H_2SO_4 eine tiefe Blaufärbung zu geben, die bald über Rotbraun in Violett umschlägt. Die Verfälschungsmittel geben bei dieser Rk. nur rote, violette oder braune Färbungen. Die Schwäche der Rk. liegt in dem schnellen Übergang der blauen Färbung in Rotbraun. Beständigere Färbungen erhielt Vf. durch Versetzen der H_2SO_4 mit 40% einer 5—10%ig. Lsg. von Natriumphosphormolybdat. Reiner Safran gibt hiermit eine tagelang haltbare Grünfärbung, während sie mit den Verfälschungsmitteln entweder gar nicht oder in anderen Färbungen reagiert. So werden z. B. Safran u. Fleischfasern gar nicht angegriffen, Violettfärbungen geben Pernaambuchholz, Campecheholz, Carmin u. Cochenille, Rotfärbungen Santelholz und gelbe Teerfarbstoffe, Feminell u. Maisgriffel werden gelb, Curcuma und Paprika gelbgrün. Die genannten Färbungen halten sich ca. 1 Stde. lang. — Die Rk. eignet sich auch ausgezeichnet zu mikrochemischen Arbeiten u. Mk. Als Reagens benutzt man am besten eine 10—20%ig., wss. Natriumphosphormolybdatlsg. mit Zusatz von 5—10% Mineralsäure. Die Färbungen der einzelnen Komponenten sind u. Mk. nebeneinander sichtbar. Verss. ergaben, daß die Rk. an das Crocin gebunden ist, während das durch Hydrolyse entstehende Crocetin die Rk. nicht mehr gibt. Die Rk. mit H_2SO_4 gibt jedoch auch das Crocetin. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 52. 350—53. 11/6. 365—69. 18/6. Lugano.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Johannes Müller, *Über psychische Hyperglykämie*. Erwiderung auf die Veröffentlichung von ROLLY u. OPPERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 155; C. 1914. I. 490). (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 287—91. 9/6. Düsseldorf.) HENLE.

E. Hirsch und H. Reinbach, *Über psychische Hyperglykämie und Narkosehyperglykämie beim Hund*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 122; C. 1913. II. 1697.) Es wurde der Zuckergehalt des Blutes von gefesselten u. nicht gefesselten Hunden unter verschiedenartigen Bedingungen bestimmt. Normalerweise betrug der Blutzuckergehalt 0,08—0,12%; er unterlag geringeren Schwankungen als beim Kaninchen. Psychische Erregungen, hervorgerufen durch Fesselung oder Freilegung von Gefäßen, verursachten Hyperglykämie. Die durch Morphium, Ä. oder Chlf. erzeugte Narkose hatte gleichfalls Hyperglykämie zur Folge, aber in erheblich geringerem Grade als beim Kaninchen; wahrscheinlich beruht diese Hyperglykämie nicht auf direkter Wrkg. der genannten chemischen Substanzen, sondern sie ist die Folge der durch die Narkose verursachten Veränderung physiologischer Bedingungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 292—308. 9/6. Düsseldorf. Biochem. Inst. d. Akad. f. prakt. Medizin.) HENLE.

Helmuth Thar und Nina Kotschnew, *Beiträge zur Kenntnis der Abderhaldenschen Reaktion*. Die eingengten Dialysate normaler Sera und derselben Sera nach Einw. auf Placentapepton, die alle auf Ninhydrin negativ reagierten, ergaben weder hinsichtlich des Gesamt-N, noch des nach VAN SLYKE bestimmten Amino-N irgendwelche Unterschiede. Dagegen zeigten die auf gleiche Weise erhaltenen u. eingengten Sera Gravidar, die alle mit Ninhydrin positiv reagierten, ein Plus von Gesamt-N u. Amino-N in den Dialysaten von Serum + Placenta gegenüber denen des Serums allein.

Bei Eissschranktemp. durchgeführte Dialysierverss. ergaben auch in den Verss. mit Sera Gravidar keine Unterschiede.

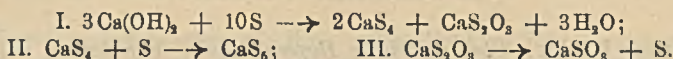
Die optische Methode gab in den Verss. der Vff. keine wesentlichen Unterschiede beim Arbeiten mit Gravidenserum gegenüber den Verss. mit normalen, bzw. den Sera Nichtgravidar. Bei Verss. mit direkter Best. des Amino-N in Gemischen von Serum mit Placentapepton wurden keine Unterschiede zwischen normalem und Gravidenserum beobachtet. (Biochem. Ztschr. 63. 483—96. 6/6. [15/5.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. experim. Med.) RIESSER.

Aladár Elfer und Béla v. Purjesz, *Beiträge zur Ausscheidung des Kaliums bei einer Malariaerkrankung*. In Stoffwechselferss. an einem schweren Falle von frischer Tertianaaninfektion bestimmten die Vff. die Bilanz des N, des Na, K u. Cl. Neben dem hohen N-Verlust war besonders der erhebliche Verlust an K bemerkenswert, der in der fieberfreien Nachperiode noch größer war, als während der Fiebertage selbst. (Biochem. Ztschr. 64. 63—71. 13/6. [1/5.] Kolozsvár. Lab. d. med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Agrikulturchemie.

Herman V. Tartar, *Die theoretische Grundlage für die Mengenverhältnisse von Kalk und Schwefel bei der technischen Herstellung der Kalkschwefelbrähe*. Die Rkk. bei der Einw. von Schwefel auf Kalk sind die folgenden, wie zum Teil schon be-

richtet (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 495; Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1897; C. 1914. I. 1329 und 1897):

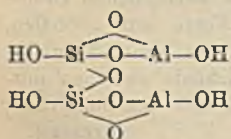


Nur bei Herst. in geringen Mengen, in verd. Lsgg. und bei Luftzutritt werden die Polysulfide weiter oxydiert. Von den bei der Rk. gebildeten Verb. sind sämtliche II. in W. außer dem Calciumsulfid. Von der Analyse der Lsg. kann man nun auf das Verhältnis von Kalk zu Schwefel schließen, welches bei der Herst. der Brühe aufeinander wirkt. Nach Gleichung I. entfällt $\frac{1}{3}$ des Calciums auf die B. von Thiosulfat, $\frac{2}{3}$ auf die des Polysulfids. Da sich das Polysulfid nicht zersetzt, so ergibt die Best. des Ca in dieser Form die Menge des gebildeten Thiosulfats. Die Differenz zwischen der so ermittelten Gesamtmenge des Thiosulfats u. dem in der Lsg. tatsächlich vorhandenen ergibt die zersetzte Menge Thiosulfat, aus welcher die Menge des Sulfits berechnet werden kann. — Aus diesen Daten hat der Vf. die ursprünglich aufeinander wirkende Mengen von Kalk u. Schwefel bestimmt und sie in sämtlichen Fällen wie 1:2 (mit nur geringen Abweichungen bis 1:2,08) gefunden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 488—89. Juni. [11/3.] Chem. Lab. Agric. Experim. Station. Corvallis, Oregon.)

BLOCH.

Oscar Loew, *Über mineralisaure Böden*. Der Vf. untersuchte saure Ton- und Lehm Böden von Porto Rico. Die Böden enthalten keinen oder nur geringe Mengen Humus. Sie sind kalkarm; der CaO-Gehalt sinkt unter den MgO-Gehalt. Protozoen wurden nur bis zu geringer Tiefe angetroffen. Denitrifizierende Bakterien und Azotobakter kommen in geringen Mengen vor. In größerer Menge trat Bacillus butyricus auf; weit verbreitet war Rizobium leguminosarum. — Zur Best. des Säuregrades empfiehlt der Vf. die folgende Methode: 50 g des fein geriebenen, luftgetrocknen Tonbodens (bei Lehm Boden die Feinerde) werden mit 200 ccm neutralem 1%ig. Na-Acetat bei gewöhnlicher Temp. unter Umschütteln stehen gelassen. In 100 ccm des Filtrats wird die freigesetzte Essigsäure mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH titriert.

Für den Ton hat der Vf. nebenstehende Formel aufgestellt, welcher die Ortho-



kieselsäure zugrunde gelegt wird. Die Formel erklärt die Resistenz des Tones gegen die Spaltung durch starke SS., sowie die Tatsache, daß Tone nicht nur Basen, sondern auch H_3PO_4 absorbieren können. Die OH-Gruppen erinnern an den chemischen Charakter der Aminogruppen. — Was die qualitative Prüfung eines Bodens auf Säurecharakter

mit NaNO_2 und KJ-Stärkepapier (vgl. LOEW, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 1909. 451; C. 1909. II. 310) anbelangt, so beobachtete der Vf., daß manche saure Böden auch bei Abwesenheit von Nitrit das KJ-Stärkepapier blau färben. In einem solchen Boden wurden geringe Mengen basischen Ferrisulfats gefunden, welche durch Umwandlung in Jodid und Jodabgabe die Rk. verursacht haben. Zur Düngung der sauren Böden empfehlen sich nur alkal. Düngemittel. (Landw. Jahrb. 46. 161—64.)

SCHÖNFELD.

K. Vogel von Falckenstein, *Über Nitratbildung im Waldboden*. Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine vergleichende Unters. über den Nitratzustand verschiedener Waldböden und über die Möglichkeit, diesen durch forstliche Maßnahmen zu beeinflussen. Durch direkte Nitratbest. (alkal. Reduktionsmethode) wurde der Nitratgehalt der zu vergleichenden Böden untersucht und dann weiter die Nitratbildung im Topf verfolgt. Es ergab sich als Resultat der Bearbeitung

die Feststellung, daß der durch Bakterientätigkeit bewirkte Abbau des Humusstickstoffs der Waldböden einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Bodenfruchtbarkeit besitzt, so daß die forstlichen Eingriffe sich in der Richtung einer möglichst gewinnbringenden Regulierung dieses Abbaues bewegen müssen. (Internation. Mitteil. f. Bodenkunde 3. 494—528; Journ. f. Landw. 62. 173—74. 30/4. Gießen.)

BLOCH.

S. Goy, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit der einzelnen Bestandteile von Sphagnumtorf, Torfmelasse und von Ablaugen der Sulfitcellulosefabrikation.* Das erste Kapitel bringt allgemeine Bemerkungen über die Art und Bestandteile der bei den Verss. benutzten Futtermittel. Die Analysen zeigen nachstehende Tabellen:

	In der Trockensubstanz:									
	Wassergehalt	Gesamt-N	N-Amid	Robfett	Asche	Robfaser	Pentose	Robrzucker	Gesamt-Protein	verdauliches Protein
Torfmelasse, neutral	27,94	1,36	0,76	—	12,00	11,55	3,86	46,64	8,50	5,00
Torfmelasse, nicht neutral	30,84	1,59	1,05	—	10,51	10,01	3,28	48,20	9,94	7,25
Torf zur Herst. der Melasse	12,94	0,79	0,01	—	2,82	44,42	9,26	—	4,94	—
Torf zum Fütterungsverv.	16,33	1,09	—	3,39	3,33	39,83	11,47	—	6,81	—
Melasse	23,17	2,24	1,80	—	12,56	—	1,55	63,19	14,00	14,00
Sulfitfutter (ohne Melasse)	6,26	0,42	0,00	0,79	10,85	15,36	6,44	—	2,62	—

	In d. Trockensubstanz:									
	Reinweiß	organ. Substanz	sonstige N-freie Extraktstoffe	Energiegehalt in cal. pro Gramm	Unverdaul. N	Unverd. in % des Gesamt-N	Verd. N	Verd. N in % des Gesamt-N	Gesamt-N	
Torfmelasse, neutral	3,75	88,00	64,09	4027,4	0,56	41,18	0,80	58,82	1,36	
Torfmelasse, nicht neutral	3,37	89,49	66,26	3993,2	0,43	27,05	1,16	72,95	1,59	
Torf zur Herst. der Melasse	4,87	97,18	38,56	4732,0	1,12	—	—0,38	—	0,74	
Torf zum Fütterungsverv.	—	96,67	35,17	4663,6	1,31	—	—0,41	—	0,90	
Melasse	2,75	87,44	71,89	3868,5	0,00	—	2,24	100,00	2,24	
Sulfitfutter (ohne Melasse)	2,62	89,15	—	4328,9	—	—	—	—	—	

Das zweite Kapitel bringt Verss. mit nicht neutralisierter und mit neutralisierter Torfmelasse mit folgenden wesentlichsten Ergebnissen: Neutral gemachte Torfmelasse ist ebenso verdaulich wie nicht neutrale, ebenso bekömmlich wie nicht neutrale u. wesentlich haltbarer als diese. Der Torf in der Torfmelasse nimmt an der Verdauung teil. Bei geringen Torfmengen im Futter wird von ersterem annähernd ebensoviel verdaut, als von der übrigen Nährsubstanz infolge des Einflusses der Melasse weniger verdaut wird. Das dritte Kapitel über die Verdaulichkeit des Sphagnumtorfes bringt folgende Zusammenfassung der wesentlichsten Ergebnisse: Ein nicht unwesentlicher Teil der Torfsubstanz kann bei geringen Gaben vom Tierkörper verdaut werden. Bei Verfütterung von steigenden Mengen Torf sinkt die Verdaulichkeit sehr rasch, schließlich wird auch ein Teil des anderen Futters unter dem Einfluß des Torfes unverdaulich. Der Energiegehalt des verdauten Torfanteiles ist relativ höher als der des unverdauten. Jedes

Tier verhält sich individuell verschieden bei Verdauung von Torf wie überhaupt von schwer verdaulichen Substanzen (s. auch Kapitel über Sulfitfutter). — Im vierten Kapitel wird gezeigt, daß die Ablauge von Sulfitcellulosefabriken als Futtermittel unbrauchbar ist, obgleich sie selbst zu einem beträchtlichen Teile vom Tierkörper verdaut wird. (Landw. Vers.-Stat. 82. 1—92. 9/6. 1913. Agrikulturchem. Inst. Univ. Königsberg.) BLOCH.

A. Stutzer und S. Goy, *Vegetationsversuche mit rhodanhaltigem Ammoniak*. Nach neueren Verff. bei der Verkokung von Kohlen unter Ausnutzung des Schwefels derselben hergestelltes schwefelsaures Ammoniak enthält geringe Mengen von Rhodan (N, ganze Menge 20,99—21,02%, Rhodan, CNS, 0,206—0,559%). Es wurden nun Verss. in Wasserkultur mit Hafer ausgeführt, welche die früher festgestellte nachteilige Wrkg. hoher Gaben von Rhodan auf den Pflanzenwuchs bestätigen; ein geringer Gehalt des schwefelsauren Ammoniaks an Rhodan kann dagegen unter Umständen vorteilhaft wirken. — Verss. in Vegetationsgefäßen an Senf, Sommerroggen und Hafer (auch Weizen u. Gerste) mit rhodanhaltiger Handelsware und reinem Rhodanammonium führten in Übereinstimmung mit den älteren Verss. von WOLLNY und BÖHMER zu den Ergebnissen, daß kleine Mengen von Rhodan keinen Schaden bringen u. es demnach nicht gerechtfertigt ist, daß jedes schwefelsaure Ammoniak, in welchem Spuren von Rhodan nachzuweisen sind, vom Handel ausgeschlossen wird. Hat das schwefelsaure Ammoniak nicht mehr als 1% Rhodan (CNS), so kann es unbedenklich gebraucht werden. Bei der Düngerkontrolle würde der Gehalt an Rhodan anzugeben sein. (Journ. f. Landw. 62. 149 bis 158. 30/4. Agrikulturchem. Inst. Univ. Königsberg.) BLOCH.

Ray E. Neidig, *Das Überleben von Amylase in getrocknetem Futter*. Nach der Methode von SHERMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1073; C. 1910. II. 1410) sind aus Alfalfaheu, Kleeheu, Timotheusheu und Getreidestroh *Enzympräparate* hergestellt. Das durch Ausfällung mit A. erhaltene Enzympräparat wird in Mengen von 0,1 g mit Stärkelsg. auf die zuckerbildende Kraft untersucht. 0,1 g Enzym werden in 5 ccm W. gelöst (bei 40°) und mit 45 ccm einer Stärkelsg. versetzt, der Gehalt der Gemische an Stärke beträgt genau 2%. Nach einer Stunde wurden 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zur Aufhebung der Enzymwrkg. hinzugefügt u. das Gemenge auf 100 ccm aufgefüllt. Die zuckerbildende Kraft wird nach ALLHENS Methode durch Best. der reduzierende Wrkg. in 25 ccm der Lsg. bestimmt. Die Aktivität wird durch Zugabe von Natriumphosphat, bezw. NaCl nicht erhöht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1312—14. Juni. Ames. Iowa. Iowa Agric. Expt. Station. Chem. Section.) STEINHORST.

Fritz Redlich, *Rübenblattfütterung und Rübenblättertrocknung*. (Vortrag an der K. K. Hochschule f. Bodenkultur in Wien, Februar 1914.) Vf. verweist auf die Zuckerrübenblätter u. -köpfe als ein hochwertiges, wasserreiches, N-haltiges, rohfasersarmes Futtermittel hin; 75 kg Rübenblätter enthalten etwa so viel Nährstoffe wie die gleiche Menge einer ausgiebigen und reichlichen Trockenfütterung mit Kraftfutterbeigabe. Die Durchschnittsanalyse für 1913 frischer Zuckerrübenblätter (Sept. bis Nov.) wird angegeben zu (%): Wasser 85,47, Rohprotein 1,69, Reinprotein 1,19, Rohfett 0,28, N-freie Extraktivstoffe 7,81, Rohfaser 1,53, Reinsäure 1,65, Sand 1,57. Rübenblätter eignen sich am besten als Futter für Wiederkäuer, besonders für Milchvieh, bei dem sie eine bedeutende Zunahme des Fettgehaltes der Milch bewirken. Um zu prüfen, ob dies auf die in den Blättern enthaltene *Oxalsäure* zurückzuführen sei, von der diese nach oben gegebener Analyse 0,42% in Form unl. und 0,11% in Form l. Oxalsäure enthalten, wurden

Fütterungsverss. unter Beigabe von Oxalaten zu dem gewöhnlichen Futter ange- stellt. Es ergab sich in allen Fällen, beim einzelnen Tiere in verschiedener Weise, ein Ansteigen der Milchfetterzeugung ohne ungünstige Einw. auf die Milch- menge, sofern die Beigabe der Oxalsäure in jener Form u. Menge erfolgt, wie sie in reifen Rübenblättern vorkommt. Der Kalkgehalt der Milch zeigt mit steigen- den Gaben von Oxalsäure ein gleichmäßiges Fallen, dem indes durch Zugabe von phosphorsaurem Kalk mit Erfolg entgegengewirkt werden kann.

Weiterhin wird das Einsäuern der Rübenblätter gestreift, bei dem etwa 50% der Trockensubstanz verloren gehen, wobei das Rohprotein die stärkste Zers. (nach KELLNER bis zu 62%) erfährt; außerdem überwiegen dabei statt der ge- wünschtem Milchsäuregärung oft die Butter- u. Essigsäuregärung. Eingehend wird die Trocknung der Rübenblätter und -köpfe besprochen, einschließlich der ver- schiedenen dazu dienenden Anlagen und der Vorteile, die dieses Verfahren bietet. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 375—404.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Henglein und W. Meigen, *Ein kupferhaltiges Zinkmetaarseniat, benannt Barthit, von Guchab im Otavital, Deutsch-Südwestafrika*. Der Barthit kommt auf Drusen eines rötlichen bis violetten, ziemlich kalkreichen (ca. 40% CaO) u. Quarz- adern führenden Dolomits vor. Er sitzt auf Quarz, hat grasgrüne Farbe, weißlich- grünen bis grauen Strich, fettigen Glasglanz, Härte 3, D.⁴⁴ 4,19, unebenen Bruch, keine Spaltbarkeit. Die kleinen Kryställchen sind flächenarm, anisotrop, optisch zweiachsig, wahrscheinlich monoklin. Nach der unten stehenden Analyse ist die Formel $3\text{ZnO} \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $3\text{Zn}(\text{AsO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Der Gang der Analyse wird angegeben:

CuO	ZnO	As ₂ O ₅	P ₂ O ₅	H ₂ O	Unl.	Summe
8,5	23,3	64,0	1,0	3,2	1,1	101,1.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 353—55. 15/6. Karlsruhe-Freiburg i. Br.) ETZOLD.

Armand Gautier, *Über die Minervite und die Genesis der Phosphorite*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 533—40. 20/6. — C. 1914. I. 1775.) DÜSTERBEHN.

B. Gans, *Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen, wasser- haltigen Tonerdesilicate*. Eine Erwiderung auf STREMMES Einwendungen (Zentral- blatt f. Min. u. Geol. 1914. 80; C. 1914. I. 1216) gegen Vfs. Arbeit (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 699. 728; C. 1914. I. 286). Zu einem konstanten Verhältnis zwischen SiO₂ und Al₂O₃ kommt es nicht, wenn wechselnde Mengen SiO₂ zugegen sind, und die überschüssige Alkalität zu gering und nicht instande ist, die über die stöchiometrischen Verhältnisse hinaus anwesende SiO₂ in kristalloider Lsg. zu erhalten. Es resultieren dann aus einem Gemisch von Aluminatsilicat mit kollo- idaler SiO₂ bestehende Fällungen. Die Analyse kann auch nicht ganzzahlige Ver- hältnisse angeben, selbst wenn tatsächlich solche vorliegen, sobald nämlich Gemische von Verb. vorliegen, die zurzeit analytisch nicht trennbar sind. Wegen der übrigen Punkte, welche Vf. bestimmen, seine Ansicht über die Natur der kollo- idalen, wasserhaltigen Aluminatsilicate aufrecht zu erhalten, sei auf das Original verwiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 365—68. 15/6. Berlin.) ETZOLD.

Albert Bencke, *Neue Anschauungen über die Entstehung des oolithischen Eisen- erzes*. Vf. sucht darzutun, daß ursprünglich Kalkoolithe vorlagen, in welche Eisen-

carbonat (Siderit) eintrat und sich konzentrierte. Der Siderit wurde durch Eisen-silicat in Gestalt des Chlorits mehr oder weniger substituiert, dessen Zers. zur Entstehung von Eisenoxyd und rotem Hämatit Anlaß gab. Schließlich erfolgte augenscheinlich in zwei Perioden eine Verkieselung. Das Bindemittel durchlief dieselbe mineralogische Entw. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 297 bis 299. 30/5. München.) ETZOLD.

F. Heide, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von Herrn Dr. R. Schreiter in Irei-berg über „Sachsens Meteoriten“*. Vf. bemerkt zu SCHREITERS Arbeit (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 118; C. 1914. I. 1302), daß er über das Neunmannsdorfer und das Grimmaer Eisen gleicher Ansicht sei, wie letzterer, u. daß die angefochtene Härteangabe 6 für den Bronzit des Breitenbacher Siderophyrs aus dem englischen Original stammt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 360—61. 15/6.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

M. Lüders, *Eine wenig bekannte Bestimmungsmethode für den SO_2 -Gehalt der Schwefelgase*. Der Vf. empfiehlt, die Kontrolle der Schwefelstation in den Zucker-fabriken mit mehr Sorgfalt auszuüben als bisher, und empfiehlt zur Unters. des Schwefligsäuregases den Gasprüfer nach REICH-LUNGE. Die diesem zugrunde liegenden Rkk. und die praktische Ausführung des Verf. werden beschrieben. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 463—68. Magdeburg.) BLOCH.

F. Eckardt, *Eine einfache Methode zur Bestimmung organisch gebundenen Jods in Präparaten, speziell in Jod-Eiweißpräparaten*. Man übergießt 1 g der betreffenden Substanz in einer flachen Platinschale mit 3 cem 30%ig. Natronlauge, läßt einige Stdn. unter öfterem Umrühren stehen, erhitzt sodann vorsichtig, bis vollständige Verkohlung erfolgt ist, und laugt die M. mit W. aus. Man säuert mit verd. Weinsäurelsg. schwach an, gibt noch 2—3 cem verd. H_2SO_4 hinzu, bringt die Fl. samt den darin befindlichen Kohlestückchen in einen zuvor mit 50 cem CS_2 beschickten 500 cem-Kolben, setzt das Jod durch einige Tropfen $NaNO_2$ -Lsg. in Freiheit und schwenkt um. Man gießt die überstehende was. Fl. ab, schüttelt sie nochmals mit etwas CS_2 und einigen Tropfen $NaNO_2$ -Lsg. durch, wäscht die CS_2 -Jodlsg. mit W. und titriert sie mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. (Pharmaz. Ztg. 59. 441. 3/6. Bielefeld. Lab. d. Chem. Fabr. „Vincec“, Dr. A. WOLFF.) DÜSTERBEHN.

F. L. Dillingham, *Eine Änderung der Koberschen Methode zur quantitativen Destillation des Ammoniaks mittels Durchlüftung*. Vf. erhielt bei Verwendung der KOBERSchen Methode der Ammoniakdestillation mittels Durchlüftung (KOBBER, GRAVES, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1594; C. 1913. II. 1894) zu niedrige Resultate, weshalb er eine gelinde Erwärmung des KJELDAHLSchen Kolbens vorschlägt, wodurch auch die Zeit des Destillierens auf $1\frac{1}{2}$ Stdn. reduziert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1310—12. Juni. [25/3.] Honolulu. Hawai. Chem. Lab. of the College of Hawai.) STEINHORST.

Robert M. Chapin, *Prüfung von arsenhaltigen Waschflüssigkeiten im Laboratorium und im Felde*. Die Prüfungen beziehen sich auf die Best. des Gehaltes an As_2O_3 und Gesamt-As. 1. Best. von As_2O_3 . In einem geeigneten Kolben werden 25 cem der zu untersuchenden Lsg. nach Zusatz von 1 g $NaHCO_3$ und ca. 10 cem Stärkelsg. mit so viel Jodlsg. versetzt, bis die Blaufärbung ca. 1 Minute bestehen bleibt. Bei dunkel gefärbten Waschfl. stellt man sich praktisch Probefärbungen

her. Verbraachte ccm Jodlsg. $\times 0,00239 = \text{As}_2\text{O}_3$. Für exaktere Bestst. werden 25 ccm Waschfl. mit 5 ccm 10%ig. H_2SO_4 und 0,25 g gewaschener Tierkohle 5 Min. bis nahe zum Sieden erhitzt. Filtrieren u. auf 100 ccm auswaschen. Enthält die Fl. teerige Substanzen, so setzt man außer Tierkohle 1 g Kieselgur zu. Zugeben von NaHCO_3 bis zum Überschuß von 1–2 g. Bei besonders starken Fil. verd. man auf 200 ccm und gibt 2 g KJ hinzu. Titrieren mit Jodlsg. und berechnen wie oben angegeben. — 2. *Best. des Gesamt-As.* 50 ccm der Lsg. werden wie vorstehend mit H_2SO_4 , Tierkohle u. Kieselgur entfärbt, filtriert u. auf 200 ccm ausgewaschen. 100 ccm = 25 ccm der Probe werden in einem 200 ccm Becherglas nach Zusatz von 4 ccm konz. H_2SO_4 und 2 g KJ auf 50 ccm abgedampft. Nach dem Abkühlen wird die Färbung des freien Jods durch tropfenweisen Zusatz von Thiosulfatlsg. behoben. Zugeben von 5 Tropfen Methylorange u. alkalisieren mit Soda, versetzen mit NaHCO_3 u. mit Jodlsg. titrieren (Indicator 10 ccm Stärkelösung). — Vf. gibt ausführliche Vorschriften zur Herst. der nötigen Reagenzien und volumetrischen Lsgg. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Ebenfalls auf die vereinfachten Methoden zur Prüfung der Waschflüssigkeiten im Felde unter Verwendung von Reagenzien in Tablettenform. (Bull. of the N. S. Dep. of Agriculture Nr. 76. 29/4. Bureau of Animal Industry. Biochem. Abt. 17 SS. Sep. v. Vf.)

GRIMME.

L. Lewin, *Der Nachweis des Arsens nach akuter und chronischer Vergiftung.* Nach einigen einleitenden Bemerkungen bespricht Vf. die Diagnose einer Arsenvergiftung, den chemischen und biologischen Arsennachweis, sowie die Irrtümer, welche sich ergeben können, wenn auf Grund eines geführten Arsennachweises auf eine stattgefundene Vergiftung geschlossen wird. (Ztschr. f. ärztl. Fortbildung 1914. Nr. 3; Apoth.-Ztg. 29. 503–6. 6/6.)

DÜSTERBEHN.

Louis J. Curtman und Joseph K. Marcus, *Ein neuer Prozeß zur Trennung der Kupfer- oder Zinngruppe.* Die Nachteile der Ammoniumpolysulfidmethode zur Trennung der Kupfer- und Zinngruppe haben zur Na_2CO_3 , KOH und NaOH Verwendung geführt; am geeignetsten ist die gleichzeitige Verwendung von H_2O_2 . Vf. haben einen Analysengang angegeben, der die Schwierigkeiten bei der genannten Trennung vermeidet. Das Filtrat der Gruppe 1 wird mit NH_4OH neutralisiert u. dann wieder mit 5 ccm HCl angesäuert, nach Zugabe von 8 ccm 20%ig. H_2SO_4 wird gekocht und nach dem Abkühlen mit dem gleichen Volumen A. versetzt. Der Nd. besteht aus Ba-, Sr-, Ca- und Pb-Sulfaten. Ba und Sr werden vollständig ausgefällt, Ca und Pb zum größten Teil. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt (unter ständigem Rühren) und mit 3–4 ccm HCl (D. 1,19) und 75 ccm gesättigter SO_2 -Lsg. 20–25 Min. gekocht (zum halben Volumen). Nach dem Abkühlen wird mit konz. NH_4OH alkalisch u. mit HCl gerade sauer gemacht. Nach Zugabe von 2,5 ccm HCl (D. 1,19) wird die Lsg. erhitzt u. wenige Minuten H_2S eingeleitet, es wird mit k. W. auf 120 ccm ergänzt und dann weiter mit H_2S behandelt. Der Rückstand enthält die Sulfide von Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb und Sn. Das Filtrat wird zur Unters. auf Gruppe 3 u. 5 verwendet. Zur Trennung der Sulfide wird das Gemisch mit einer gesättigten Lsg. von Kochsalz, die H_2S enthält, gewaschen. Der Nd. wird dann $1\frac{1}{2}$ Min. mit 25 ccm 25%ig. KOH gekocht. Nach der Verdünnung mit 35 ccm k. W. wird wenig H_2S eingeleitet, der entstandene Nd. der durch ein doppeltes Filter filtriert wird, wird auf Hg, Pb, Bi, Cu u. Cd geprüft. Das klare Filtrat wird mit 30 ccm 3%ig. H_2O_2 unter Rühren eine Minute gekocht; fällt ein schwarzer Nd. aus, so prüfe man denselben auf Hg mit Aqua regia und SnCl_2 . Das Filtrat, welches die Zinngruppe enthält, wird auf 50 ccm (unter Rühren) eingeeengt u. nach dem Ansäuern mit HCl (konz.) noch mit 10 ccm überschüssiger S. versetzt. Das Gemisch wird bis zur völligen

Klärung auf 70 ccm eingekocht. Es wird mit NH_4OH , dann mit HCl versetzt. Mit 2,5 ccm HCl (D. 1,19) wird zum Sieden erhitzt und danach mit H_2S versetzt. Das Gemisch ergänzt man mit k. W. auf 120 ccm und sättigt dann mit H_2S . Der Rückstand besteht aus den Sulfiden von As, Sb u. Sn. Eine Reihe von Analysen bestätigen die Brauchbarkeit der ausgeführten Trennungsmethode. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1093—1103. Juni. [20/2.] New York. College of the City. Analyt. Lab.)

STEINHORST.

R. J. Carney und E. D. Campbell, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Thor in Monazitsand*. Vf. haben eine neue Methode zur Trennung von Thor von anderen Elementen ausgearbeitet, die auf der verschiedenen Löslichkeit der *Pyrophosphate* in verd. SS. beruht. *Thorpyrophosphat* ist in einem Überschuß von h. Natriumpyrophosphat l., wl. in großem Überschuß von pyrophosphoriger S., aus der Lsg. wird es beim Erhitzen mit konz. SS. ausgefällt. L. in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und Alkalioxalatlgg. Aus Lsgg. des Doppelpyrophosphats wird Thor völlig ausgefällt durch Erhitzen mit überschüssigem NaOH , durch NH_4OH u. Oxalsäure tritt keine Ausfällung ein; starke SS. zerlegen das Doppelpyrophosphat unter Ausfällung von Thorpyrophosphat. Um Thor völlig als Pyrophosphat auszufällen, muß die Lsg. nach der Zugabe von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gekocht werden. Die Acidität soll 0,3-n. sein, was 5 ccm HCl (D. 1,19) in 200 ccm Lsg. entspricht. Die Pyrophosphate von zweiwertigem Cer, von Praseodym, Neodym, Lanthan, Yttrium, Ytterbium und Erbium sind in überschüssigem Natriumpyrophosphat l., sowie in verd. HCl . Das Pyrophosphat wird über das Sulfat, u. das Hydroxyd in das Oxalat umgewandelt.

Zur Best. von Thor in Monazitsand wird folgendermaßen verfahren: 50 g des Sandes werden mit 100 ccm konz. H_2SO_4 zers. Das Sulfatgemisch wird in 1 l W. gel. u. aliquote Teile zur Analyse verwendet. 50 g des Sandes werden mit 100 ccm konz. H_2SO_4 auf 250° erhitzt in einem mit einer Glasplatte bedeckten Eisentiegel. Die überschüssige S. wird nicht abdestilliert. Das Sulfatgemisch wird in 400 ccm k. W. gegossen, in einen 1 l-Kolben filtriert und bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm der Lsg. werden mit 5 ccm HCl (1,19) vermischt u. dann auf 450 ccm verd. 15 ccm Natriumpyrophosphatlgg. (25 g in $\frac{1}{2}$ l W.) werden unter Rühren langsam zugefügt und das Gemisch dann unter Rühren 5 Min. gekocht. Nach 5—10 Min. wird filtriert. Der Nd. wird mit h. W., welches wenige Tropfen HCl enthält, gewaschen und dann in einer KJELDAEL'schen Flasche mit 15 ccm H_2SO_4 (1,84) und wenig NH_4ClO_4 erwärmt, bis eine klare, braune Lsg. gebildet ist. Weiteres NH_4ClO_4 wird zugefügt, bis die gesamten organischen Bestandteile (Filter) vernichtet sind. Das Sulfat wird in 100 ccm W. gel. und dann in eine Lsg. von 30 g NaOH in 125 ccm W. gegossen. Das gewaschene Hydroxyd wird mit 10 ccm HCl (1,19) u. 150 ccm W. gekocht und filtriert, das Filtrat wird auf 400 ccm verd., nach Zugabe von 3 ccm gesättigter H_2SO_3 -Lsg. zur Reduktion von dreiwertigem Cer wird gekocht und das Thor von neuem als Pyrophosphat ausgefällt und ins Sulfat, sowie ins Hydroxyd (s. o.) überführt. Aus der salzsauren Lsg. wird dann die Ausfällung als Oxalat vorgenommen, welches dann durch Verbrennen ins Oxyd umgewandelt wird, u. als welches das Thor bestimmt wird. Vergleichsverss. mit der Jodatmethode ergaben gute Übereinstimmung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1134—43. Juni. [14/4.] Ann Arbor, Michigan. Univ.)

STEINHORST.

Jaenicke, *Über die Bestimmung des Quecksilbers in Ungt. cinereum*. Entgegnung auf die Kritik von W. BECKERS (S. 167). (Pharmaz. Ztg. 59. 450. 6/6. Aachen.)

DÜSTERREHN.

Giambattista Franceschi, *Nachweis von Methylalkohol in alkoholischen Getränken und pharmazeutischen Tinkturen*. Vf. arbeitet wie folgt: Von 20 ccm der

zu prüfenden Fl. werden zunächst 15 ccm, von diesen 8 ccm auf dem Wasserbade abdestilliert. In diese gibt man eine glühende Cu-Spirale. Nach dem Erkalten versetzt man die eine Hälfte mit 1 Tropfen einer frischbereiteten 10%ig. Nitroprussidnatriumlsg. und 1 Tropfen Piperidin. Blaufärbung zeigt Äthylalkohol an. Die andere Hälfte der Fl. wird 1 Minute gekocht, mit 1 Tropfen Phenol versetzt und mit konz. H_2SO_4 unterschichtet. Ein carmoisinroter Ring zeigt Methylalkohol an. Bei Unters. von *Jodtinktur* werden 10 ccm mit 30 ccm W. verd., das Filtrat mit Thiosulfat entfärbt und wie oben weiterbehandelt. (Giorn. Farm. Chim. 63. 250—52. Juni. [Februar.] Bologna.) GRIMME.

W. R. Hodgkinson und F. R. J. Hoare, *Eine Reaktion des Tetranitromethans*. Auf Zusatz einer ammoniakalischen Lsg. von Cu zu einer alkoh. Lsg. des Tetranitromethans oder von Cu zu einer ammoniakalisch-alkoh. Lsg. des Tetranitromethans entstanden fast sofort Krystalle, die die Zus. $[C(NO_2)_3NH_2]_2Cu \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ zeigten. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Ni, Zn und Cd erhalten; es zeigte sich später, daß sich dieselben Verb. auch bei Verwendung von NH_4 -Doppelsalzen, wie Ni- NH_4 -Nitrat, bildeten. Das Ni-Salz entsprach der Formel $[C(NO_2)_3NH_2]_2Ni \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$, das Ag-Salz $[C(NO_2)_3NH_2]_2Ag \cdot 3NH_3$. Das Studium der Ni-Verb. führte zu der Feststellung, daß sich beim Lösen von Tetranitromethan in alkoh. NH_3 unter Oxydation des A. zum Teil $C(NO_2)_3NH_2$ bildet. Alle diese Verb. verbrennen unter Explosionserscheinungen und sind getrocknet gegen Druck und Reibung empfindlich. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 522—23. 30/5. [4/5.*]) RÜHLE.

O. L. Barnebey, *Der Nachweis von Cyaniden in Gegenwart von Ferro- und Ferricyaniden, sowie Thiocyanaten*. Die vorgeschlagene Rk. beruht auf der Löslichkeit von CuS in Alkalicyanidlsg. Wenig H_2S wird zu einer ammoniakalischen Lsg. von 1,25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ im 1 W. gefügt; tritt durch Zugabe der zu untersuchenden ammoniakalischen Lsg. Entfärbung ein, so sind Cyanide vorhanden; die Ggw. von Ferro- und Ferricyaniden, sowie Thiocyanaten beeinflusst die Rk. nicht merklich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1092—93. Juni. [25/3.] Madison. Univ. of Wisconsin. Dept. of Analytical Chem.) STEINHORST.

Maldiney, *Über eine Farbenreaktion, hervorgerufen durch Hydrochinon in festem Zustande*. Mischt man einige Partikelchen K_2CO_3 mit einigen Krystallen von Hydrochinon, so erscheint sofort eine schöne, blaßblaue Färbung, die nach u. nach in Azurblau, Indigoblau und endlich in Berlinerblau übergeht. Nach einigen Min. zeigt die Oberfläche des Prod. metallische Reflexe von gelbgrüner Farbe, während die M. in der Durchsicht schön blau erscheint. Diese Farbenrk. ist außerordentlich empfindlich und charakteristisch. Mit feuchtem K_2CO_3 tritt die Rk. noch schneller ein. Na_2CO_3 liefert unter den gleichen Bedingungen nur eine graue, malvenfarbene Rk., während Ammonium- und Lithiumcarbonat mit Hydrochinon überhaupt keine Farbenrk. geben. W., A. u. Ammoniak zerstören die Rk. sofort, wobei sich das Prod. mit gelber Farbe löst; diese Lsg. bräunt sich allmählich an der Luft und scheidet beim Verdunsten schwarzbraune, farnblätterartige Krystalle ab. Durch \bar{A} . wird die Reaktionsmasse allmählich entfärbt, aber nicht gel. Chlf. und Bzl. sind ohne Einfluß auf die blaue Färbung; Hitze ruft gleichfalls eine Entfärbung hervor. — Vf. studierte ferner die Einw. der genannten Carbonate auf eine Reihe von photographischen Entwicklern, erhielt aber in keinem Falle die beschriebene blaue Hydrochinonrk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1782—83. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

O. Fallada, E. Stein und J. Ravnikar, *Zur Frage der Anwendbarkeit der Tollens-Krügerschen Methode zur Bestimmung von Pentosanen*. Die Unterss. ergeben,

daß die von JÄGER und UNGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4440 und 36. 1222; C. 1903. I. 422) vorgeschlagene Verwendung von *Barbitursäure* zur Fällung des Furoles zu beachten ist, da sie bei Vorhandensein von Rohrzucker im Vergleich zum Phloroglucin bedeutend genauere Ergebnisse liefert. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 425—32. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Oskar Molenda, *Zur Trockensubstanzbestimmung durch Austrocknen*. In Verfolg seiner früher (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 48; C. 1914. I. 1978) bereits besprochenen Erfahrungen über die *Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerfabrikprodd.* stellte Vf. weitere Verss. hierüber an, aus denen er schließt, daß bei vielen der sehr unreinen Prodd. der heutigen Zuckerfabrikation die Best. der wirklichen Trockensubstanz durch Austrocknen unmöglich ist, und daß dieses Verf. damit mehr als oft unrichtige, irreführende Ergebnisse liefern muß. Vf. nimmt an, daß die Richtigkeit und Anwendbarkeit dieses Verf. mit der Reinheit der zu untersuchenden P.odd. zunimmt (vgl. nachfolg. Ref.). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 433—37. Skřivan.) RÜHLE.

Oskar Molenda, *Methode zur Ermittlung der wirklichen Trockensubstanz und der wirklichen Reinheit*. Vf. erörtert die Ursachen für den Unterschied zwischen wirklicher und scheinbarer Trockensubstanz und geht dann auf das von ihm empfohlene Verf. zur *Best. der wirklichen Trockensubstanz in Zuckerfabrikprodd.* ein. Es liegt diesem die Erfahrungstatsache zugrunde, daß die D. des gel. Nichtzuckers größer ist als die D. des gel. Zuckers; es berücksichtigt nicht nur die wechselnde Menge, sondern auch die wechselnde Zus. und Beschaffenheit des Nichtzuckers und erfordert gegenüber der Best. der scheinbaren Reinheit eine Best. der D. mehr. Die Ausführung des Verf. und die Berechnung der Ergebnisse läßt sich in kurzem Umriss nicht wiedergeben (vgl. vorst. Ref.). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 438—50. Skřivan.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über ein Verfahren zur Bestimmung der Saccharose und reduzierender Zucker in den Blättern von Zuckerrüben und Zuckerrohr*. Vf. gibt Anweisung zur Darst. des zuckerhaltigen Saftes der Blätter und zu dessen Unters. auf den Gehalt an Rohrzucker und an unmittelbar reduzierendem Zucker. Das dazu empfohlene Verf. gründet sich im wesentlichen auf die Verwendung neutralen Bleiacetats zum Klären des Saftes und von SO_2 zur Fällung des Pb entsprechend dem früher angegebenen Verf. zur schnellen Best. reduzierender Zucker in Prodd. der Rübenzuckerfabrikation. (Vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 453 u. 31. 409; C. 1913. I. 1470 u. 1914. I. 822.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 909—22. Mai.) RÜHLE.

H. Bierry und Z. Gruzewska, *Bestimmung der Zucker in der Leber*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1559; 156. 149; C. 1913. I. 658.) Zur Best. des Gesamtzuckers der Leber, d. i. Glykogen und freier oder durch Hydrolyse der in der normalen oder pathologischen Leber enthaltenen Substanzen gebildeter Zucker, verfährt man wie folgt. 25 g der frischen, zerkleinerten Leber behandelt man mit fl. Luft, bis die M. fest und pulverisierbar geworden ist. Man zerreibt die Leber alsdann zu Pulver, übergießt sie mit 100 ccm 5%ig. HCl, läßt 24 Stdn. bei ca. 0° stehen, erhitzt 30 Min. im Autoklaven auf 120°, neutralisiert mit Natronlauge in Ggw. von Lackmus und fällt die Eiweißstoffe durch Quecksilbernitrat aus. Das mit Natronlauge neutralisierte Filtrat bringt man in einen Meßkolben, ergänzt das Volumen durch Washwasser auf 300 ccm, entfernt das überschüssige Hg durch

Zinkstaub, filtriert u. bestimmt den Zucker nach MOHR-BERTRAND, der auf Glucose umgerechnet wird. — Die an Tierlebern durchgeführten Best. des Glykogens und Gesamtzuckers ergaben, daß die Leber der im Winterschlaf ruhenden Murmeltiere (Temp. des Körpers 10—12°) als Zucker nur Glykogen enthält. Bei den normalen Homeothermen (Hund, Kaninchen, Huhn) findet man in der frischen Leber neben Glykogen stets eine relativ geringe Menge Zucker. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1828—30. [15/6.*])
DÜSTERBEHN.

W. R. Bloor, *Eine Methode zur Bestimmung von Fett in Milch (nephelometrische Methode)*. 1 ccm Milch läßt man unter Rühren in 80 ccm eines Gemisches aus 3 Tln. A. und 1 Tl. Ä. einfließen. Das Gemisch wird im Wasserbade zum Kochen gebracht und nach dem Abkühlen auf 100 ccm aufgefüllt, durch Filtration erhält man eine klare und fast farblose Lsg. 5 ccm der Lsg. läßt man in 100 ccm W. fließen, die Spitze der Pipette ist unter der Oberfläche des W. zu halten. Nach dem Zusatz von 10 ccm-Portionen verd., 10%ig. HCl wird die Lsg. im Nephelometer gegeben. Als Standardlsg. wird eine Trioleinlsg. von bekanntem Gehalt verwendet. Der verwendete A., sowie der Ä. müssen frisch destilliert sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1300—4. Juni. [16/4.] St. Louis, Mo., Washington. Univ. Lab. of Biological Chem.)
STEINHORST.

E. Blanck, *Zur Methodik vergleichender Fettbestimmungen im Rahm mit besonderer Berücksichtigung des Sichlerschen Alkoholsinacidverfahrens*. Das SICHLERSche Verf. ist ein Schnellverf. wie das GERBERSche Verf.; statt des bei diesem verwendeten sauren Lösungsmittels (H_2SO_4 und Amylalkohol) verwendet SICHLER ein säurefreies Mittel zum Lösen der Eiweißstoffe der Milch, dessen Zus. nicht angegeben wird; das wie bei dem GERBERSchen Verf. ausgeschleuderte Fett wird in besonders konstruierten Butyrometern angesammelt (vgl. auch SICHLER, C. 1907. II. 1878). Um ein Urteil über die Brauchbarkeit des SICHLERSchen Verf. zu gewinnen, wurde es mit den Verff. von GERBER, RÖSE-GOTTLIEB und VIETH verglichen und dabei diese gleichzeitig nochmals auf ihre Zuverlässigkeit hin geprüft und die Ergebnisse in rein wissenschaftlich exakter Weise unter Anwendung der Fehler- und Wahrscheinlichkeitsrechnung dargestellt. Das Ergebnis der Unterss. ist, daß das SICHLERSche Verf. Werte liefert, die von denen des GERBERSchen Verdünnungsverf. nur wenig abweichen, gegenüber den Werten von RÖSE-GOTTLIEBS gewichtsanalytischem Verf. etwas höher ausfallen und mit VIETHS Verf. nahezu übereinstimmen. Das SICHLERSche Verf. ist somit als brauchbar und zuverlässig anzuerkennen. Die Unterss. ergeben ferner noch, daß alle geprüften Verff. einen höheren Fettgehalt des Rahms vortäuschen im Vergleich zu dem sichersten Verf., dem RÖSE-GOTTLIEBSchen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 316—25. 15/6. Hameln. Milchw. Inst.)
RÜBLE.

D. P. Hoyer und G. Romijn, *Bericht über die Untersuchungsmethoden des Bieres und über die an das Bier zu stellenden Anforderungen*. Bericht über die Bieruntersuchungsmethoden und über die Unters. von holländischen Bieren. Die Vf. schlagen vor: Das Verhältnis zwischen Extraktgehalt und Alkoholgehalt soll sich in den Grenzen $\frac{e}{a} < 2,4$ und $\frac{e}{a} > 1$ halten. Der Aschengehalt soll nicht über 0,3% betragen. Der Säuregrad (Milchsäure) soll 0,9—5,0 g betragen. Flüchtige S.: bis 0,6 g Essigsäure im Liter. Maximalgehalt an Sulfiten: 20 mg SO_2 im Liter. Entsäuerungsmittel ($NaHCO_3$), Salicylsäure, Saccharin, Fluoride, Saponine etc. dürfen nicht verwendet werden (vgl. dazu Schweiz. Lebensmittelbuch). (Chemisch Weekblad 11. 624—32. 27/6.; Pharmaceutisch Weekblad 51. 863—71. 27/6.)

SCHÖNFELD.

Rempei Sassa, *Über die quantitative Bestimmung der Oxyproteinsäurefraktion im normalen und pathologischen Harn*. Vf. hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Oxyproteinsäurefraktion des Harnes ausgearbeitet, die sich von den bisher angewandten durch die sichere Entfernung des Harnstoffes und anderer N-haltiger Harnbestandteile unterscheidet. Erreicht wird dieses Ziel hauptsächlich durch eine zweckmäßige Verwendung des Kieselgurs, das, dem Harnextrakt zugesetzt, eine sichere Extraktion, besonders mit A. zur Entfernung des Harnstoffes, ermöglicht.

Der menschliche Harn enthält durchschnittlich 4,5% des Gesamt-N in Form von Oxyproteinsäure-N, in engen Grenzen schwankend. Bei kachektischen Carcinomkranken und Phthisikern wurden abnorm hohe Werte, über 5 bis 9,6% gefunden, jedoch nicht ausnahmslos in allen Fällen. (Biochem. Ztschr. 64. 195—221. 13/6. [7/5.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ. Lab. Prof. v. FÜRTH.) RIESSER.

Hugo Münzer, *Colorimetrische Kreatinin- und Indicanbestimmungen im Harn der Haustiere nach Autenrieth und Königsberger*. Der Kreatiningehalt des Pflanzenerfresserharnes ist unabhängig von dem Eiweißgehalt des Futters, denn er geht nicht parallel mit der Gesamteiweißzersetzung im Körper des Pflanzenerfressers: Die ausgeschiedenen Kreatininmengen sind individuell und auch bei verschiedenen Tierarten sehr verschieden (vgl. Tabellen im Original); beachtenswert sind die hohen Kreatininwerte bei Milchkälbern. Die gefundenen Indicanmengen sind individuell ebenfalls außerordentlich verschieden: Das Colorimeter von AUTENRIETH und KÖNIGSBERGER ist vorzüglich geeignet, auch in der tierärztlichen Praxis zur Best. des Kreatinins und des Indicans verwendet zu werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 41—83. 22/6. Karlsbad.) RONA.

C. Alberto Garcia, *Die Entwicklung des Stickstoffs bei der Einwirkung des NaOBr auf den Harnstoff im Vakuum*. Vf. legt dar, daß bei der Einw. des NaOBr auf den Harn, bezw. eine Harnstofflg. deshalb zu wenig N gefunden würde, weil ein Teil des letzteren in der Fl. gel. bleibe. Bei der Verwendung seines Nitrometers, bei welchem die N-Entw. im Vakuum vor sich gehe, würden theoretische oder doch nahezu theoretische Werte erhalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 574—75. 20/6. Lima. [Peru.] Hygien. Inst.) DÜSTERBEHN.

M. C. Lamb, *Analyse der salzigen Stoffe, welche der Fleischseite naß gesalzener ostindischer Ziegenfelle anhaften*. (Vgl. Vf., The Analyst 38. 363; C. 1913. II. 998.) Beim Abschaben dieser Stoffe von den Häuten verblieben auch unvermeidlich etwas Haare und Hautsubstanz darin; deshalb wurden diese Stoffe vor der Analyse vorsichtig gegläht, wodurch Nitrate u. NH_4 -Salze zersetzt worden sein können. Der Rückstand enthielt Spuren von Nitraten und bestand aus (%): SiO_2 und Sand 8,1, SO_4 43,6, Cl 9,9, Mg 2,5, Ca 2,2, Fe 1,8, Na 23,8, K 3,0. Die antiseptische Wrkgscheint hauptsächlich auf das Na_2SO_4 zurückgeführt werden zu müssen. (Collegium 1914. 357—58. 6/6. [4/4.] Leathersellers Technical College.) RÜHLE.

W. Appellius, *Die Bewertung der Birkenrinden nach Prof. J. von Schroeders Spindelmethode*. Vf. gibt eine Tabelle, aus der die den verschiedenen Brühenstärken (D.¹⁵ 1,0019—1,0076, entsprechend Grade Beaumé 0,28—1,10) entsprechenden wahrscheinlichen Gehalte an Extrakt und an gerbenden Stoffen entnommen werden können (vgl. die Tabelle für Weidenrinden, APPELIUS u. MERKEL, Dtsch. Gerberzeitung 1908. Nr. 296; Collegium 1909. 22; C. 1909. I. 693.) Den höchsten Gerbstoffgehalt zeigt die innere, borkenfreie Rinde nicht zu alter Stämme; die Borke

besitzt nur verhältnismäßig wenig Gerbstoff. An Durchschnittszahlen wurden gefunden für:

	Gerbende Stoffe %	Gerbstoff LÖWENTHAL %
Schlechteste Rinden	4,0	4,4
Mittel für Birkenrinden	10,0	9,0
Gute Rinden	12,0	11,4
Beste Rinden	16,0	12,7

Beim Filterverf. wurden im Mittel 1,4% Gerbstoff mehr gefunden. Der Zuckergehalt betrug bei den untersuchten Rinden im Mittel 3,7%. Auf 100 Tle. Gerbstoff kamen im Mittel 93—94 Tle. Nichtgerbstoffe und etwa 35 Tle. zuckerartige Stoffe. Über die chemischen Stoffe der Birke vgl. GRASSER, *Collegium* 1911. 393; C. 1912. I. 269. („Ledertechn. Rundschau“, Techn. Teil von „Die Lederindustrie“, Deutsche Gerberzeitung 1914. Nr. 15. 16/4.; *Collegium* 1914. 399—402. 6/6. Freiberg i. S. Lab. d. Deutschen Gerberschule.) RÜHLE.

A. Béhal, *Beobachtungen bei der Analyse der ätherischen Öle*. Bei der Best. der Ester in einem äth. Öl erhält man nicht selten unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen Resultate, die voneinander um 1, 2 und selbst 3% differieren. Dieselbe Beobachtung macht man, wenn man nach dem gleichen Verf. durch Verseifung die Zus. eines Ameisen- oder Essigsäureesters eines Alkohols feststellen will. Vf. hat die Ursache dieser Differenzen in folgender Rk. gefunden. Die Ester werden durch die Kalilauge in Ggw. eines Alkohols zers. unter B. einer gewissen Menge des Esters des Alkohols vom niedrigsten Mol.-Gew. und Abspaltung des Alkohols vom größten Mol.-Gew. So erhält man z. B. beim Erhitzen von Cocain oder der Benzoate des Phenols, p-Chlorphenols, m-Kresols, Kreosols, Eugenols etc. mit alkoh. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge eine gewisse Menge Äthylbenzoat. Die B. von Äthyl-, bezw. Methylbenzoat beim Erhitzen von Benzylbenzoat, bezw. Benzylsalicylat mit alkoh., bezw. methylalkoh. Kalilauge kann als *Vorlesungsvers.* dienen. In analoger Weise bilden sich bei der Best. der Ester in den äth. Ölen gewisse Mengen von Äthylformiat und -acetat, die bei der bisher üblichen Arbeitsweise infolge ihrer Leichtflüchtigkeit nicht kondensiert werden, daher aus dem Rückflußkühler entweichen und verloren gehen. — Es empfiehlt sich daher, die Verseifung im Rohr im Wasserbade vorzunehmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 565—68. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Edmund Weis, *Physiologische Wertbestimmung von Strophanthus*. Vf. berichtet über die Ergebnisse der von ihm an einigen Strophanthinen, Strophanthusamen u. einer großen Reihe von galenischen Strophanthuspräparaten des Handels ausgeführten Wertbest., welche nach der sogen. physiologischen Einstundenmethode am Froschherz vorgenommen wurden. Es ergab sich, daß schon die im Handel befindlichen Sorten von Strophanthussamen bedeutende Schwankungen in ihrem Wirkungswert zeigen, u. daß dies noch viel mehr bei den Tinkturen des Handels der Fall ist. Auch die Spezialitäten stimmen häufig nicht mit der angegebenen Dosierung überein. Es sollten daher nur physiologisch geprüfte und entsprechend deklarierte Präparate in den Handel gebracht werden. (Pharm. Post 47. 339—42. 23/5.; 351—54. 27/5.; 359—65. 30/5. Wien. Chem.-pharm. Unters.-Anstalt d. K. K. Minist. d. Innern.) DÜSTERBEHN.

F. W. Hinrichsen und S. Taczak, *Verfahren und Ergebnisse der Prüfung von Brennstoffen. II.* (I. vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30.

443; C. 1913. I. 1730.) In Ergänzung der früheren Ausführungen (l. c.) wird zunächst die Probenahme, die Frage der Heizwertgarantien u. die Best. der Feuchtigkeit in Kohlen erörtert; nach über letztere angestellten Unterss. verdient das Xylolverfahren (vgl. MARCUSSON, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 23. 58, entsprechend 22. 48; C. 1904. II. 962) den Vorzug vor anderen Verff. Weiterhin werden die Fehlergrenzen der calorimetrischen Best. des Heizwertes und die Umrechnung der Untersuchungsergebnisse auf beliebigen Wassergehalt erörtert. Die Zusammenstellung der Prüfungsergebnisse in Tabellen u. Schaubildern erstreckt sich auf Braunkohlen (143 Proben), Braunkohlenbriketts (55), Steinkohlen (193), Steinkohlenbriketts (5), Anthracit (1), Koks (23), fl. Brennstoffe (38) und Verschiedenes (10). Die weiteren Erörterungen betreffen Lieferungsbeiträge. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 273—336. Abt. 5. [Allgem. Chem.] RÜHLE.

Technische Chemie.

Edward Arden und William T. Lockett, *Versuche über die Oxydation von Sielwasser ohne Verwendung von Filtern*. Nach Erörterung von anderen Seiten bereits ausgeführter, hierauf bezüglicher Verss. besprechen Vff. ihre Unterss., zu denen sie veranlaßt wurden durch die Beobachtung, daß die schlammigen Rückstände, die bei völliger Oxydation von Sielwasser entstehen u. von Vff. als „aktivierter Schlamm“ bezeichnet werden, beim Zusammenbringen mit frischem Sielwasser dessen Oxydation durch Lüftung ganz bedeutend beschleunigen. Zugleich zeigte sich, daß, wenn die Nitrifikation ohne Störung vor sich gehen soll, es erforderlich ist, die Rk. des Sielwassers schwach alkal. zu halten, zur Bindung der während der Nitrifikation entstehenden HNO_3 ; ferner ergab sich, daß der aktivierte Schlamm mit dem Sielwasser während der Belüftung in inniger Berührung gehalten werden muß, und daß das Verhältnis der Menge des aktivierten Schlammes zu der Menge des damit behandelten Sielwassers von Wichtigkeit ist, im besonderen hinsichtlich des Grades der Nitrifikation. Die zahlreichen, von den Vff. ausgeführten Verss. (vgl. Original) bestätigten zunächst die bereits angeführten Beobachtungen stets und zeigten weiterhin den Einfluß der Temp. und den Grad der erzielten Reinigung. Dieser nimmt bei Temp. unter 10° erheblich ab; bei Temp. bis zu 20° und 24° ist dagegen kein wesentlicher Unterschied im Grade der erzielten Reinigung festzustellen, wenn auch der Grad der Nitrifikation schneller ansteigt als die Temp. Bei höheren Temp. wird in der ersten Zeit der Lüftung die Nitrifikation etwas gehemmt, nimmt dann aber wieder zu. Unter den von den Vff. angegebenen Bedingungen kann ein Sielwasser mittlerer Stärke (Manchester) in 6 bis 9 Stdn. in ein gut oxydiertes Abwasser übergeführt werden. Die Dauer der Lüftung hängt natürlich von der Stärke der Sielwasser u. dem erforderlichen Reinheitsgrade ab. Der aktivierte Schlamm unterscheidet sich wesentlich nach Art u. Zus. von gewöhnlichem Sielwasserschlam; er ist völlig ungefährlich, kann leicht entwässert werden und besitzt einen hohen N-Gehalt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 523—39. 30/5. [3/4.*].) RÜHLE.

B. Berge, *Blei- und zinnfreie Schmelzglasuren*. (Vgl. Sprechsaal 47. 99. 113; C. 1914. I. 1310.) Es wird über Verss. der *Trübung von bleifreien Frittenglasuren* mittels Antimontrioxyd u. über die Vergiftungsgefahr durch das letztere berichtet. Der Verwendbarkeit der *Antimonverbb.* als Ersatz für Zinnoxid dürften danach kaum nennenswerte Schwierigkeiten im Wege stehen. (Sprechsaal 47. 339—41. 14/5. 376. 28/5. Lab. u. Werkstätten der keram. Fachschule Bunzlau.) BLOCH.

R. Vondraček, *Die Deckkraft der Emailtrübungsmittel*. Die neuerdings nachgewiesene erhöhte Deckkraft der alkali- und wasserhaltigen Trübungsmittel (Zinnoxyd, Zirkonoxyd, Titanoxyd) findet durch die bekannten kolloidalen Eigenschaften der betreffenden Stoffe eine ungezwungene Aufklärung. (Sprechsaal 47. 341—42. 14/5.)

BLOCH.

E. Heyn, O. Bauer und E. Wetzel, *Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit feuerfester Baustoffe*. Es wird ein neues, nicht calorimetrisches Verf. zur Best. der Wärmeleitfähigkeit feuerfester Baustoffe angegeben und in seinen Einzelheiten beschrieben. Nennt man die Wärmeleitfähigkeit eines Stoffes k , c seine spezifische Wärme und s sein Raumgewicht, so ist die Zahl $a^2 = \frac{k}{c \cdot s}$ der sogenannte Temperaturleitfähigkeitskoeffizient, der im allgemeinen ebenso wie k abhängig ist von der Temp. Diese Formel benutzt das Verfahren. — In einer Zahlentafel sind die *Wärmeleitfähigkeiten einiger Steinsorten (Schamottesteine, Dinasstein, Magnesitstein und Kohlenstoffstein)* mitgeteilt. Ferner ist ein einfaches Verf. angegeben, mit dessen Hilfe man im Mauerwerk von in Betrieb stehenden Öfen sowohl die Wärmeübergangszahl von den Feuergasen zum Stein als auch die vom Stein zur äußeren Luft messen kann. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 32. 89 bis 198. [12/2.]; Stahl u. Eisen 34. 832—34. 14/5.)

BLOCH.

L. Descamps, *Über die Entwicklung der Anwendung von Hydrosulfiten in der Zuckerindustrie*. Bericht über den gegenwärtigen Stand der Anwendung von Hydrosulfiten in der Zuckerraffinerie und der Rübenzuckerfabrikation in den einzelnen Ländern, sowie kurze Angaben über die Analyse der Hydrosulfite. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 859—67. Mai.)

BLOCH.

Léon Pellet, *Die Anwendung der Phosphogelose in Brasilien*. (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. u. 21/3. 1914.) Die Phosphogelose wird in Brasilien in Rohrzuckerfabriken nach dem Vorgange von GUERRERO bei der Scheidung mit CaO zugesetzt, um einerseits eine schnelle und vollständige Klärung und leichtes Filtrieren zu erreichen und andererseits den Ndd. einen hohen Düngewert zu verleihen. Die Phosphogelose besteht aus Dicalciumphosphat im Gemisch mit Silicaten besonderer Art (Kieselgur), die die Abscheidung der bei der Scheidung erhaltenen Ndd. begünstigen. Vf. bespricht die Anwendung dieses Mittels in verschiedenen Rohrzuckerfabriken Brasiliens und gibt die Zus. des getrockneten Nd. nach ihm gewordenen Angaben an zu: organische Stoffe 64,25%, organischer N 1,47%, Gesamtphosphorsäure 11,16%, darunter citratlöslich 8,75%, gesamt CaO 12,87%.

Da aus der Versammlung heraus Zweifel an der Richtigkeit des Wertes 11,16% für die Gesamtphosphorsäure geäußert wurden, gibt Vf. in einer Nachschrift an, daß die genannte Analyse 2 Jahre alt sei, und daß damals vielleicht etwas mehr Phosphogelose verwendet worden sei als heute; indes sei der Gehalt an Gesamtphosphorsäure in der Tat hoch, wie auch die Analyse zweier vom Vf. selbst entnommener Proben zeigt, die davon 8,41 und 9,85% enthielten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 849—58. Mai.)

RÜHLE.

J. Weisberg, *Die Scheidung der Rübenzuckersäfte durch die altbewährten Mittel und durch „Drogen“*. (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. u. 21/3. 1914.) Vf. erörtert die bisher gebräuchlichen Verff. der Scheidung und Klärung und die Bestrebungen, an deren Stelle das „Rédo“ oder Calciumhydrosulfit in Pastenform zu setzen, von dessen Brauchbarkeit sich Vf. ebensowenig wie von der des

„Blankit“, dem Natriumhydrosulfit, etwas verspricht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 867—82. Mai.) RÜHLE.

Lucien Dureau, *Die Fabrikation weißen Zuckers in den Rohrzuckerfabriken.* (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. u. 21/3. 1914.) Vf. bespricht die Darst. weißen Konsumzuckers in den Rohrzuckerfabriken selbst. Sie geschieht entweder durch Scheidung und Saturierung oder durch Sulfitierung der Rohsäfte. Die Ausführungsart beider Verf. wird eingehend erörtert; sie weicht nach verschiedenen Richtungen hin, infolge des andersartigen Rohmaterials, von der in der Rübenzuckerfabrikation gebräuchlichen ab. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 891—903. Mai.) RÜHLE.

V. Miroir, *Ergebnisse der Anwendung des Gärverfahrens „Molhant“ bei der Destillation der Zuckerrohrmelassen.* Das Verf. besteht in einer besonderen Art der Gärführung, die sich nach den damit erzielten Betriebsergebnissen, über die berichtet wird, vorteilhaft von dem bisherigen Gärverf. unterscheidet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 936—40. Mai.) RÜHLE.

Oskar Wohryzek, *Die chemischen Wertfaktoren der Rüben.* (Vortrag im Klub mährischer Zuckerfabrikdirigenten in Brünn am 17/3. 1914.) Zusammenfassende Besprechung aller die Bewertung der Zuckerrüben in bezug auf ihren Gehalt an Zucker und die Ausbeute daran bei der Verarbeitung in der Fabrik betreffenden Fragen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 43. 405—17.) RÜHLE.

A. Vasseux, *Über ein vorteilhaftes Verfahren der Behandlung der Rohstoffe in der Getreidebrennerei, Gewinnung des Öles.* (Vortrag auf dem Kongresse zu Paris am 20. u. 21/3. 1914.) Vf. empfiehlt zur Gewinnung des wertvollen Öles, insbesondere bei Verarbeitung von Mais, den Keim vom eigentlichen Mehlkörper des Kornes zu trennen. In dem keimhaltigen Anteile kann das Öl durch Dextrinieren oder Verzuckern der Stärke durch Enzymwrkg. u. anschließende Vergärung durch Hefe leicht in guter Qualität erhalten werden. Weiterhin wird die Wirtschaftlichkeit einer solchen Anlage erörtert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 882—86. Mai.) RÜHLE.

Erich Stock, *Das Wollfett, seine Gewinnung, Eigenschaften und technische Verwertung.* Zusammenfassende Besprechung über diesen Gegenstand. (Farbenzeitung 19. 1910—12. 30/5.) BLOCH.

W. Normann und F. Schick, *Wirkt Osmiumdioxyd als Fetthärtungskatalysator?* (Vgl. LEHMANN, Arch. der Pharm. 251. 152; C. 1913. I. 1267.) Nach LEHMANN'S Vorschritt ausgeführte Hydrierungsverss. ergaben, daß bei der Fetthärtung mit Osmiumtetroxyd nicht das Osmiumdioxyd, sondern das Osmiummetall als Katalysator wirkt. Die B. von Metall wurde durch die elektrische Leitfähigkeit bewiesen. (Arch. der Pharm. 252. 208—10. 27/6.) SCHÖNFELD.

Léo Vignon, *Über die Lösungsmittel der Steinkohle.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 540—44. 20/6. — C. 1914. II. 178.) DÜSTERBEHN.

Léo Vignon, *Synthetische Darstellung eines Steinkohlengases.* (Vgl. S. 178 und vorsteh. Referat.) Die Ergebnisse seiner früheren theoretischen Unterss. über die Einw. von CaO auf CO in Ggw. von W., von Wasserdampf auf Kohle in Ggw. von CaO, über die Zus. des Wassergases und die katalytische B. von Methan mit

Hilfe von Ni, Fe, Cu, SiO₂, Al₂O₃ und MgO haben dem Vf. die Darst. künstlicher Steinkohlengase in folgender Weise ermöglicht: 1. Wassergas liefert in Berührung mit CaO in Ggw. einer geeigneten Menge W. bei 400° ein Gas, welches 85–90% H, 5–10% CH₄ und 0–5% CO enthält und einen Heizwert von etwa 3000 Cal. pro cbm besitzt. — 2. Wasserdampf reagiert auf ein Gemisch von Koks und CaO bei 600–1000° im Sinne der Rk.: $4C + 6H_2O = 3CO_2 + 4H_2 + CH_4$. 100 kg Koks liefern nach Entfernung der CO₂ 200–230 cbm Gas, welches 80–85% H, 15–20% CH₄ und 0–5% CO enthält und einen Heizwert von 3500–4000 Cal. besitzt. — 3. Die Dest. eines Gemisches von Steinkohle und CaO bei 900–950° liefert zunächst 25 cbm eines an kondensierten KW-stoffen u. NH₃ reichen Gases pro 100 kg Kohle. Eine darauf folgende Einw. von Wasserdampf (ohne Überschub) auf diesen Koks bei der gleichen Temp. liefert dann pro 100 kg Kohle ca. 200 cbm Gas, einschließlich des zuerst erhaltenen Gases. Dieses Gas enthält nach Entfernung der CO₂ 70–78% H, 15–20% CH₄ und 5–10% CO; der Gehalt an CO kann durch geeignete Leitung der Rk. reduziert u. event. bis auf 0 herabgedrückt werden. Der Heizwert des Gases entspricht 4000–4500 Cal. — Die von diesen Gasen mitgeführte u. isolierbare NH₃-Menge übersteigt die nach den älteren Verff. gewonnene um mindestens das Vierfache und entspricht 36 kg Ammoniumsulfat pro Tonne Kohle, nähert sich also sehr der Theorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1809–11. [15/6.])

DÜSTERBEHN.

F. Leprince-Ringuet, *Über die Entflammungsgrenzen der schlagenden Wetter*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 573; C. 1914. I. 1382.) Die absol. Grenze der Entflammbarkeit der schlagenden Wetter (Methan) in der Luft läßt sich bei geringen Schwankungen der Temp. t und des Prozentgehaltes φ an Wasserdampf wie folgt ausdrücken: $n = n_0 - at + b\varphi$, wo $a = 0,0042$ und $b = \text{ca. } 0,05$ ist, wenn φ zwischen 1 und 11% und t zwischen 0 und 49° schwankt. Die relative Grenze würde die folgende sein: $n' = n(1 + \varepsilon\sigma) \frac{100}{100 - \varphi}$, wo ε die zum Schütteln des Gases dienende Wassermenge und σ der Lösungskoeffizient des schlagenden Wetters in W. ist. Letzterer beträgt bei der Sättigung: $\sigma = 0,05 - 0,00083 t$. Die relative Entflammbarkeitsgrenze des gesättigten schlagenden Wetters geht durch ein Minimum, welches bei 0° liegt, wenn keine Auflösung des Gases in der Röhre erfolgt ist, dagegen bei 11° liegt, wenn sich das Gas in Ggw. des gleichen Volumens W. bis zur Sättigung gel. hat. Der Fehler übersteigt im ersteren Falle zwischen 0 u. 20° nicht 0,09 und reduziert sich im letzteren Falle auf 0,02. Die Existenz dieses Minimums erklärt die Genauigkeit der Bestst. nach der Methode der Entflammbarkeitsgrenzen.

Vergleichende Bestst. im Eudiometer und in der LEBRETONSchen Röhre ergaben, daß dieses Minimum bei n' , je nach dem Grade der Sättigung = 6,10 bis 6,20, im Mittel 6,15, und daß $n_0 = 5,91$ ist. — Der Druck ist ohne Einfluß auf die Entflammbarkeitsgrenze. Der Durchmesser der Röhre beeinflußt die Entflammbarkeitsgrenze in der Weise, daß bei einem Durchmesser von 4 mm keine Entflammung möglich ist, bei solchen von 5,15, 8,15, 27 u. ∞ mm n_0 6,95, 6,17, 5,75 und 5,65 beträgt. Die Grenze der Entflammbarkeit von unten nach oben ist geringer als diejenige von oben nach unten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1793 bis 1796. [15/6.*])

DÜSTERBEHN.

B. Kohnstein, *Moderne Anschauungen in der Ledertechnik*. (Vortrag in der Österreichischen Gesellschaft zur Förderung chemischer Industrie zu Prag, am 14/3. 1914.) Zusammenfassende Besprechung der Entw. der Herst. des Leders bis zu den gegenwärtig geübten Verff. einschließlich u. der derzeitigen Anschauungen

über das Wesen der Gerbung. (Allgemeine Gerberzeitung. Wien. 1914. Nr. 12. 13 u. 14; Collegium 1914. 385—99. 6/6.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 276619 vom 24/6. 1913. [11/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 273652; C. 1914. I. 1904.)

Anhydrid-Leder-Werke, Akt.-Ges., Hersfeld, Hessen-Nassau, *Verfahren zum Imprägnieren von Faserstoffen aller Art*. Das Verf. wird derart ausgeführt, daß man eine Lsg. eines geeigneten Füllstoffes in das zu imprägnierende Gewebe einbringt, wobei das Lösungsmittel zugleich auf die dann einwirkende geschmolzene M. lösend wirkt.

Kl. 8m. Nr. 276423 vom 9/2. 1913. [8/7. 1914].

Ernst Stern, Hannover, *Verfahren zum Beschweren von Seide mit Zirkonverbindungen*. Es wird Zirkonsulfattetrahydrat, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, allein oder in Gemisch mit anderen zur Beschwerung geeigneten Salzen verwendet.

Kl. 12a. Nr. 276343 vom 1/10. 1913. [7/7. 1914].

Aktiebolaget Kolm, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung eines Absorptions- und Entfärbungsstoffes durch Trockendestillation in Verbindung mit vorhergehender oder nachfolgender Auslaugung*. Es wird als Rohmaterial Kolm, d. h. die in gewissen Alaunschiefern (z. B. Schwedens) auftretenden kohleartigen Konkretionen verwendet.

Kl. 12i. Nr. 276025 vom 2/7. 1913. [7/7. 1914].

Peder Farup, Dronheim, Norwegen, *Verfahren zur Darstellung von Titan-sauerstoffverbindungen* aus Materialien, welche Titan u. Eisen enthalten, durch Behandlung mit Schwefelsäure unter nachträglicher Auslaugung, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Schwefelsäurebehandlung erhaltene Sulfatmasse vor der Auslaugung einer Erhitzung, gegebenenfalls unter Zufuhr von Röstgasen zwecks Darst. von Schwefelsäure, auf eine solche Temp., zweckmäßig ungefähr 600°, unterworfen wird, daß Titanoxyde erhalten werden, während das Eisensulfat bestehen bleibt, so daß bei der Auslaugung ein hauptsächlich aus Titansäure bestehender Rückstand erhalten wird. Die Roh Titansäure wird entweder als solche oder, nachdem sie mit Schwefelsäure oder einem Bisulfat gemischt u. bis zur Erhärtung erhitzt worden ist, mit Chlornatrium oder einem anderen Chlorid versetzt u. sodann mit oder ohne Zutritt von Luft oder Röstgasen vorzugsweise auf eine Temp. bis 700° erhitzt. Das Prod. wird mit W. ausgelaugt, u. man erhält als Rückstand ein weißes Titanoxyd, welches als Malerfarbe verwendet werden kann.

Kl. 12i. Nr. 276131 vom 22/10. 1912. [7/7. 1914.]

Ludwig Bergfeld, Durlach i. B., *Verfahren zur Abscheidung des Luftsauerstoffs*. Die Erfindung geht von der Tatsache aus, daß Salpetersäure oberhalb ihres Kp. zerfällt, u. zwar vollständig bei Ggw. von Schwefelsäure, die dabei einerseits das entstehende W. bindet, andererseits unter Entw. von Sauerstoff Nitrosylschwefelsäure bildet: $HNO_3 + H_2SO_4 = HNSO_3 + H_2O + O$. Die Rk. findet noch statt, sobald die verbleibende Schwefelsäure fast 40% W. aufgenommen hat, unterhalb des Kp. (145°) einer solchen S. Mit konz. S. kann man die Reaktionstemp. bedeutend steigern. Die Nitrosylschwefelsäure bildet mit W. Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd, letzteres gibt mit Luft und W. energisch Salpetersäure nach

der Rk.: $N_2O_5 + O_2 + H_2O = 2HNO_3$. Diese Methode der Sauerstoffgewinnung wird zu einer technisch brauchbaren gestaltet durch die konsequente Durchführung des Prinzipes des Wärmeaustausches und die strenge Kontinuität des Kreislaufes im Prozesse.

Kl. 12i. Nr. 276132 vom 31/7. 1913. [8/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268062; C. 1914. I. 306.)

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen. Das eine Ende des Reaktionsschachtes mündet in eine Heizkammer für direkte Beheizung und das andere Ende desselben in einen den Reaktionsschacht gasdicht umschließenden Heizraum.

Kl. 12i. Nr. 276540 vom 17/4. 1913. [14/7. 1914].

Henkel & Co. und Walter Weber, Düsseldorf, Vorrichtung zur kontinuierlichen Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrolyse unter höherem Druck, gekennzeichnet durch einen in einem langgestreckten, röhrenförmigen Hochdruckgefäße angebrachten Zylinder aus keramischer M. zur Aufnahme der Anode und ein Tondiaphragma zur Aufnahme eines porösen Porzellanrohres, das die Kathode trägt, wobei das Tondiaphragma ein Strömen des Elektrolyten aus dem Anoden- in den Kathodenraum gestattet.

Kl. 12i. Nr. 276605 vom 30/5. 1911. [11/7. 1914].

Wladimir Plinatus, Paris, Verfahren zur Entschwefelung von Lösungen schwefelhaltiger Stoffe unter Vermeidung der Abscheidung von freiem Schwefel. Es geschieht die Entschwefelung in der Weise, daß man zu den Lsgg. der vom Schwefel zu befreienden Substanzen, die gelösten oder gebundenen Schwefel enthalten, einen Zusatz von Phenolen oder dergl. gibt, wodurch Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Die Rk. wird durch Erwärmen unterstützt, geht jedoch bereits in der Kälte vor sich.

Kl. 12k. Nr. 276490 vom 5/3. 1913. [13/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 273315; C. 1914. I. 1715.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Ammoniumsulfid. Es wurde gefunden, daß besonders rasch eine vollständige Oxydation des Sulfids erreicht wird, wenn man die Einw. von Sauerstoff, bezw. Luft unter Druck, z. B. von einigen Atmosphären oder mehr, stattfinden läßt. Auf diese Weise wird selbst mit gewöhnlicher Luft leicht und rasch eine vollständige Oxydation erzielt.

Kl. 12i. Nr. 276344 vom 20/9. 1913. [9/7. 1914].

Lucas Willem Damman, Zwolle, Niederlande, Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von Steinsalz in Konsumsals. Das Steinsalz wird nach dem Feinmahlen in eine Beutelmühle geführt, mit W. befeuchtet, gemischt und gebeutelt. Das so behandelte Salz backt beim Aufbewahren nicht zusammen.

Kl. 12o. Nr. 276667 vom 11/11. 1913. [13/7. 1914].

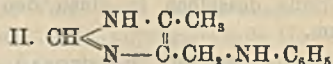
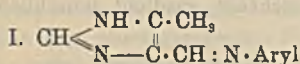
(Die Priorität der österreichischen Anmeldung v. 13/11. 1912 ist beansprucht.)

Kinzlberger & Co., Prag, Verfahren zur Darstellung von Cumarin. Es wird Chlorhydrozimtsäure mittels Ätzalkalien bei einer 200° übersteigenden Temp. unter Druck in Melilotsäure umgewandelt und das aus Melilotsäure durch Erhitzen erhältliche Hydrocumarin durch Behandeln mit dehydrierenden Mitteln bei einer dem Kp. des Hydrocumarins naheliegenden Temp. in Cumarin übergeführt. Die

Überführung des Hydrocumarins in Cumarin wird zweckmäßig durch Einw. von Chlor oder Schwefel bewirkt.

Kl. 12p. Nr. 276541 vom 23/7. 1913. [11/7. 1914].

Otto Gerngroß, Berlin-Grünwald, *Verfahren zur Darstellung von 5-(4-)Methyl-4-(5-)arylaminomethylimidazolen*. Es werden die aus 5-(4-)Methylimidazol-4-(5-)glyoxylsäure u. primären aromat. Aminen der Benzolreihe durch Erhitzen erhaltlichen „SCHIFF'schen Basen“ der allgemeinen Formel (I.) mit alkal. Reduktionsmitteln behandelt. Das Anil des 5-(4-)Methylimidazol-4-(5-)aldehyds gibt mit Natrium u. Isoamylalkohol unter Durchleiten von Wasserstoff 5-(4-)Methyl-4-(5-)phenylaminomethylimidazol (II.)



mikroskopische, 4- und 6-seitige Platten oder Nadeln, F. 175—176°; in W. wl., in kochendem Ä. wl., in Bzl. swl., in Lg. unl. Das Dichlorhydrat krystallisiert aus A. oder Ä.; es schm. bei 198° und ist in W. ll. — Die Prodd. sollen als innerliche Desinfektionsmittel Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 276489 vom 8/5. 1913. [10/7. 1914.]

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Gewinnung von Betainchlorhydrat aus Melasse, Melasseschlempe oder anderen Abläufen der Rübenzuckerfabrikation*, dadurch gekennzeichnet, daß man den betreffenden Ausgangsstoff im Vakuum möglichst von W. befreit, mit konz. Salzsäure bei einer 60° nicht wesentlich übersteigenden Temp. ansäuert und durch Abkühlen das Betainchlorhydrat zum Auskrystallisieren bringt.

Kl. 15i. Nr. 276477 vom 11/4. 1913. [10/7. 1914].

Paul Charles, Frankfurt a. M., *Gelatinefarben für gefettete Tiefdruckformen*. Zum Binden der Farben werden Hautleim oder Mischungen von Haut- u. Knochenleim oder weißer Knochenleim verwendet.

Kl. 15i. Nr. 276622 vom 8/11. 1913. [11/6. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276477; s. vorst. Ref.)

Paul Charles, Frankfurt a. M., *Gelatinefarben für gefettete Tiefdruckformen*. Den Gelatinelösungen werden Alkalien, alkalische Erden oder Ammoniak zugesetzt.

Kl. 16. Nr. 276814 vom 15/4. 1913. [14/7. 1914].

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Kristiania, *Verfahren zur Darstellung eines nicht stäubenden, dicalciumphosphathaltigen Düngemittels*. Es wird Kalksalpeterlg., welche suspendiertes Dicalciumphosphat enthält, zur Trockne eingedampft.

Kl. 21b. Nr. 276354 vom 14/2. 1913. [7/7. 1914].

Erwin Achenbach, Hamburg, *Thermoelement*. Die eine Elektrode besteht aus Borsilicium.

Kl. 21r. Nr. 276659 vom 25/10. 1911. [11/7. 1914].

Paul Schwarzkopf, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines besonders feinen, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Metallfäden für elektrische Glühlampen geeigneten Wolframpulvers durch Reduktion von Wolframoxyden*, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Durchführung der Reduktion das reduzierende Gas mit einer sehr großen Geschwindigkeit (etwa 28000 m pro Stunde) über die Reduktionsmasse strömen läßt, um auf diese Weise den Sauerstoffpartialdruck in der reduzierenden Atmosphäre möglichst niedrig zu halten.

Kl. 22a. Nr. 276546 vom 20/11. 1912. [11/7. 1914].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen, die unter Verbesserung ihrer Echtheitseigenschaften mit Formaldehyd nachbehandelt werden können*, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Pat. 208968 (C. 1909. I. 1623) nebst Zusätzen erhaltlichen Farbstoffe diazotiert u. mit einem oder mehreren Molekülen Resorcin oder m-Aminophenol, deren Homologen oder Derivaten kombiniert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Farbstoffe aus diazotiertem *p*-Nitrobenzol-*m*-phenylendiamin + *m*-Nitrobenzoyl-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, sowie aus *p*-nitrobenzoyl-*p*-phenylen-diaminsulfosaurem Natrium + 2-Nitrobenzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure.

Kl. 22c. Nr. 276357 vom 14/6. 1913. [7/7. 1914].

Michael Kardos, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Naphthalinreihe*. Es wurde gefunden, daß Naphthalin-1,8-dicarbon-säureimid, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$, beim Verschmelzen mit kaustischem Alkali einen bordeauxroten Küpenfarbstoff liefert. Denselben Küpenfarbstoff erhält man auch dann, wenn man *Acenaphthenchinon* mit Hydroxylamin, bezw. Hydroxylamin abspaltenden Körpern behandelt und die so erhaltenen Kondensationsprodd. der Alkalischmelze unterwirft.

Kl. 22c. Nr. 276358 vom 26/6. 1913. [8/7. 1914].

Michael Kardos, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Naphthalinreihe*. Die gemäß Pat. 276357 (s. vorsteh. Ref.) erhaltliche Verb. läßt sich bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Nitroverb. überführen, welche in Natronlauge oder in Soda ll. sind. Mit alkal. Reduktionsmitteln erhält man prachtvoll blaue, blauviolette bis braune Küpen, je nach der Zahl der eingeführten Nitrogruppen; aus ihnen färbt sich Baumwolle mit blauen, blauvioletten bis grau violetten Tönen an.

Kl. 22h. Nr. 276430 vom 28/2. 1913. [9/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 272465; C. 1914. I. 1474)

Ernst Ferd. Waentig, Großenhain i. S., *Verfahren zur Herstellung eines Leinöl-firnisersatzes*. Es werden dem Fischöl, bezw. Tran zunächst W. u. bei einer Temp. von etwa 23° unter Umrühren ein fettspaltendes Ferment und eine geringe Menge Mangansulfat zugesetzt, worauf dann nach partieller Spaltung der Fette u. eventuell nach Abtrennung ausgeschiedener fester Fettsäuren die Behandlung der Reaktionsmischung mit Heißdampf erfolgt.

Kl. 22i. Nr. 276661 vom 16/2. 1912. [13/7. 1914].

„Ago“ Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. H., Triest, *Celluloidlösung als Klebemittel*. Es wird Celluloid unter Zusatz von Oxalsäure oder einer anderen festen organischen S. in Aceton gelöst.

Kl. 24a. Nr. 276431 vom 7/6. 1911. [11/7. 1914].

Reinhold Freih. von Walther und Chemische Industrie- & Handels-Gesellschaft m. b. H., Dresden, *Ofen zur Verbrennung von Schwefel*. Die Verbrennungsluft wird von oben auf die gesamte Fläche der Brennzzone gleichmäßig verteilt geführt u. unmittelbar von der gesamten Fläche nach oben wieder derart abgezogen, daß eine vollkommene Verbrennung und Oxydation des Schwefels ohne B. von Flugschwefel erzielt wird.

Kl. 26a. Nr. 276634 vom 25/2. 1913. [11/7. 1914].

Compagnie française du centre et du midi pour l'éclairage au gaz, Paris, Verfahren zur Herstellung von Leuchtgas durch fraktionierte Destillation von Steinkohle. Es werden die bei der Dest. sich zunächst entwickelnden Kohlenwasserstoffgase, getrennt von der zweiten Fraktion, aufzufangen, die man einem Katalysator zuführt, um das Kohlenoxyd und Wasserstoffgas durch Katalyse in Gas von höherem Heizwert (Metban) umzuwandeln. Dieses Gas wird dann mit den zuerst gewonnenen Kohlenwasserstoffgasen gemischt, so daß sich hieraus ein Gas von höherem Leucht- und Heizwert ergibt, als dies unter gewöhnlichen Verhältnissen der Fall ist. Außerdem können die bei der ersten Fraktion überdestillierten kondensierbaren Dämpfe, die besonders unter Kondensation aufzufangen werden, in wertvolles Gas umgewandelt werden, indem man die durch die Kondensation gewonnene Fl. durch eine Glühkammer leitet und sie gleichfalls dem bei der ersten Fraktion gewonnenen Gase beimischt.

Kl. 30h. Nr. 276554 vom 19/8. 1913. [10/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266415; C. 1913. II. 1718.)

Walther Straub, Freiburg i. Br., Verfahren zur Herstellung haltbarer Scopolaminlösungen. Es wurde gefunden, daß auch die Zucker, z. B. Dextrose, Fructose, Lävulose u. dgl., eine haltbar machende Wrkg. auf Scopolaminlsgg. ausüben.

Kl. 30i. Nr. 276662 vom 17/11. 1911. [11/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 272976; C. 1914. I. 1617.)

Schülke & Mayr, Hamburg, Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Desinfektionsmittel, darin bestehend, daß man normale oder saure Salze von Phenolen oder deren Homologen eventuell unter Zugabe von W. oder eines geeigneten organischen Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temp. auf Fette oder Öle einwirken läßt.

Kl. 32a. Nr. 276255 vom 2/3. 1912. [7/7. 1914].

Wilhelm Boehm, Berlin, Verfahren zum Schmelzen von Quarz oder ähnlich schwer schmelzbaren Oxyden. Es wird das Schmelzgut mit Hilfe leicht verdampfbarer leitender Stoffe, wie Natronlauge oder Kalilauge, leitfähig gemacht, in einen elektrischen Stromkreis als Widerstand eingeschaltet und so zu einer einheitlichen M. zusammengeschmolzen.

Kl. 39b. Nr. 276363 vom 25/6. 1913. [7/7. 1914].

Walter Meusel, Berlin, Verfahren zur Herstellung fester elastischer Massen. Es wird das nach Patent 201966 (C. 1908. II. 1311) oder 258900 (C. 1913. I. 1643) erhaltene, kolloidale feste Leinölprod. im geeigneten Verhältnis mit dem Ricinusölprod. des erwähnten Patents 258900 gemischt und mit oder ohne andere Zusätze einem Trockenprozeß unterworfen.

Kl. 39b. Nr. 276678 vom 6/8. 1913. [13/7. 1914].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 12/8. 1912 ist beansprucht.)

Arthur Heinemann, London, Verfahren zur Trennung des vollwertigen Kautschuks von kautschukartigen Nebenprodukten mit niedrigerem Molekulargewicht bei der Synthese des Kautschuks. Es wurde gefunden, daß diese kautschukähnlichen Substanzen mit Leichtigkeit in Äthylacetat l. sind, während der wirkliche Kautschuk in einem Überschuß von Äthylacetat nicht in Lsg. geht.