

# Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 9.

2. September.

## Apparate.

P. Kirschbaum, *Über eine Modifikation des Ultrafiltrationsapparates*. Beschreibung und Abbildung eines neuen App. zur Ultrafiltration. Die wesentliche Abänderung gegenüber den bisher gebräuchlichen Apparaten besteht in einem zylindrischen Gefäß aus reinem Silber, das, auf der silbernen Siebplatte, bezw. dem Ultrafilter aufsitzend, mit diesem eine Art Becherglas bildet. Die Fl. kommt bei dieser Anordnung nicht mit Gummidichtungen in Berührung und läßt sich auch bequem aus dem „Becherglase“ entfernen. Damit werden die Bedingungen für quantitatives Arbeiten erheblich verbessert. Die Rührschlange, deren unterer Abschnitt ebenfalls aus Silber besteht, ist nicht an der Seitenwand, sondern im Rohrstutzen angebracht. (Biochem. Ztschr. 64. 495—98. 20/6. [18/5.] Wien. Lab. der SPIEGLER-Stiftung.)  
RIESSER.

Ernst Bornemann, *Extraktion im besonderen feinpulveriger Massen*. Eine besonders für feinpulverige Massen bei der Extraktion im Soxhlet notwendige lebhaft zentrale Zirkulation, Filtration u. Einw. der Extraktionsflüssigkeit wird vollkommen erreicht durch Verwendung einer Hülse mit einem durch die Mitte ihres Bodens dicht hindurchgeführten Rohres aus Filtriermaterial, welches auch an seinem unteren Ende offen ist. Die Hülse wird auf einer zuvor auf den Boden des App. eingeführten, mit Randeinschnitten versehenen Glasring aufgesetzt. Um eine Beschleunigung der Extraktion zu bewirken, benutzt der Vf. einen App. ohne Heberrohr, bei dem die sich konzentrierende Lsg. sofort wieder in den Destillierkolben zurückfließt. Damit die eintropfende Fl. sich gleichmäßig verteilt, ist es vorteilhaft, die Hülse durch einen kleinen Rundkolben zu verschließen, der in der Mitte seiner Oberfläche eine kleine Öffnung u. unterhalb dieser in seiner oberen Fläche einen Kreis von etwas größeren Öffnungen besitzt. Die Hülsen und die ganze Apparatur werden von den Firmen MACHEREY, NAGEL & Co. in Düren u. Verein. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf in Berlin hergestellt. (Chem.-Ztg. 38. 833—34. 30/6. Chem. Lab. d. Kgl. Bergakademie. Berlin.)  
JUNG.

E. Maugin, *Apparat zur Mitführung der Dämpfe eines Körpers durch ein Gas*. Der App. (Fig. 7) soll in erster Linie bei der katalytischen Hydrierung nach SABATIER und SENDERENS Verwendung finden; er stellt eine gleichmäßige Temp. des Gasgemisches in seiner ganzen Länge her. Man füllt den äußeren Zylinder des App. zum Teil mit Vaselineöl oder einem anderen geeigneten Heizkörper, sodann mit Hilfe der kleinen Trichterröhre (links) den inneren Zylinder mit der zu verdampfenden Fl. und verschließt diese Trichterröhre mit einem ein Gaszuleitungsrohr tragenden Stopfen. Durch dieses Gaszuleitungsrohr tritt das Gas, welches die Dämpfe der im inneren Zylinder befindlichen Fl. mitführen soll, in den App. ein. Man verbindet den so beschickten App. mit der Röhre, in welcher das Gasgemisch reagieren soll, u. erhitzt den App. in geeigneter Weise auf die gewünschte

Temp. Letztere wird mit Hilfe eines Thermometers gemessen, welches durch die am äußeren Zylinder angeschmolzene Kugelhöhre (rechts) hindurchgeht und in das Heizbad hineinreicht. Die Temp. des Heizbades wird durch einen Luftstrom, welcher durch die links neben der Trichterröhre befindliche Röhre eintritt, gleichmäßig gehalten. — Zu beziehen ist der App. von GOULON, Lyon, 29 rue de Marseille. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 17. 196. 21/6) DÜSTERBEHN.



Fig. 8.

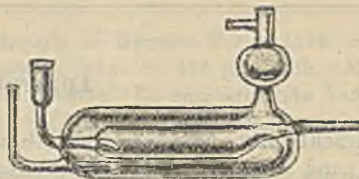


Fig. 7.

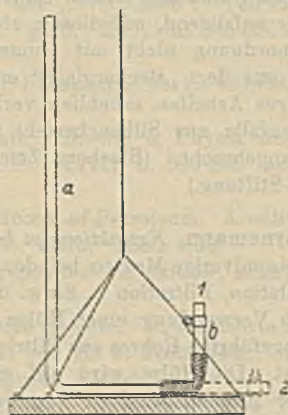


Fig. 9.

E. Mauguin, *Apparat zur Absorption und Wiedergewinnung der Gase*. Das Gas wird in den unteren Rezipienten des App. (Fig. 8) gesaugt, dort gewaschen, sodann in den mit Koks oder Glasscherben gefüllten Turm und darauf in den oberen Kolben geleitet, in dem sich eine als dreifache Waschflasche wirkende Anordnung befindet. Man füllt zunächst den unteren Rezipienten vollständig mit dem Reagens, verbindet den oberen Kolben mit einer Luftpumpe und sodann den Gasometer, welcher das zu absorbierende Gas enthält, mit dem App. Der Schwimmer im unteren Rezipienten wird durch das Reagens in die Höhe gedrückt und schließt dadurch die Verbindung zwischen dem unteren Rezipienten und dem oberen Kolben. Unter dem Einfluß des Vakuums wird das Reagens nach oben gesaugt, während gleichzeitig der Schwimmer wieder herabsinkt und die Verbindung zwischen dem Kolben und Rezipienten öffnet. Das Reagens fällt langsam wieder herab, wobei es den Turm wäscht und den Schwimmer wieder in die Höhe drückt, wodurch die Verbindung zwischen Kolben und Rezipienten wieder geschlossen, und die Fl. wieder nach oben gesaugt wird. — Der App. ist zu beziehen von GOULON, Lyon, 29 rue de Marseille. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 17. 196—98. 21/6.)

DÜSTERBEHN.

Michael Freund, *Apparat zur Messung des Wasserstandes in Petroleum-reservoiren*. Die neue Vorrichtung (Fig. 9) besteht aus einem rechteckig gebogenen

Glasrohr *a*, welches an einem schweren Eisenstück befestigt ins Reservoir heruntergelassen wird. Als Verschluss dient ein Gummischlauch mit einem kurzen Glasrohr *b*. Eine der drei Aufhängeschnüre des Eisengewichtes muß durch den Draht ring des Rohres *b* gezogen werden. Schlägt die Vorrichtung am Boden an, so legt sich *b* freiwillig in Stellung 2, so daß sich die Flüssigkeitssäulen ausgleichen können, sobald aber die Schnur zum Zurückziehen des App. gespannt wird, kommt *b* in Stellung 1, der dadurch gequetschte Gummischlauch verschließt die Öffnung des Glasrohres, und das Wasserniveau bleibt fixiert. (Petroleum 9. 1380. 17/6. Budapest.)  
JUNG.

Hugh Garner Bennett, *Ein Kjeldahlapparat, der wenig Raum beansprucht*. Als Destillationsgefäß zum Abdestillieren des  $\text{NH}_3$  dient ein Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt, der eine größere Verdünnung u. damit das Vermeiden oder Vermindern des Stoßens gestattet, außerdem mehr Raum für das Schäumen bietet, das bei der Best. von  $\text{NH}_3$  in CaO-haltigen Fl. unvermeidlich ist. Der Kolben ist mit einem Destillationsaufsatz mit Tropfenfänger versehen, der unmittelbar, ohne Gummiverbindung, mittels eines geneigten Glasrohres zum Kühler führt, der senkrecht steht und bei einer Länge von nur 12 Zoll infolge starker Vergrößerung der gekühlten Wandfläche die gleiche Wrkg. entfaltet wie ein viermal solanger einfacher LIEBIG'scher Kühler. Der ganze App., der durch eine Abbildung näher erläutert wird, ist nur 22 Zoll hoch u. beansprucht nur 18 Zoll in der Breite. Der Kühler ist zu beziehen von E. B. ATKINSON & Co. 24 Dock Str. Hull. (Collegium 1914. 482—84. 4/7. [5/6.])  
RÜHLE.

Josef Roubinek, *Die Bestimmung der Zähflüssigkeit von Füllmassen*. Vf. beschreibt einen für Zuckerfabriklaboratorien geeigneten App., bei dem die Fallzeit einer Kugel das Maß für die Beurteilung der zu bestimmenden Zähflüssigkeit, die der Fallzeit proportional ist, abgibt. Die Strecke, die die Kugel innerhalb der zu prüfenden M. zurückzulegen hat, ist ein für allemal festgelegt. Die Zeit, die die Kugel braucht, um diese Strecke zu fallen, wird auf elektrischem Wege bestimmt. Da die Zähflüssigkeit von der Temp. stark beeinflusst wird, muß die Temp. der zu prüfenden Fl. genau geregelt werden, was bei dem App. durch ein elektrisch zu heizendes Wasserbad ermöglicht wird. Beim Arbeiten mit diesem App. hat Vf. erkannt, daß die Zähflüssigkeit auch bei Füllmassen abhängig ist von der Temp., der D. und dem Reinheitsquotienten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 578—87. August. Dobrovic. Zuckerfabrik.)  
RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustave Le Bon, *Das Relativitätsprinzip und die intraatomare Energie*. Es wird auf den Parallelismus zwischen den älteren Darlegungen des Vfs. und EINSTEIN'S hingewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 26—27. [6/7.\*].) MEYER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in ternären Systemen*. (Forts. von Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 22. S; C. 1914. I. 2027.) Vf. setzt seine Erörterung der *Theorie der Gleichgewichte in Systemen aus drei Komponenten* fort. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Proceedings 16. 385—95. 27/11. [25/10.\*] 1913. 540—52. 27/12. [29/11.\*] 1913. 597—609. 29/1. 1914. [27/12.\* 1913.] 739—54. 26/2. [31/1.\*] 841—57. 26/3. [28/2.\*] 1136—52. 29/5. [24/4.\*]. Sep. v. Vf.)  
GROSCHUFF.

W. H. Keesom, *Die chemische Konstante und die Anwendung der Quantentheorie nach der Methode der Eigenschwingungen auf die Zustandsgleichung eines idealen einatomigen Gases*. Die chemische Konstante hängt mit der additiven Konstante zusammen, die auftritt, wenn man den Ausdruck der Entropie gemäß der Quantentheorie für translatorische Molekularbewegung nach der Methode der Eigenschwingungen bei hohen Temp. entwickelt. Der Wert der so ermittelten chemischen Konstante steht mit denjenigen Werten der Konstante in befriedigender Übereinstimmung, die den experimentellen Daten für die Dampfdrucke einatomiger Gase entsprechen. (Physikal. Ztschr. 15. 695—97. 15/7. [März.] Leiden.) BYK.

Saul Dushman, *Bestimmung von  $\frac{e}{m}$  aus Messungen von Thermionenströmen*.

Nach LANGMUIR (Physikal. Ztschr. 15. 348; C. 1914. I. 1538 und S. 3) tritt oberhalb einer gewissen Temperatur eine von dieser unabhängige, durch die Raumladung bedingte Grenzstromstärke auf. Im Falle eines erhitzten Fadens in einer konzentrischen zylindrischen Anode ist  $i = \frac{2\sqrt{2}}{9} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{V^{3/2}}{r}$ ; dabei bezeichnet  $i$  die auf die Längeneinheit des Fadens bezogene Thermionenstromstärke,  $r$  den Halbmesser der Anode,  $V$  die Potentialdifferenz,  $\frac{e}{m}$  die spezifische Ladung der Elektronen. Nach obiger Gleichung ist es möglich,  $\frac{e}{m}$  aus der Thermionenstromstärke zu bestimmen. Vf. ermittelt diese experimentell in einem Spannungsbereich von 35—136 Volt für den Fall eines W-Fadens in einem konzentrischen Molybdänzylinder. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der obigen Formel; eine eigentliche Best. von  $\frac{e}{m}$  wird aber zunächst noch nicht vorgenommen. Die über den Einfluß von Gasen auf die Thermionenströme erhaltenen Beobachtungen erwiesen sich gleichfalls als mit der Oberflächenschichttheorie von LANGMUIR im Einklang und rechtfertigen den Schluß, daß eine reine Elektronenemission seitens erhitzter Metalle besteht, die eine Funktion der Temp. allein ist. (Physikal. Ztschr. 15. 681—85. 15/7. [1/6.] Lab. der General Electric Co., Schenectady, U. S. A.) BYK.

Walter Schottky, *Über den Austritt von Elektronen aus Glühdrähten bei verzögernden Potentialen*. (Vgl. S. 289.) Nachzutragen ist: Für die austretenden Elektronen ist das MAXWELLSche Verteilungsgesetz nicht streng erfüllt; es bestehen Abweichungen zugunsten der größeren Geschwindigkeiten. Ein deutlicher Einfluß der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Glühdraht und Zylinder läßt sich feststellen; in verschiedenen Fällen wird durch Vergleich von Messungen mit demselben Glühdraht und verschiedenen Elektroden die Voltadifferenz zwischen den kalten Elektroden in guter Übereinstimmung mit bekannten Messungen in ionisierter Luft ermittelt. (Ann. der Physik [4] 44. 1011—32. 17/7. [April.] Steglitz-Jena. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Carvallo, *Experimentelle Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit einiger reiner Flüssigkeiten*. Ausführliche Wiedergabe der hier schon früher referierten Unterss. über die elektrische Leitfähigkeit des fl. Schwefeldioxyds (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1882; C. 1913. II. 569), des fl. Ammoniaks, Acetons, Äthyl- und Methylalkohols (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1755; C. 1913. II. 414), des reinen Äthers (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1609; C. 1913. II. 236), die jetzt noch durch Unterss. über die elektrische Leitfähigkeit der Cyanwasserstoff- u. Jodwasserstoffsäure ergänzt werden. (Ann. Phys. [9] 1. 171—225. Februar—März.) MEYER.

E. v. Schweidler, *Über die Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße infolge der Eigenstrahlung der Wand.* Die Ionisierung in einem kugelförmigen Gefäß infolge der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung der Wand wird näherungsweise berechnet. Die experimentelle Entscheidung, ob radioaktive Verunreinigungen des Gefäßmaterials oder dessen spezifische Radioaktivität die Ursache sind, erscheint auf Grund der quantitativen Ergebnisse möglich. (Physikal. Ztschr. 15. 685—88. 15/7. [6/6.] Innsbruck. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Kōtarō Honda, *Über die magnetische Umwandlung und ihre Nomenklatur.* (Physikal. Ztschr. 15. 705—7. — C. 1913. II. 1947.) BYK.

Ivar W. Cederberg, *Über eine exakte Dampfdruckberechnungsmethode.* Die Temperaturabhängigkeit des in die VAN DER WAALSsche Dampfdruckgleichung  $\log \frac{\pi_0}{p} = a \left( \frac{\vartheta_0}{\tau} - 1 \right)$  eingehenden Faktors  $a$  wurde näher untersucht und eine einfache Exponentialformel für die Temperaturfunktion  $a = F(\tau)$  aufgestellt. In obiger Formel bedeuten  $\pi_0$ ,  $\vartheta_0$  den kritischen Druck, bezw. die kritische Temp. Durch Kombination dieser Funktion mit der Dampfdruckgleichung entsteht eine Dampfdruckformel, die die Darst. der gesamten Dampfdruckkurve eines beliebigen Stoffes ermöglicht. Sie wird auf *Benzol* und *Wasser* angewandt. Insbesondere gelang es, die Dampfdrucke des W. von den tiefsten Temp. bis zum kritischen Punkt in vorzüglicher Übereinstimmung mit den neuesten experimentellen Befunden zu berechnen. Zwei in die Formel eingehende Konstanten sind wahrscheinlich unabhängig von der Natur der Substanz, die dritte hängt von derselben ab. Die Formel läßt sich auch zur Berechnung von *Verdampfungswärmen* verwenden. Eine solche Berechnung wurde für W. zwischen 100 und 180° ausgeführt. (Physikal. Ztschr. 15. 697—705. 15/7. [Juni.] Berlin. K. Friedrich Wilhelms-Univ.) BYK.

Nicolai Uspenski, *Lochcamera für Röntgenstrahlen.* Die Verss. bestätigen die geradlinige Fortpflanzung der Röntgenstrahlen. (Physikal. Ztschr. 15. 717—18. 15/7. [13/6.] Moskau. Kommerz. Inst.) BYK.

Léon Brillouin, *Wärmeleitfähigkeit und Viscosität monoatomarer Flüssigkeiten.* (Vgl. S. 114.) Theoretische Betrachtungen, die im Original nachzulesen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 27—30. [6/7.\*]) MEYER.

## Anorganische Chemie.

F. Sommer, *Anorganische Experimentalchemie.* Bericht über Fortschritte im ersten Halbjahr 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 13 bis 32. 1/7.) BLOCH.

Herrmann Schmidt, *Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Chlors.* (Vgl. PARTINGTON, S. 295.) Vf. weist auf eine früher von ihm benutzte Methode der Messung der Schallgeschwindigkeit hin, bei welcher die Schallwellen durch Ionisation des Gases sichtbar gemacht werden. (Physikal. Ztschr. 15. 720. 15/7. [25/6.]) BYK.

Hermann Rohmann, *Die Röntgenspektren einiger Metalle.* (Vgl. S. 101.) Die früher angegebene Methode wird zur Aufnahme der Spektren von Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Pt, Au, Th verwandt. Zur Best. der absol. Wellenlängen dient das Spektrum

des Pt. Eine Anzahl schief liegender Linien werden durch Reflexion an Molekül-schichten schief zur Oberfläche erklärt. Ag liefert ein intensives, kontinuierliches Spektrum. (Physikal. Ztschr. 15. 715—17. 15/7. [16/6.] Straßburg i. E.) В.К.

K. A. Hofmann, Fritz Quoss und Otto Schneider, II. Mitteilung über Magnesiumchlorid; Auslösung der oxydierenden Wirkungen von Chloraten und Nitraten. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 238; C. 1914. I. 741.) Es hat sich gezeigt, daß wasserhaltiges Magnesiumchlorid eine Reihe von technisch wichtigen Oxydationsprozessen sehr wesentlich begünstigt. Besonders werden Chlorate, Nitrate, Nitrite durch Beimischung größerer Mengen von wasserhaltigem  $MgCl_2$  in Form des Hydrats  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  oder der Carnallitmutterlaugen befähigt, ihre spezifischen Wrkgg. bei auffallend niederer Temp. zu entfalten, wobei das  $MgCl_2$  durch seine leicht fl. Beschaffenheit die Gleichmäßigkeit der Mischung ermöglicht u. durch seinen Wassergehalt ein Übersteigen der Temp. verhindert. — Zur Darst. von Anthrachinon z. B. mischt man Anthracen mit Natronsalpeter u.  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  und erhitzt im offenen Kolben auf dem Sandbad auf 130—150° und schließlich bis 300°; zur Reinigung wird mit MgO trocken sublimiert. Ausbeute auf 100 Tle. Anthracen 91,5 Tle reinstes Anthrachinon.

Bemerkenswert ist, daß die wasserfreien Nitrate und Chlorate für sich erst bei sehr hoher Temp. und auch da nur teilweise Anthrachinon liefern. Z. B. geben die Nitrate und Chlorate von Na u. K bei 2-stünd. Erhitzen auf 330° keine Spur Anthrachinon. Ferner zeigt sich, daß der Sauerstoff der Nitrate und Chlorate um so weniger reaktionsfähig ist, je stärker die betreffende Base ist, und daß die Chlorate bei tieferen Temp. wirken als die Nitrate. Durch das Krystallwasser der Mg-Salze wird die Rk.-Temp. wesentlich herabgedrückt. Die mit  $\frac{1}{10}$  ihres Gewichts an Magnesia alba gemischten Salze zerfallen ungefähr bei den folgenden Temp.: Mg-Chlorat, im Vakuum bei 130° getrocknet, entwickelt bei 320° fast allen Sauerstoff gasförmig. Wasserhaltiges Mg-Chlorat beginnt bei 173° zu zerfallen unter Entw. chlorhaltiger Gase. Auch das wasserhaltige Mg-Nitrat zerfällt bei einer um ca. 150° tieferen Temp. als das wasserfreie und liefert bei 170° oxydierende Gase. Im Gemisch mit wasserhaltigem  $MgCl_2$  zerfallen Mg-Chlorat und Mg-Nitrat schon bei 145—160°; die hierbei auftretende HCl-Abspaltung bleibt sehr klein, weil das infolge der Hydrolyse gebildete MgO den Fortgang der Rk. hindert.

Der vollständige Verlauf der Oxydation von Anthracen mittels  $MgCl_2$ -Hydrats und Natriumnitrats kann nicht auf die hydrolytische Spaltung der Mg-Salze zurückgeführt werden. — Die B. von grünlichem Anilinschwarz erfolgt quantitativ, wenn man eine Lsg. von salzsaurem Anilin und Na-Chlorat in W. mit  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  2 Stdn. auf 90° erhitzt. — Gemische von Anilin u. salzsaurem p-Phenylen-diamin ergaben bei gleicher Behandlung bei 100°, oder besser 120°, Induline, darunter auch p-Phenylblau, in guter Ausbeute. — Aus Dimethyl-p-phenylen-diaminhydrochlorid und  $\alpha$ -Naphthol erhält man durch Einw. von  $KClO_3$  u.  $MgCl_2$ -Hydrat in W. ein Prod., das wie das technische Indophenol mit Zinkstaub- $NH_3$ -Wasser eine indigoblau färbende Küpe gab. — p-Toluyldiaminhydrochlorid, Anilin, o-Toluidin,  $KClO_3$  und  $MgCl_2$  in W. lieferten bei 130° reichliche Mengen Safranin. — Für die Indulin-Darst. aus Anilin, salzsaurem Anilin und Aminoazobenzol scheint ein Zusatz von  $MgCl_2$  brauchbar zu sein. Die vorherige Darst. von Aminoazobenzol läßt sich vermeiden, wenn man Anilin, salzsaures Anilin und  $MgCl_2$ -Hydrat in W. unter Kühlung mit  $NaNO_2$  versetzt und schließlich bis 120° erhitzt; es entsteht überwiegend spritlösliches Indulin.

Phenole, zumal  $\beta$ -Naphthol, können bei neutraler, bzw. schwach alkal. Rk. weitgehend nitrosiert werden, wenn man größere Mengen von wasserhaltigem  $MgCl_2$  oder  $MgSO_4$  zugibt. — Sehr weitgehende Oxydationen lassen sich erreichen,

wenn die Temp. schließlich bis 300° gesteigert wird. Aus Buchenholzsägespänen,  $MgCl_2$ -Hydrat,  $MgO$  u.  $NaClO_3$  erhielt man *Oxalsäure*; die zu Anfang vorhandene Magnesia vermehrt sich im Laufe des Prozesses. Bei Verwendung von *Melasse* entweicht zunächst sehr viel *Trimethylamin*, bei 250—300° entsteht *Oxalat*. — Verss. zeigen, daß auch bei Zimmertemp. Chloratlsgg. durch  $MgCl_2$  aktiviert werden. Die aktivierende Wrkg. kommt weder dem  $Mg$ -, noch dem  $Na$ -Ion zu; man muß sie dem Neutralteil, d. h. dem nicht dissoziierten, aber hydratisierten Molekül von  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  oder  $LiCl$  zuschreiben. Dafür spricht, daß die Wrkg. der Salze mit der Konzentration sehr rasch steigt. Es ist anzunehmen, daß der Neutralteil die von der Rk. beteiligten Stoffe addiert und so reaktionsfähige Komplexe bildet;  $Mg$ -Salze haben eine gewisse Tendenz zur Komplexbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1991—99. 27/6. [3/6.] Berlin. Anorg. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)  
JOST.

J. E. Marsh, *Versuch über die Färbungen einiger Kobaltsalze in Lösung*. (Forts. von Chem. News 109. 171; C. 1914. I. 1877.) In einer roten Lsg. von *Kobaltchlorid* und *Natriumchlorid* in einem Gemisch von *W.* und *Aceton* entsteht beim Durchgang des elektrischen Stromes an der Anode eine blaue Schicht. Stellt man das Experiment in einem U-Rohr an, so muß man von außen kühlen, da die Blaufärbung sonst durch die Wärmewrkg. des Stromes in beiden Schenkeln auftritt. Wird eine *Kobaltchloridlsg.* ohne *NaCl* mit *Aceton* in gleicher Weise behandelt, so wird metallisches *Co* an der Kathode abgeschieden, und es findet keine Trennung in Schichten statt. (Chem. News 109. 193. 24/4.)  
JUNG.

Béla Pogány, *Über einige Widerstandsmessungen und optische Messungen an dünnen Platinschichten*. (Vgl. W. PLANCK, S. 15.) Vf. bestimmt den spezifischen Widerstand sehr dünner *Pt*-Schichten und findet, daß er von 7  $\mu\mu$  abwärts außerordentlich stark zunimmt. Die *Pt*-Schichten sind durch *Kathodenerstäubung* hergestellt; die Dicke wurde mit Hilfe einer chemischen Mikrowage bestimmt. Die Änderung der Leitfähigkeit macht sich auch im optischen Verhalten, d. h. im Brechungsexponenten und Absorptionsindex, bemerklich; der Gang dieser beiden Größen mit der Dicke entspricht wesentlich der von W. PLANCK aufgestellten Theorie. (Physikal. Ztschr. 15. 688—90. 15/7. [6/6.] Kolozsvár. Physikal. Inst. d. Univ.)  
BYK.

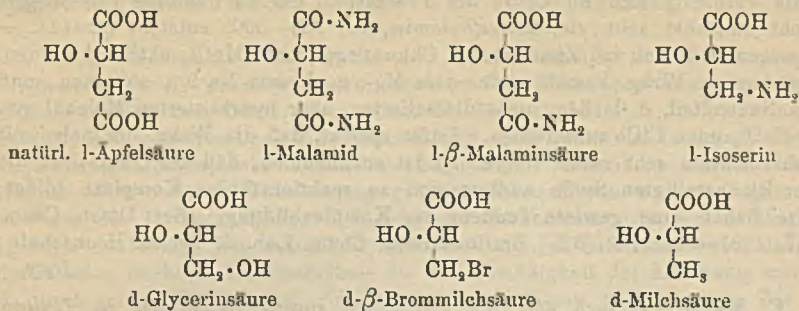
## Organische Chemie.

W. Müller, *Organische Arbeitsmethoden*. Bericht über Fortschritte von Juni 1913 bis Juni 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 33 bis 50. 1/7.)  
BLOCH.

Karl Frendenberg, *Über die Konfiguration der Glycerinsäure und Milchsäure*. Zwecks Festlegung der Konfiguration dieser beiden einfachsten opt.-akt. Oxyssäuren mußte ein möglichst glatter, Racemisierung und WALDENSEHE Umkehrung ausschließender Übergang von der Äpfelsäure zu diesen SS. gesucht werden. Als Ausgangsmaterial eignet sich die aus *l*-Malamid durch partielle Verseifung leicht darstellbare *l*- $\beta$ -Malaminsäure, die sich durch *Br* und *Baryt* glatt zum *l*-Isoserin abbauen läßt. Letzteres wurde von E. FISCHER, JACOBS mittels salpetriger *S.* in *d*-Glycerinsäure übergeführt. Mit Hilfe von *Br* und *NO* ließ sich aus *l*-Isoserin ferner *d*- $\beta$ -Brommilchsäure gewinnen, die dann mit *Na*-Amalgam in saurer Lsg. zu *d*-Milchsäure reduziert wurde (s. die Formeln auf folgender Seite).

Bedenklich ist der Umstand, daß die Reduktion der *d*-Weinsäure mit *HJ* nur

etwa 2% Ausbeute an d-Äpfelsäure liefert. Außerdem lassen die Reaktionsbedingungen eine WALDENsche Umkehrung nicht ganz ausgeschlossen erscheinen.



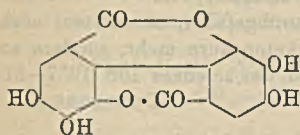
*Malamid.* Man läßt die mit  $\text{NH}_3$  unter Kühlung gesättigte Mischung von Äpfelsäuredimethylester und Methylalkohol erst bei Zimmertemp., dann einige Tage im Eisschrank stehen; Ausbeute etwa 95% der Theorie. — Liefert durch partielle Verseifung mit krystallisiertem Bariumhydroxyd in W. bei 55–60° l-β-Malaminsäure in einer Ausbeute von 66–73% der Theorie. — Durch Behandeln mit Brom und Baryt in stark verd. wss. Lsg. (Temp. bis 90°) gibt die S. l-Isoserin,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ ; dicke Spieße aus W. beim Einengen; sintert über 190°, schm. unter Gasentw. bei 200°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -32,31^\circ$  (0,1374 g, wss. Lsg. 1,3853 g). — Leitet man in die Lsg. von l-Isoserin in W. bei 40–50° einen starken Strom salpetriger S., bis die N-Entw. aufhört, engt unter vermindertem Druck ein und neutralisiert k. mit  $\text{CaCO}_3$ , so entsteht das Ca-Salz der d-Glycerinsäure,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; fast farblose Krystalle aus sehr wenig W.; Ausbeute 22% der Theorie;  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -13,7^\circ$  (0,0521 g lufttrockene Substanz; 1,2121 g wss. Lsg.). — Tropft man zur Lsg. von l-Isoserin in 48%ig. HBr Brom, während bei 20° NO durch die Lsg. geleitet wird, so erhält man d-Brommilchsäure,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ ; bis 1 cm lange, dicke Prismen u. langgestreckte Platten aus 1 Vol. Ä. und 2 Vol.  $\text{CCl}_4$  beim Verdunsten; sublimiert bei 12 mm u. 65°; schm. nach vorherigem Erweichen bei 80°, also niedriger als die rac. S., von der sie sich auch durch ihre größere Löslichkeit in verschiedenen Mitteln unterscheidet;  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +2,01^\circ$  (0,1209 g; wss. Lsg. 1,2243 g), Ausbeute fast 50% der Theorie.

*d,l-β-Brommilchsäure.* Man oxydiert Epichlorhydrin mit  $\text{HNO}_3$ , behandelt die rohe Chlormilchsäure mit KOH in absol. A. (Temp. unter 50°) u. läßt auf das gebildete glycidsaure K k. HBr einwirken; Krystalle aus Ä.; F. 89–90°. — Mit Morphin in W. liefert die S. das Morphinsalz der l-Brommilchsäure in mkr., rechteckigen Platten (aus W.). Aus diesem Salz läßt sich die l-Brommilchsäure,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ , in Freiheit setzen; schm. nach vorherigem Erweichen bei 80°; sublimiert bei 12 mm und 65°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -1,91^\circ$  (0,1629 g; 1,5648 g wss. Lsg.). — Aus der Mutterlauge des Morphinsalzes läßt sich mit Hilfe von Brucin das Brucinsalz der d-Brommilchsäure in langgestreckten Prismen gewinnen. Das Salz liefert die d-Säure, welche mit der aus l-Isoserin bereiteten identisch ist;  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +1,80^\circ$  (0,1163 g; 1,097 g wss. Lsg.). — d-Milchsäure, aus d-Brommilchsäure durch Reduktion mit 5-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Na-Amalgam (Temp. 15–20°). — Zinksalz,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ , langgestreckte Krystalle (aus W.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -7,44^\circ$  (0,0690 g; 1,3174 g wss. Lsg.). — d-Weinsäure liefert, mit rotem P, Jod und W. 50 Stdn. auf 100° erhitzt, d-Äpfelsäure (daneben Bernsteinsäure), die mit Diazomethan in den Methylester übergeführt werden kann;  $\text{Kp}_{11} 112\text{--}122^\circ$  (Bad 140°). Ausbeute nur etwa 2%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2027–37. 27/6. [18/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.



Hans Pringsheim, *Über den gegenwärtigen Stand der Stärkechemie*. Nach einer Besprechung der neueren Forschungsergebnisse entwickelt der Vf. für die Stärke und den Stärkeabbau die folgende Arbeitshypothese: Beim Erhitzen der Stärke in W. wird durch Depolymerisation l. Stärke gebildet. Dasselbe wird durch Erwärmen der Stärke in Glycerinlag. oder durch Acetylieren mit wenig  $H_2SO_4$  in der Kälte bewirkt. Bei weiterem Erhitzen etc. findet Aufspaltung des Stärkemoleküls statt. Beim Abbau der Stärke verlaufen die Depolymerisation u. Ringsprengung nebeneinander; je nach der Art des Abbaues herrscht die eine oder andere Form des Angriffes auf das Stärkemolekül vor. Beim Erhitzen mit W. oder in Glycerin wird zuerst depolymerisiert. Beim diastatischen Abbau setzt die B. reduzierender Prodd. sehr bald mit der Depolymerisation ein, wohingegen durch die Fermente des *Bacillus macerans* vorherrschend Depolymerisation bis zum Mol.-Gew.  $(C_6H_{10}O_5)_6$  erreicht wird. Der Grundkomplex des Amylopektins und der Amylose ist der gleiche, was u. a. aus der Tatsache hervorgeht, daß beide Prodd. bei der Vergärung durch *Bac. macerans* das gleiche Gemisch von Hexa- und Tetraamylose und von Schlamm geben. (Landw. Vers.-Stat. 84. 267—82. 25/5.) SCHÖNFELD.

Erw. Schwenk, *Zur Kenntnis der Gallussäure*. Nachdem für die *Ellagsäure* die nebenstehende Formel eines Tetraoxybiphenyldimethylolids sehr wahrscheinlich geworden ist, und da alle bekannt gewordenen Synthesen dieser Verb. in einer Operation gleich bis zur *Ellagsäure* führen, erschien es wünschenswert, die der *Ellagsäure* zugrunde liegende Hexaoxydiphenyldicarbonsäure oder ein solches Derivat derselben herzustellen, aus dem die *Ellagsäure* durch eine einfache Operation erhalten werden



könnte. Vf. hat zu diesem Zweck neben anderen Rkk. die Einw. von  $FeCl_3$  auf *Gallussäure* und ihren *Methylester* untersucht, um die gesuchte Diphenylcarbon-säure analog der B. des  $\beta$ -Dinaphthols aus  $\beta$ -Naphthol zu erhalten. Tatsächlich wurde aber nur aus dem *Gallussäuremethylester* in geringer Ausbeute *Ellagsäure* erhalten. *Gallussäure* ergab keine *Ellagsäure*, u. Zwischenprodd. waren in keinem Falle zu fassen.

*Gallussäure* wird beim Kochen mit  $FeCl_3$  in W. oder Eg. nicht wesentlich verändert. *Gallussäuremethylester* gibt bei gleicher Behandlung *Ellagsäure*,  $C_{14}H_8O_5$  (siehe obige Formel). Außerdem wurden noch folgende Verbindungen dargestellt: *Triacetylgallussäuremethylester*,  $C_{14}H_{14}O_8$ . Aus *Gallussäuremethylester* beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Rautenförmige Krystalle aus A., F. 120—122°, unl. in W. und Ä.; ll. in A. und h. Eg. Gibt mit Alkalien allmählich, bei Ggw. von A. schneller eine tiefrote Färbung. Ist sehr beständig gegen Brom. Brom in Ä. bewirkt nur Abspaltung der Acetylgruppen. — *Triacetylgallussäureäthylester*,  $C_{18}H_{16}O_8$ . Analog dargestellt. Rautenförmige Krystalle, F. 123—125°. — *Dibromgallussäuremethylester*,  $C_8H_8O_5Br_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  oder 1 Mol.  $H_2O$ . Sintert bei 155°. Bei 160—161° geschm. — *Triacetyldibromgallussäuremethylester*,  $C_{14}H_{14}O_8Br_2$ . Aus *Dibromgallussäuremethylester* beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Rauten, F. 150—152°. Alkali löst allmählich geringe Mengen unter Tiefrotfärbung. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 53—60. 12/6. Wien. K. K. Versuchsstation für Leder-industrie.) POSNER.

J. Meyeringh und A. Haller, *Über das Dimethylallylacetophenon und seine Oxydationsprodukte*. Unterwirft man das Dimethylallylacetophenon (HALLER und BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 825; C. 1914. I. 1652) in der Kälte der Oxydation durch eine 2 Atomen O entsprechende Menge  $KMnO_4$  in 3%ig., 0,5 bis

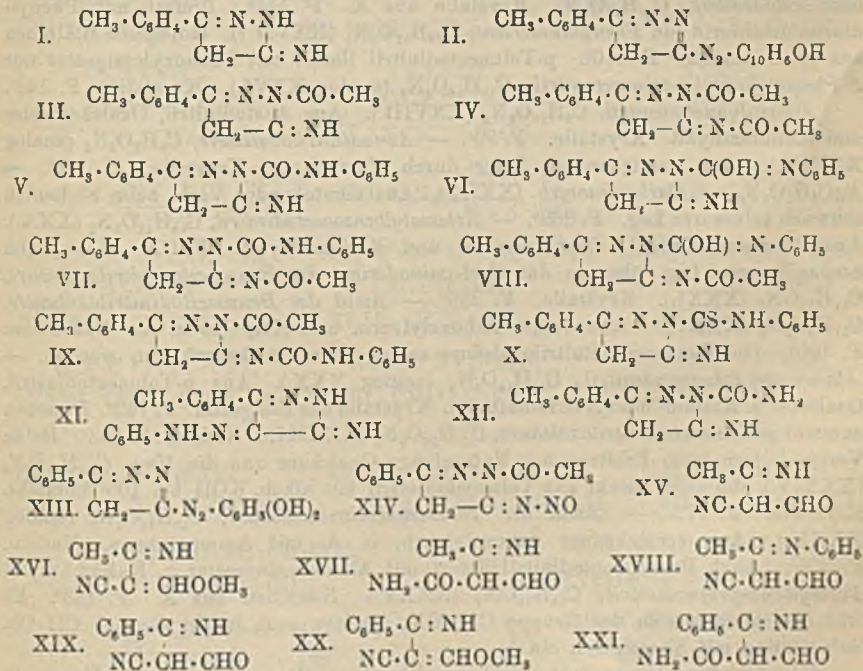
1% KOH enthaltender wss. Lsg., so entsteht das *4-Benzoyl-4-methyl-2,1-pentandiol*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ , weiße Nadeln, F.  $100^\circ$ , ll. in Ä. und A., fast unl. in k. Lg., l. in sd. Lg., welches bereits von RAMART-LUCAS und HALLER (S. 28) durch Erhitzen von Oxypropylendimethylacetophenon mit W. erhalten worden ist. Bei der Einw. von Benzoylchlorid oder Phenylisocyanat geht dieses Ketoglykol in das *Dimere des Oxypropylendimethylacetophenons*, F.  $214^\circ$  (l. c.), über. Läßt man das Benzoylchlorid dagegen in Ggw. von Pyridin in der Kälte auf das Ketoglykol einwirken, so gelangt man zu einem Monobenzolat desselben,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot OCOC_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot CH_2OH$ , Krystalle aus Lg., F.  $129^\circ$ . — Das erwähnte Dimere bildet sich übrigens auch, wenn man die alkal. Mutterlauge des Oxydationsprod. mit  $H_2SO_4$  ansäuert. Das *4-Benzoyl-4-methyl-2,1-pentandiol* entsteht bei der Oxydation des Allyldimethylacetophenons direkt und nicht durch Hydratation von Oxypropylendimethylacetophenon, welch letzteres unter den Reaktionsprod. nicht aufgefunden werden konnte.

Führt man die Oxydation mit einer 3 Atomen O entsprechenden Menge  $KMnO_4$  in der Kälte aus, so erhält man die *4-Benzoyl-4-methylpentan-2-ol-1-säure* oder *4-Benzoyl-4-methyl- $\alpha$ -oxyvaleriansäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ , weiße Krystalle aus sd. W., F.  $152^\circ$ , ll. in A. und Ä., unl. in k. W., l. in h. W., verbindet sich nicht mit Semicarbazid, bildet ein nicht krystallinisch zu erhaltendes Benzoz.  $C_{13}H_{15}O_4Ag$ , weißer, am Licht sich schwärzender Nd. — Wird die Oxydation in der Hitze mit überschüssigem  $KMnO_4$  durchgeführt, so entsteht noch eine gewisse Menge des Ketoglykols, aber keine Oxyketonsäure mehr, sondern an Stelle derselben  $CO_2$  und Benzoesäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1957—61. [29/6.\*])

DÜSTERBEHN.

E. v. Meyer, *Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile*. (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 497; C. 1909. I. 438.) I. Über Abkömmlinge des Iminopyrazolons und das Aminopyrazols. (Bearbeitet von Richard Friedrich.) Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzoacetodinitril,  $C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ , und *p*-Toluacetodinitril entstehen zunächst nicht faßbare Hydrazone,  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$ , und daraus Iminopyrazolone, die auch in der tautomeren Form von Aminopyrazolen auftreten können. *p*-Toluacetodinitril liefert mit Hydrazinhydrat in Ä. bei  $200^\circ$  *5-p-Tolyl-3-iminopyrazolon*,  $C_{10}H_{11}N_3$  (I.). Weiße Nadeln aus Bzl. oder W. F.  $143^\circ$ ; ll. in SS. — Hydrochlorid,  $C_{10}H_{11}N_3 \cdot HCl$ . Perlmutterglänzende Blättchen aus A. + Ä. Mit salpetriger S. liefert die Base in alkoh. Lsg. eine braunrote, amorphe Substanz, wahrscheinlich eine Nitroverb., während das Hydrochlorid diazotiert wird. — *Diazoniumchlorid*. Hellgelbe Nadeln aus A. + Ä. Explodiert bei  $157^\circ$  ohne zu schm. In salzsaurer Lsg. sehr beständig. Liefert mit  $\beta$ -Naphthol in A. *5-p-Tolyl-3- $\beta$ -naphtholazopyrazol*,  $C_{21}H_{19}ON_4$  (II.). Gelbrote Nadelchen aus Xylol. F.  $237^\circ$ . — *Acetyl-p-tolyliminopyrazolon*,  $C_{11}H_{11}ON_3$  (III.?). Aus der Base mit Essigsäureanhydrid unter Kühlung. Weiße Nadeln aus verd. A. F.  $221^\circ$ ; ll. in A., wl. in Ä., Lg. u. W. — *Diacetyl-p-tolyliminopyrazolon*,  $C_{14}H_{13}O_2N_3$  (IV.?). Aus der Base beim Eintragen in sd. Essigsäureanhydrid. Weiße Prismen aus A. F.  $163^\circ$ . — *Verb.*  $C_{17}H_{16}ON_4$  (V.?). Aus *p*-Tolyliminopyrazolon und Phenylisocyanat in h. Xylol. Weiße Nadeln aus A. F.  $173^\circ$ ; wl. in A., ll. in Ä. und Bzl. Lagert sich beim Erhitzen über den F. um in eine isomere *Verb.*  $C_{17}H_{16}ON_4$  (VI.?). Glasige M. Mikrokrystallinisches Pulver aus verd. A. F.  $206^\circ$ ; swl. in Ä. und Bzl. Die erstgenannte Verb. vom F.  $173^\circ$  liefert eine *Acetylverb.*  $C_{19}H_{18}O_2N_4$  (VII.?). Nadeln. F.  $161^\circ$ . Liefert in alkoh. Lsg. mit  $AgNO_3$  kein Silbersalz. Die zweite Verb.  $C_{17}H_{16}ON_4$  vom F.  $206^\circ$  liefert eine isomere *Acetylverb.*  $C_{19}H_{18}O_2N_4$  (VIII.?). Mikrokrystallinisches Pulver. F. gegen  $184^\circ$ . Liefert mit  $AgNO_3$  in alkoh. Lsg. ein Silbersalz. Aus Monoacetyltolyliminopyrazolon und

Phenylisocyanat in sd. Bzl. entsteht eine *Acetylverb.*  $C_{10}H_{18}O_2N_4$  (IX.). Nadeln aus A. F. 177°, die vielleicht mit einer der beiden vorstehenden Verbb. identisch ist. — *Verb.*  $C_{17}H_{16}N_4S$  (X.). Aus p-Tolyliminopyrazolon und Phenylsenföl bei 100°. Prismen aus A. F. 196°. — *Phenylhydrazon des p-Tolyliminopyrazolons*,  $C_{16}H_{15}N_5$  (XI.). Aus Tolyliminopyrazolon und Phenyl diazoniumchlorid. Goldgelbe Nadeln aus verd. A. F. 233°. Läßt sich diazotieren und liefert ein gelbes Silbersalz. — *1-Carbamino-p-tolyliminopyrazolon*,  $C_{11}H_{12}ON_4$  (XII.). Aus p-Toluacetonitril u. salzsaurem Semicarbazid in A. Weiße Blättchen aus A. F. 186°; unl. in Bzl., wl. in A., ll. in Ä. und Lg. — *5-Phenyl-3-iminopyrazolon*,  $C_6H_5N_3$  (analog I.). Aus Benzoacetodinitril u. Hydrazinhydrat. Blättchen aus A. F. 119°; ll. in Ä. und Bzl., zwl. in A. und h. W. Liefert in salzsaurem Lsg. mit Natriumnitrit ein *Diazoniumchlorid*. Explodiert beim Reiben oder beim Erwärmen auf 98°. Liefert mit alkalischer Resorcinlsg. *5-Phenyl-3-dioxybenzolazopyrazol*,  $C_{15}H_{12}O_4N_4$  (XIII.). Rotgelber Farbstoff. Phenyliminopyrazolon liefert in Eg. mit Salpetrigsäuregas ein *Acetylnitrosophenyliminopyrazolon*,  $C_{11}H_{10}O_2N_4$  (XIV.?). Amorpher, rotbrauner Nd. F. 205°. — *Monoacetylphenyliminopyrazolon*,  $C_{11}H_{11}ON_3$  (analog III.). Aus der Base mit Essigsäureanhydrid unter Kühlung. Derbe Prismen aus A. F. 162°; zll. in A., swl. in Ä. Gibt ein weißes Silbersalz. — *Diacetylphenyliminopyrazolon*,  $C_{13}H_{13}O_2N_3$  (analog IV.). Mit sd. Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus A. F. 151°. — *Verb.*  $C_{16}H_{14}N_4S$  (analog X.). Aus Phenyliminopyrazolon beim Erhitzen mit Phenylsenföl. Krystalle. F. 187°.



II. Kondensation von Dinitrilen mit Säureestern. (Bearbeitet von P. Esser.) Ein Wasserstoffatom der den Dinitrilen eigentümlichen Gruppe  $CH_2 \cdot CN$ , bezw.  $:CH \cdot CN$  läßt sich mit Hilfe von Natriumäthylat und Säureestern derart durch Säureradikale ersetzen, daß Verbb. mit Keton-, bezw. Aldehydfunktion entstehen. Zuweilen entstehen zwei isomere Verbb. *Formylacetodinitril* (XV.). Aus

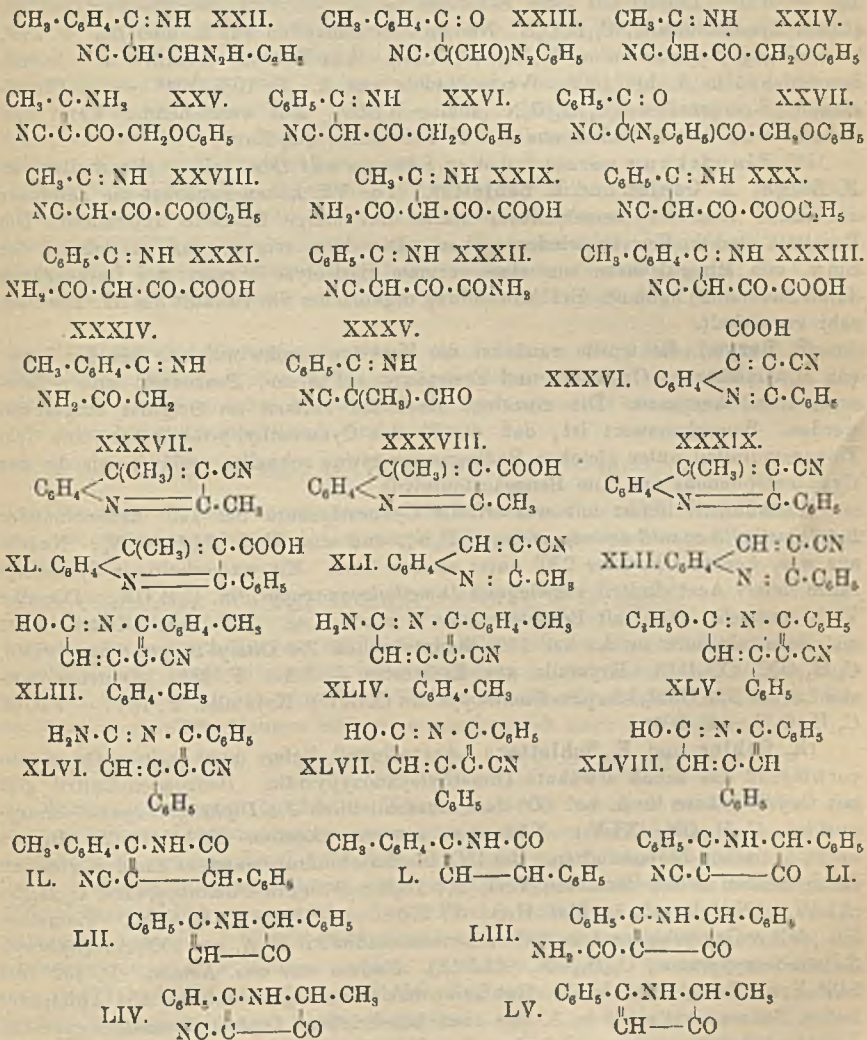
Acetodinitril, Ameisenester und Kaliumäthylat in Ä. Weiße Verb. vom F. 109°. Wurde nicht rein erhalten. Das Kaliumsalz dieser Verb. liefert mit Methyljodid einen *Methyläther*  $C_6H_8ON_2$  (XVI.). Nadeln aus Ä. + PAe. F. 40°. Bei längerem Stehen in wss. Lsg. oder beim Behandeln mit HCl in Bzl. liefert das Kaliumsalz des Formylacetodinitrils unter Aufnahme eines Mol.  $H_2O$  eine *Verb.*  $C_5H_8O_2N_2$  (XVII.). Nadeln aus A. F. 269°. — *N-Phenylformylacetodinitril*,  $C_{11}H_{10}ON_2$  (XVIII.). Aus N-Phenylacetodinitril, Ameisensäureester und Kaliumäthylat. Krystalle aus A. F. 102°. — *Formylbenzoacetodinitril* (XIX.). Aus Benzoacetodinitril analog. Nadeln. F. 106°. — *Methyläther*,  $C_{11}H_{10}ON_2$  (XX.). Aus dem K-Salz der vorstehenden Verb. mit Methyljodid. Krystalle. F. 84°. — *Verb.*  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  (XXI.). Aus Formylbenzoacetodinitril mit W. Nadeln. F. 272°. — *Formyl-p-toluacetodinitril*,  $C_{11}H_{10}ON_2$  (analog XIX.). Aus p-Toluacetodinitril und Ameisensäureester mit Kaliumäthylat. Krystalle. F. 122°. — *Phenylhydrason*,  $C_{17}H_{16}N_4$  (XXII.). Krystalle. F. 188°. — *Phenylazoderivat*,  $C_{17}H_{13}O_2N_3$  (XXIII.). Aus Formyltoluacetodinitril und Phenylazoniumchlorid. F. 120°.

Acetodinitril liefert mit Phenoxylessigester und Kaliumäthylat folgende zwei isomeren Verbb. *α-Phenoxyacetylacetodinitril*,  $C_{14}H_{12}O_2N_2$  (XXIV.). Krystalle aus A. F. 96°. K-Salz, l. in W. — *β-Phenoxyacetylacetodinitril*,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  (XXV.?). Krystalle aus A. F. 123°. Bildet kein K-Salz. Auch Benzoacetodinitril liefert in gleicher Weise zwei isomere Verbb. *α-Phenoxyacetylbenzoacetodinitril*,  $C_{17}H_{14}O_2N_2$  (XXVI.). F. 87°. Wird durch verd. Salzsäure leicht gespalten. — *β-Phenoxyacetylbenzoacetodinitril*,  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ . Krystalle aus A. F. 114°. Liefert mit Phenylazoniumchlorid ein *Phenylazoderivat*,  $C_{23}H_{17}O_2N_3$  (XXVII.?). Goldgelbe Blättchen aus verd. Aceton. F. 110°. p-Toluacetodinitril liefert mit Phenoxylessigester nur *β-Phenoxyacetyl-p-toluacetodinitril*,  $C_{18}H_{16}O_2N_2$  (analog XXVI.). Krystalle. F. 148°.

*Äthoxalylacetodinitril*,  $C_8H_{10}O_3N_2$  (XXVIII.). Aus Acetodinitril, Oxalsäureester und Kaliumäthylat. Krystalle. F. 90°. — *Acetodinitriloxalsäure*,  $C_8H_5O_3N_2$  (analog XXVIII.). Aus vorstehendem Ester durch Verseifung. Krystalle. F. 168°. —  $AgC_8H_5O_3N_2$ . — *Carbaminoverb.* (XXIX.). Aus vorstehender Verb. beim Stehen in schwach salzsaurer Lsg. F. 268°. — *Äthoxalylbenzoacetodinitril*,  $C_{13}H_{12}O_2N_2$  (XXX.). Aus Benzoacetodinitril, Oxalsäureester und Kaliumäthylat. F. 90°. Geht beim Stehen in wss. Lsg. über in das *Carbaminoderivat der Benzoacetodinitriloxalsäure*,  $C_{11}H_{10}ON_2$  (XXXI.). Krystalle. F. 259°. — *Amid der Benzoacetodinitriloxalsäure*,  $C_{11}H_9O_2N_2$  (XXXII.). Aus obiger Äthoxalylverb. und  $NH_3$ -Gas in Ä. Nadelchen. F. 199°. Die Benzoacetodinitriloxalsäure selbst konnte nicht erhalten werden. — *Äthoxalyl-p-toluacetodinitril*,  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  (analog XXX.). Aus p-Toluacetodinitril, Oxalester u. Kalium- oder Natriumäthylat. Krystalle aus Essigester. F. 142°. Daneben entsteht *p-Toluacetodinitriloxalsäure*,  $C_{12}H_{10}O_3N_2$  (XXXIII.). Nadeln. F. 283°. Beide Verbb. liefern beim Erhitzen mit Natronlauge Oxalsäure und die *Verb.*  $C_{10}H_8ON_2$  (XXXIV.), die auch direkt aus Toluacetodinitril mit alkoh. KOH bei 100° entsteht. Krystalle. F. 177°. — *Amid der Toluacetodinitriloxalsäure*,  $C_{12}H_{11}O_2N_2$  (analog XXXII.). Aus vorstehender Äthoxalylverb. in A. mit Ammoniakgas. Nadeln. F. 206°. Auch Benzopropiodinitril liefert mit Ameisensäureester u. Kaliumäthylat *Formylbenzopropiodinitril*,  $C_{11}H_{10}ON_2$  (XXXV.). Blättchen aus Ä. F. 133°. Es tritt also nicht nur in der Gruppe  $CH_2 \cdot CN$ , sondern auch in der Gruppe  $CH \cdot CN$  Substitution mit Säureestern ein.

III. Abkömmlinge von *β-Cyranchinolin*. (Bearbeitet von G. Haensel.) Vf. hat in Fortsetzung der Versuche von v. WALTHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 67. 504; C. 1903. II. 251) durch Kondensation von Dinitrilen mit o-Aminoaldehyden, -ketonen u. -ketosäuren neue Derivate des Cyranchinolins dargestellt. — *α-Phenyl-β-cyranchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{17}H_{10}O_2N_2$  (XXXVI.). Aus Benzoacetodinitril und Isatinsäure mit Chlorzink in alkal.-alkoh. Lsg. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 267 bis

268°. Analog entsteht aus p-Toluacetonitril und Isatinsäure  $\alpha$ -Tolyl- $\beta$ -cyanchinolin- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  (analog XXXVI.). Weiße Prismen aus verd. Salzsäure. F. 215°. Acetodinitril u. o-Aminoacetophenon in Eg. liefern bei 150°  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl- $\beta$ -cyanchinolin,  $C_{12}H_{10}N_2$  (XXXVII.). Weiße Nadeln aus A. F. 161—162°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F. 203°. Das Dimethylcyanchinolin liefert mit konz. Salzsäure bei 180° nebeneinander folgende beiden Verb.  $\alpha, \gamma$ -Dimethylchinolin- $\beta$ -carbonsäure,  $C_{12}H_{11}O_2N$  (XXXVIII.). Weiße Nadeln aus W. F. 231° unter  $CO_2$ -Entw. —



$\alpha, \gamma$ -Dimethylchinolin- $\beta$ -carbonsäureamid,  $C_{12}H_{12}ON_2$  (analog XXXVIII.). Nadeln aus W. F. 198°; ll. in A. und Chlf., swl. in Lg. —  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methyl- $\beta$ -cyanchinolin,  $C_{17}H_{13}N_2$  (XXXIX.). Aus Benzacetodinitril und o-Aminoacetophenon in Eg. bei 150°. Weiße Nadeln aus A. F. 166—167°; l. in Salzsäure; wird durch viel W. wieder abgeschieden. Liefert mit konz. Salzsäure bei 200° nebeneinander folgende

beiden Verb.  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methylchinolin- $\beta$ -carbonsäure,  $C_{17}H_{13}O_2N$  (XL). Weiße Nadeln. F. 284—285° unter  $CO_2$ -Entw.; swl. in W., A. und Ä. —  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methylchinolin- $\beta$ -carbonsäureamid,  $C_{17}H_{14}ON_2$  (analog XL). Nadelbüschel. F. 189 bis 190°. —  $\alpha$ -Tolyl- $\gamma$ -methyl- $\beta$ -cyanchinolin,  $C_{18}H_{14}N_2$  (analog XXXIX). Entsteht nur in geringer Menge aus *p*-Toluacetodinitril und *o*-Aminoacetophenon. Gelbliche Nadeln. F. 144°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -cyanchinolin,  $C_{11}H_9N_2$  (XLI). Aus Acetodinitril und *o*-Aminobenzaldehyd bei 120°. Nadeln oder Prismen aus verd. A. oder Bzl.-Lg. F. 131°. Liefert mit konz. Salzsäure bei 150°  $\alpha$ -Methylchinolin- $\beta$ -carbonsäure (Chinaldincarbonsäure),  $C_{11}H_9O_2N$ . Nadeln oder Lanzetten aus A. oder Bzl. F. 238°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -cyanchinolin,  $C_{16}H_{10}N_2$  (XLII). Aus Benzoacetodinitril u. *o*-Aminobenzaldehyd in A. bei 180°. Weiße Nadeln aus A. F. 193—194°. —  $\alpha$ -Phenylchinolin- $\beta$ -carbonsäure,  $C_{16}H_{11}O_2N$  (analog XLII). Aus vorstehender Verb. und Salzsäure bei 180°. Nadeln aus A. F. 230° unter  $CO_2$ -Entw.

IV. Einwirkung verschiedener Säuren auf Dinitrile. (Bearbeitet von P. Berge, B. Oehler und E. Schletter.) Die Vff. haben zunächst die Zeitdauer der Einw. verd. SS. verschiedener Stärke auf einige Dinitrile untersucht. Die Resultate sind in Kurven wiedergegeben. Dieselben zeigen, daß es sich bei der Einw. von Mineralsäuren um eine normale Hydrolyse (Ersatz der Iminogruppe durch Sauerstoff) handelt. Bei Anwendung organischer SS. verläuft die Rk. zuweilen sehr verwickelt.

(P. Berge.) Es wurde zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einw. von Mineralsäuren, Oxalsäure und Essigsäure auf Aceto-, Benzoaceto- und *p*-Toluacetodinitril bestimmt. Die einzelnen Resultate müssen im Original eingesehen werden. Bemerkenswert ist, daß die B. des Cyanmethyl-*p*-tolylketons aus dem Toluacetodinitril unter gleichen Bedingungen etwas schneller verläuft, als die des Cyanacetophenons aus dem Benzoacetodinitril.

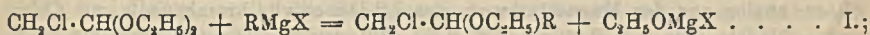
Acetodinitril liefert mit wasserfreier Cyanessigsäure bei 140° nebeneinander 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-aminopyridin,  $C_8H_5N_3$ , und eine Verb.  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ ? Nadeln aus wss. Aceton. F. über 220° unter starker Zers. Mit wasserhaltiger Cyanessigsäure liefert Acetodinitril vorwiegend Dimethylecyanoxypyridin,  $C_8H_5ON_2$ . Dieselbe Verb. entsteht auch mit Bernsteinsäure in alkoh. Lsg. *p*-Toluacetodinitril liefert mit Bernsteinsäure in A. bei 150° hauptsächlich 2,4-Ditolyl-3-cyan-6-oxypyridin,  $C_{20}H_{16}ON_2$  (XLIII). Krystalle aus Essigester + PAe. F. 265°. Daneben entsteht etwas 2,4-Ditolyl-3-cyan-6-aminopyridin (XLIV). Krystalle. F. 165°. — Pikrat,  $C_{18}H_{20}O_8N_6$ . F. 205°.

(B. Oehler und E. Schletter.) Acetodinitril liefert auch mit  $\alpha$ -Oxysäuren vorwiegend das schon erwähnte Dimethylecyanoxypyridin. Benzoacetodinitril gibt mit Oxycyessigsäure in A. bei 80° fast ausschließlich 2,4-Diphenyl-3-cyan-6-äthoxy-pyridin,  $C_{20}H_{16}ON_2$  (XLV). Nadelchen aus wss. Aceton. F. 141—142°. Besitzt keine basischen Eigenschaften. Bei 150° im Einschlußrohr entsteht aus den gleichen Komponenten neben derselben Verb. 2,4-Diphenyl-3-cyan-6-aminopyridin,  $C_{18}H_{18}N_3$  (XLVI). Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . F. 213°. — Pikrat,  $C_{24}H_{16}O_7N_6$ . Tiefgelber Nd. Mit  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure liefert Benzoacetodinitril in A. bei 150° 2,4-Diphenyl-3-cyan-6-oxypyridin,  $C_{18}H_{12}ON_2$  (XLVII). Nadeln aus wss. Aceton. F. 192° (bei 143° Erweichung); unl. in W. Hat keine basischen Eigenschaften. Mit Äpfelsäure liefert Benzoacetodinitril in A. das oben beschriebene Diphenylecyanäthoxy-pyridin. Letzteres liefert mit konz. Salzsäure bei 200° 2,4-Diphenyl-6-oxypyridin,  $C_{17}H_{18}ON$  (XLVIII). Nadeln aus wss. A. oder Aceton. F. 208°; l. in sd. verd. Natronlauge; scheidet sich beim Erkalten wieder ab.

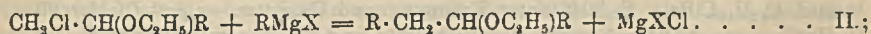
*p*-Toluacetodinitril liefert mit Mandelsäure in A. bei 150° 3-Phenyl-5-*p*-tolyl-4-cyan-2-pyrrolon,  $C_{13}H_{14}ON_2$  (XLIX). Nadeln aus verd. A. Erweicht bei 150°; erst bei 200° völlig geschm.; unl. in W., wl. in Ä. und Bzl. — Pikrat,  $C_{24}H_{17}O_8N_6$ .

Ockergelber Nd. Die Base liefert mit konz. Salzsäure bei 200° 3-Phenyl-5-tolyl-2-pyrrolon,  $C_{17}H_{15}ON$  (L.). Weiße Nadeln aus wss. A. oder Aceton. F. 235—237°. Benzoacetodinitril liefert mit Mandelsäure in A. bei 150° 2,5-Diphenyl-4-cyan-3-pyrrolon,  $C_{17}H_{13}ON_2$  (LI.). Weiße Nadeln aus A. Erweicht gegen 200°, bei 230° völlig geschm.; ll. in Essigester und Chlf., wl. in Ä., Bzl., swl. in W. — *Acetylverb.*,  $C_{10}H_4O_2N_2$ . Gelbliche Prismen aus verd. A. F. 134°. — *Phenylhydrazon*,  $C_{13}H_{13}N_4$ . Graue Nadeln aus verd. A. Zers. sich bei 260°. — *Oxim*,  $C_{17}H_{13}ON_3$ . Gelbliche Nadeln aus A. Zers. sich über 170°. Das Diphenyleyanpyrrolon gibt mit starker Salzsäure bei 200° *Diphenylpyrrolon*,  $C_{16}H_{13}ON$  (LII.). Weiße Nadeln aus A. F. 205°; wl. in W., Ä., Bzl., l. in A. und Chlf. Mit alkoh. KOH bei 150° liefert Diphenyleyanpyrrolon *Diphenylcarbaminyrrolon*,  $C_{17}H_{11}O_2N_2$  (LIII.). Prismen aus Eg. oder A. F. ca. 255° unter Zers. — 2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-3-pyrrolon,  $C_{12}H_{10}ON_2$  (LIV.). Aus Benzoacetodinitril und Milchsäure in A. bei 150°. Nadeln aus A. F. gegen 170° unter Zers.; swl. in W., Ä., Bzl., zll. in A. und Chlf. — *Acetylverb.*,  $C_{11}H_9O_2N_2$ . Krystalle. F. 185° unter Braunfärbung. — 2-Methyl-5-phenyl-3-pyrrolon,  $C_{11}H_{11}ON$  (LV.). Aus Methylphenyleyanpyrrolon u. konz. Salzsäure bei 200°. Gelbliche Nadeln aus A. F. gegen 215° unter Zers. Mit Oxalsäure liefert Benzoacetodinitril nur Cyanacetophenon. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 1—52. 12/6. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

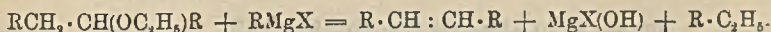
Ernst Späth, *Über neue Synthesen von Stilbenen*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 35. 319; C. 1914. I. 2089.) Läßt man auf Chloracetal Arylmagnesiumhaloid einwirken, so bleibt zunächst das ziemlich fest gebundene Cl unangegriffen, dagegen wird eine Äthoxylgruppe durch Aryl ersetzt:



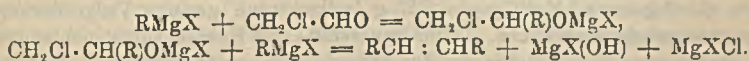
das Chloratom in dem entstandenen Chlorid ist dann ziemlich reaktionsfähig, so daß mit einem zweiten Mol. Arylmagnesiumhaloid ein 1,2-Diaryl-2-äthoxyäthan entsteht:



letzteres wird durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  nach voraussichtlich intermediärer Alkoholbildung leicht in ziemlich guter Ausbeute in das betreffende Stilben übergeführt. Gleichzeitig entstehen beim Verlauf der Rk. II. aus dem 1,2-Diaryl-2-äthoxyäthan wechselnde Mengen Stilben, wahrscheinlich nach dem Schema:



Bromacetal reagiert ähnlich. — Unsymm. Stilbene sind mittels Chlor- und Bromacetal nur dann darstellbar, wenn man durch geeignete Änderungen der Versuchsbedingungen die Rk. I. zur Hauptrk. macht und das so gewonnene 1-Chlor-2-aryl-2-äthoxyäthan mit einem anderen Arylmagnesiumchlorid zu einem Äther  $RCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)R'$  umsetzt, der durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  in das entspr. Stilben übergeht. — Mittels Chloracetaldehyd können sowohl symmetrische, als auch unsymmetrische Stilbene bequem gewonnen werden. Im ersten Fall läßt man auf 1 Mol. Chloracetaldehyd 2 Mol. Arylmagnesiumhaloid einwirken, wobei die Rk. vermutlich in zwei Stufen verläuft:



Zur Gewinnung unsymm. Stilbene bringt man 1 Mol. Chloracetaldehyd mit 1 Mol. Arylmagnesiumhaloid in Rk. und läßt auf die entstandene Verb.  $CH_2Cl \cdot CH(OH)R$  2 Mol. eines anderen Arylmagnesiumhaloids einwirken.

Experimentelles. Die verwendeten Organomagnesiumverb. wurden gewöhnlich nach Abdestillieren des überschüssigen Ä. bei 110–130° zur Einw. gebracht. — *Stilben* entsteht beim Erhitzen von  $C_6H_5MgBr$  mit Chloracetal auf 120° (1½ Stdn.) teils direkt, teils durch 8-stünd. Kochen des in 31% Ausbeute entstandenen 1,2-Diphenyl-2-äthoxyäthans ( $C_{16}H_{18}O$ , schwach und unangenehm riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 149–151°) mit verd.  $H_2SO_4$ . — Das aus gleichen Mol. Bromacetal und  $C_6H_5MgBr$  entstehende 1-Phenyl-1-äthoxy-2-bromäthan,  $C_8H_9Br(OC_2H_5)$ , Kp.<sub>10</sub> 113 bis 116°, gibt mit p-Methylphenylmagnesiumbromid *p*-Methylstilben, F. 117°. — *o,o'*-Dimethylstilben, aus o-Methylphenylmagnesiumbromid und Chloracetal beim Kochen des zunächst entstehenden Gemisches (Dimethylstilben und 1,2-Di-o-methylphenyl-2-äthoxyäthan) mit 40%ig.  $H_2SO_4$ ; Nadeln (aus h.  $CH_3OH$ ), F. 82–83°, Kp.<sub>10</sub> 176 bis 180°. Pikrat, F. 102–103°. — Das mit Br in Chlf. entstehende Dibromid, Nadelchen aus A., schm. teilweise bei 126–128°, wird wieder fest, F. 158° unter Gasentw. — *p,p'*-Dimethylstilben entsteht aus Bromacetal und p-Methylphenylmagnesiumbromid, auch aus Chloracetal und p-Methylphenylmagnesiumjodid; Blättchen (aus A.), F. 178°.

Durch Zers. der aus p-Tolylmagnesiumbromid und Chloracetaldehyd entstehenden Verb.  $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH(OMgBr) \cdot CH_2Cl$  (weißlichgraues Krystallpulver) mit verd. HCl erhält man 1-p-Methylphenyl-1-oxy-2-chloräthan,  $C_9H_{11}OCl$ ; süß schmeckendes, farbloses Öl, Kp.<sub>11</sub> 133–135°, färbt sich beim Stehen an der Luft grünlichbraun; gibt mit der Magnesiumverb. des 1,2-Dimethyl-4-brombenzols nach dem Kochen des Reaktionsprod. mit 40%ig.  $H_2SO_4$  *p*-Methyl-*m',p'*-dimethylstilben,  $C_{17}H_{18}$ ; weiße Blättchen (aus A.), F. 120–121°. — Das mit Br in Chlf. entstehende Dibromid,  $C_{17}H_{18}Br_2$ , bildet Nadeln, F. 158° unter Bräunung u. Gasentw. — *Di-o,p*-dimethylstilben, analog aus der Magnesiumverb. des 1,3-Dimethyl-4-brombenzols mit Chloracetal; Nadeln (aus A.), F. 104–105°, Kp.<sub>10</sub> 190–210°. — 1-p-Chlorphenyl-1-oxy-2-chloräthan,  $C_8H_8OCl_2$ , aus p-Chlorphenylmagnesiumbromid in Chloracetaldehyd; brennend süß schmeckendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 145–147°; gibt mit p-Tolylmagnesiumbromid *p*-Methyl-*p'*-chlorstilben,  $C_{15}H_{13}Cl$ ; Blättchen (aus h. Chlf.-A.), F. 203–204°. — *Di-bromid*,  $C_{15}H_{13}ClBr_2$ , F. 204° unter Bräunung und Gasentw. — *p,p'*-Dichlorstilben,  $C_{17}H_{10}Cl_2$ , aus p-Chlorphenylmagnesiumbromid und Chloracetal; Blättchen (aus h. Chlf.-A.), F. 177°, Kp.<sub>10</sub> 210–220°; addiert bedeutend langsamer Br, als die übrigen untersuchten Stilbene. — *Dibromid*, F. 226–227° unter Gasentw., wl. in Ä. (Monatshefte f. Chemie 35. 463–74. 8/5. 1914. [18/12.\* 1913.] Wien. I. Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

Hugo E. Wagner, *Über Vorgänge bei der Oxydation von Indigo*. Zweck der Arbeit war, die Oxydation des Indigos mittels Permanganat näher zu studieren; vor allem sollten die Bedingungen, unter denen möglicherweise der Theorie entsprechende Mengen von Permanganat verbraucht werden, ausgemittelt werden. — Die Resultate sind im wesentlichen folgende: Der Permanganatminderverbrauch bei der Oxydation von Indigo in schwefelsaurer Lsg. beträgt — in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Autoren — im Mittel 12,6%; bei chemisch reinem Indigo bleibt derselbe bereits bei Verdünnungen über 1:4000, bei dem synthetischen Handelsprod. über 1:5000 konstant. Ein Zusatz von Mangansulfat zur Indigolsg. vor der Titration zeigt bei kleinen Mengen gar keine, bei beträchtlichen Mengen (3–5 g kryst.  $MnSO_4$  pro 0,25 g Indigo) eine geringe Vergrößerung des Permanganatminderverbrauchs. — Im Sauerstoff- und Kohlensäurestrom angestellte Verss. lassen eine Nichtbeteiligung des atmosphärischen O erkennen. Unter Luftabschluß durchgeführte Bestst. bestätigen dies, u. die sich hieraus ergebende Vermutung, daß das Wasser selbst an der Rk. beteiligt ist, wird durch die in wasserarmen Lsgg. (konz.  $H_2SO_4$ ) durchgeführten Titrations voll erwiesen.



Tropfenweises langsames Einfließenlassen von Indigolsg. in schwach angesäuerte Permanganatlg. gestattet, theoretische Verhältnisse herbeizuführen. Rascher Indigosatz zeigt bei gleicher Arbeitsweise ebenfalls die sonst stets auftretende Beschleunigung; schnelles Zugießen erhöht dieselbe. Erst durch die als beschleunigend wirkend erkannten Zusätze von Isatin oder Isatinsulfosäure kann der raschere Verlauf der Oxydation beim Zugießen der die Zusätze enthaltenden Indigolsg. auf 12—13% Indigomehrverbrauch getrieben werden. — Allgemein lassen die Versuchsreihen die Mitwirkung eines sich vorübergehend bildenden labilen Primäroxyds erkennen, das, erst bei der Titration aus den Oxydationsprodd. des Indigos entstanden, die den Minderverbrauch an Permanganat verursachende Beschleunigung bewirkt. Daß dieses Primäroxyd nur aus den Oxydationsprodd., vorzugsweise oder ausschließlich aus der Isatinsulfosäure gebildet sein kann, ergab sich bei der Oxydation von Indigolsgg. mit Permanganat unter Zusatz von Isatin oder dessen Sulfosäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 377—414. 26/3. [Februar.] Brünn. Lab. f. chem. Technologie II. d. deutschen techn. Hochschule.) HÖHN.

P. A. Lövne und F. B. La Forge, *Chondroitinschwefelsäure*. III. Mitteilung. (Fortsetzung von Journ. of Biol. Chem. 15. 155; C. 1913. II. 787.) Die nähere Unters. des beim Kochen von Chondroitinschwefelsäure mit HCl und SnCl<sub>2</sub> resultierenden Hexosamins, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N, hat ergeben, daß dasselbe mit Glucosamin nicht, wie irrthümlich angenommen wurde, identisch, sondern nur isomer ist; die Verb. soll nun *Chondrosamin* genannt werden. — Chlorhydrat, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N·HCl, Nadeln; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 129,5° (0,3 g in 3 g H<sub>2</sub>O), zeigt Mutarotation. — Phenylsazon, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Krystalle aus h. W., F. 180—185°. — Behandelt man Chondrosamin mit AgNO<sub>3</sub> und HCl u. erhitzt das Reaktionsprod. mit Phenylhydrazin, so erhält man *Desaminochondrosaminphenylsazon*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 175—185° unter Zers.; unterwirft man das desamidierte Prod. der Einw. von konz. HNO<sub>3</sub>, so resultiert eine zweibasische Hexonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>, die *Chondrosinsäure* genannt werden soll. — Ca-Salz, Ca·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + 2H<sub>2</sub>O, Prismen aus sd. W. — Durch Oxydation des desamidierten Chondrosamins mit Br erhält man eine Anhydrohexonsäure, die *Chondroninsäure* genannt werden soll; das Brucinsalz dieser Säure, C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, Prismen aus 98%ig. A., schm. bei 213° und hat [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 16,85° (3%ig. wss. Lsg.). (Journ. of Biol. Chem. 18. 123—30. Juni. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

## Physiologische Chemie.

H. J. Hamburger, *Zur Geschichte und Entwicklung der physikalisch-chemischen Forschung in der Biologie*. Historischer Überblick über die Anwendung der Lehre der Isotonie, der Theorie der Lösungen auf biologische Vorgänge, über die erzielten Resultate, sowie Ausblicke auf die durch physikalisch-chemische Betrachtung der kolloidchemischen und enzymatischen Vorgänge zu erreichende Erklärung der Cellularbiologie. (Int. Ztschr. f. Biol. 1. 6—27. 7/4. [24/1.] Groningen.) FRANK.

Benjamin Moore, *Die Gegenwart von anorganischen Eisenverbindungen in den Chloroplasten der grünen Pflanzenzellen in Beziehung zu der natürlichen Photosynthese und dem Ursprung des Lebens*. Mit Hilfe von Hämatoxylin wurde die Ggw. von Fe in kristalloider oder kolloider Form in dem farblosen Anteil des Chloroplasts der grünen Pflanzenzellen nachgewiesen. Der grüne Farbstoff selbst, das Chlorophyll, enthält kein Fe, kann sich aber in Abwesenheit von Fe im Blatt nicht entwickeln. Bei Ggw. von Sonnenlicht entwickelt die Fe-haltige Substanz

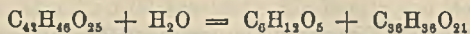
des Chloroplasts den Farbstoff; dieser ist also selbst ein Prod. der durch die Fehaltige Verb. eingeleiteten Photosynthese. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 87. 556—70. 4/6. [30/4.\*] Liverpool. Biochem. Univ.-Lab.) HENLE.

Ernst Busolt, *Beiträge zur Kenntnis der Kohlenhydrate der Gemüsearten IV. Beitrag zur Kenntnis der im Savoyerkohl vorkommenden Kohlenhydrate.* (Vgl. Journ. f. Landw. 61. 153; C. 1913. II. 788.) Aus dem wss. Auszug der Blätter der Köpfe des Savoyerkohles gelang es dem Vf., Mannit u. Glucose zu isolieren. Außerdem wurden Fructose u. Glucuronsäure nachgewiesen. (Journ. f. Landw. 62. 117—20. 30/4. Chem. Inst. d. Kgl. landw. Akademie Bonn-Poppelsdorf.) SCHÖNFELD.

Arthur Ernest Everest, *Die Erzeugung von Anthocyaninen und Anthocyanidinen.* Aus den Blütenblättern der gelben Mauerblume, von Primula obconica, der gelben und weißen Tulpe, der gelben und weißen Narzisse, des gelben Krokus, des gelben Jasmins, der gelben Primel und aus Citronenschale wurde durch Behandlung mit Zn + HCl in der Kälte oder durch Elektrolyse in  $\frac{1}{2}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. rotes Pigment erhalten, das sich als Anthocyanin erwies. — Quercitrin gab bei gleicher Behandlung Anthocyanidin. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 87. 444 bis 452. 15/5. [26/3.\*] Reading. University College.) HENLE.

Adolf Rüdiger, *Beiträge zur Kenntnis des Lokaofarbstoffes.* (Vgl. R. KAYSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3418.) Das aus der Stamm- und Wurzelrinde von Rhamnus chlorophora und Rhamnus utilis in China bereitete Loka enthält einen blauen Farbstoff, die Lokaonsäure, welche an Kalk und Tonerde gebunden ist und ein Rhamnosid darstellt, d. h. durch verd. Mineralsäuren in Rhamnose und einen violetten Farbstoff, die Lokansäure, gespalten wird. Zur Isolierung der Lokaonsäure mischt man das Loka mit reinem Ammoniumcarbonat, läßt die M. einige Tage stehen, übergießt sie sodann mit lauwarmem W., stellt 14 Tage unter häufigem Umschütteln bei Seite, koliert durch Flanell und gießt das Filtrat unter Rühren in A. Es scheidet sich das Monoammoniumsalz der Lokaonsäure, C<sub>41</sub>H<sub>46</sub>O<sub>25</sub>·NH<sub>4</sub>, in Form bronzeglänzender Schüppchen aus, die sich zu einem schwarzblauen Pulver zerreiben lassen. Befeuchtet man das fein pulverisierte Monoammoniumsalz mit NH<sub>3</sub> u. trocknet die M. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man das Diammoniumsalz, C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>O<sub>25</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, als violettblaues Pulver, welches bereits bei 40° wieder NH<sub>3</sub> verliert. Mit Hilfe dieses Diammoniumsalzes läßt sich eine in W. und A. l. tiefblaue Pb- und Ba-Verb. herstellen. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Oxalsäure läßt sich die freie Lokaonsäure, C<sub>43</sub>H<sub>46</sub>O<sub>25</sub>, als blauschwarzes, auf Druck Metallglanz annehmendes Pulver gewinnen; unl. in W., A., Ä., Bzl., l. in verd. NH<sub>3</sub> und verdünnter Natronlauge mit tiefblauer Farbe, die durch Reduktionsmittel in eine blutrote umgewandelt werden kann, an der Luft aber sehr bald in eine reingrüne übergeht. Das Spektrum der S. zeigt bei großer Verdünnung völlige Absorption von Rot und Gelb.

Die bei der Spaltung der Lokaonsäure durch verd. h. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neben Rhamnose (Lokaose von KAYSER) gemäß der Gleichung:



entstehende Lokansäure, C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>21</sub>, ist ein violettschwarzes, kristallinisches, auf Druck Metallglanz annehmendes Pulver, unl. in A., Ä., Chlf., l. in verd. Alkalien mit violettblauer Farbe, die bei großer Verdünnung in Rosa übergeht. Dargestellt wurde eine Monoammoniumverb., eine kupferglänzende, in W. l. M., eine Pb- und eine Ba-Verb., aber kein Diammoniumsalz. Das Spektrum der in W. l. Verbb. der S. zeigt bei starker Verdünnung völlige Absorption von Gelb und Gelbgrün. —

Durch h. konz. Kalilauge wird die Lokansäure in *Phloroglucin* und *Delokansäure*,  $C_{12}H_8O_5$ , zerlegt. — *Delokansäure*,  $C_{12}H_8O_5$ , schwarzes Pulver, unl. in W., l. in A. mit kirschroter Farbe, enthält keine OH-Gruppen, dagegen eine  $CH_3O$ -Gruppe; löst sich in w.  $HNO_3$ , D. 1,4, unter Gasentw. und B. von Oxalsäure und einer *Verb.*,  $C_8H_7O_2N$ , orangebe Nadeln, F. 129°, in der vielleicht *6-Nitro-3-oxymethylmethyl-äther-1-carbonsäure* vorliegt. — Die Lokansäure, welche ebenfalls eine Methoxylgruppe enthält, liefert bei der Behandlung mit verd.  $HNO_3$  Mononitrophloroglucin, F. 205°. In konz.  $H_2SO_4$  löst sich die Lokansäure unter Erwärmen mit kirschroter Farbe. — Wahrscheinlich ist die Lokansäure ein Derivat des Flavons.

Bei seinen Färbeverss. mit Lokao benutzte Vf. Hydrosulfit als Reduktionsmittel und Chromat als Oxydationsmittel. Mit Lokansäure läßt sich ebenfalls eine Küpe bereiten, nicht aber mit *Delokansäure*. Letztere färbt, in etwas Natronlauge gel., Baumwolle rotbraun. Wolle und Seide müssen vor dem Färben in geeigneter Weise gebeizt werden. Die Küpen besitzen eine blaue Farbe; alle Färbungen sind säure- und alkaliecht. (Arch. der Pharm. 252. 165—86. 27/6. Würzburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Aubry, *Über die Spezifität der  $\alpha$ -Glucosidase*. (Vgl. EM. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 246; C. 1912. II. 1736.) Vielfach wird angenommen, daß die  $\alpha$ -Glucosidase identisch sei mit Maltase, welche sich bekanntlich ebenfalls in der untergärigen Bierhefe befindet. Vf. hat indessen festgestellt, daß ein wss. Auszug einer Kultur von *Aspergillus niger*, welcher sehr reich an Maltase ist, eine 10/100ig. Maltoselsg. bei 30° innerhalb 48 Stdn. völlig hydrolysiert, auf eine 10/100ig. Lsg. von  $\alpha$ -Methylglucosid aber gänzlich wirkungslos ist. Menschlicher Harn, welcher schwach maltasehaltig ist, wirkt ebenfalls, wenn auch nur langsam, auf Maltose, auf  $\alpha$ -Methylglucosid aber garnicht ein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 23—26. 1/7. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

W. Unger, *Über das Verhalten der unter Kalkmangel gezogenen Keimpflanzen der *Oenothera biennis* hinsichtlich der Calciumoxalatabscheidung*. Unter normalen Verhältnissen entstehen die Calciumoxalatkristalle in der keimenden *Oenothera biennis* in embryonalen Zellen in unmittelbarer Nachbarschaft der Vegetationspunkte, und eine dem Embryonalstadium entwachsene Zelle wird unter keinen Umständen mehr zur Raphidenzelle. Bei der Keimung unter Kalkmangel entsteht im hypokotylen Glied und den Kotylen ganz in der gewohnten Weise eine Unmasse von Raphiden, dagegen wird in der jungen Pfahlwurzel auch nicht eine einzige Zelle von Raphiden besiedelt. (Arch. der Pharm. 252. 190—92. 27/6. [25/4.] Würzburg.) DÜSTERBEHN.

D. Wright Wilson, *Die vergleichende Chemie des Muskels. Betain in Kammuschel, Strandmondschnecke und Neunauge; Kreatin im Neunauge*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 17. 385; C. 1914. I. 1841.) Aus dem Adduktormuskel von *Pecten irradians*, dem Fußmuskel von *Sycotypus canaliculatus* und aus den Körpermuskeln von *Petromyzon marinus* wurde *Betain*, aus den letzteren außerdem noch *Kreatin* isoliert. (Journ. of Biol. Chem. 18. 17—20. Juni. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

E. Hekma, *Über das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Problemen der Biologie und Kolloidchemie. Besondere Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems. IV. Über Gelbildung in flüssig erhaltenem Plasma und Transsudaten unter Säureeinfluß, sowie über die Reversibilität dieser Gcle, bezw. über die Eigenschaften ihrer Sole. Nebst einigen Vorbemerkungen über die Bedeutung der Alkaleszenz als ge-*

rinnungsverzögernder, bezw. hemmender Faktor. (Vgl. S. 247.) In natürlichen, fibrinogenhaltigen Fll. wird die Gelbildung durch Alkali gehemmt, während Zusatz von SS. oder sauren Salzen um den neutralen Punkt herum die Gerinnung herbeiführen. Das Fibrinogen verhält sich also genau wie die früher studierten Lsgg. von Fibrin in Alkali. Auch bezüglich der Niederschlagsbildung durch Serumzusatz und die spontane Gerinnung verhalten sich die natürlichen, gerinnenden Fll. genau wie die Fibrinalkalilsgg., insbesondere auch hinsichtlich der Reversibilität dieser Vorgänge. (Biochem. Ztschr. 64. 86—102. 13/6. [4/5.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Leonardo Martinotti, *Über eine neue Reaktion der Fette (Chromchrysoidinreaktion). Über die Fettkörper des Hautgewebes im allgemeinen.* Gewisse Farbstoffe, wie Diaminobenzol, Aminoazobenzol und insbesondere Chrysoidin (m-Diaminoazobenzolchlorhydrat) haben die Eigenschaft, Fette zu fixieren und in Ggw. eines Oxydationsmittels in Fettlösungsmitteln unl. zu machen. Die Rk. wird zweckmäßig folgendermaßen angestellt: Man wäscht die in Formol fixierten und am Gefriermikrotom hergestellten Schnitte in W., bringt 5 Min. bis mehrere Stdn. in eine wss. Chrysoidinlsg., wäscht kurz mit W., bringt 1 Minute in 10%ige  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., wäscht und bringt nacheinander in abs. A., Bzl., Xylol, Balsam. Einige Fette bleiben bei dieser Behandlung ständig unl., andere nur für einige Zeit (1—15 Tage). — Mittels der Rk. ließ sich die Ggw. von Fettkörpern in der menschlichen Epidermis, namentlich in den Membranen, im Keratohyalin, Eleidin und den Eleidinabkömmlingen der Nägel und Haare nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 425 bis 439. 2/7. Modena. Univ.-Hautklinik.) HENLE.

Egerton Charles Grey, *Die Enzyme, welche die Zersetzung der Glucose und des Mannits durch Bacillus coli communis bewirken.* (Vgl. Biochem. Journ. 7. 359; C. 1914. I. 564.) Es wurde die Einw. zweier künstlich ausgewählter Stämme von B. coli communis, die erhalten waren durch Kultivierung von normalem B. coli communis (Escherich) auf Na-Chloracetathaltigem Agar, auf Glucose und Mannit quantitativ untersucht. In beiden Fällen erzeugten die ausgewählten Stämme im Vergleich mit den Ausgangsstämmen aus Glucose mehr Milchsäure, aber weniger A., Essigsäure und Ameisensäure; aus Mannit bildeten sie ebensoviel A., Essigsäure und Ameisensäure wie die Ausgangsstämme. Man muß hieraus schließen, daß die künstlich ausgewählten Stämme die Enzyme, welche die in der B. von A. und Essigsäure bestehende Endrk. bewirken, nicht verloren haben; daß aber der Prozeß der künstlichen Auswahl zu einer Verminderung oder gänzlichen Abwesenheit des reduzierenden Mechanismus der Zelle geführt hat, so daß eine Zwischensubstanz, von welcher Ameisensäure u. der Vorläufer von A. und Essigsäure sich ableiten, nicht mehr leicht zers. werden kann. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 87. 472—84. 15/5. [26/3.\*] Lister Institute.) HENLE.

Egerton Charles Grey, *Die Zersetzung von Formiaten durch Bacillus coli communis.* Die Fähigkeit des Bac. coli communis zur Zers. von Ameisensäure wird in erheblichem Maße beeinträchtigt, wenn der Organismus einige Zeit in künstlichen Medien kultiviert wird. Ein sehr geringer Überschuß sowohl an S., wie an Alkali, verhindert die Zers. der Formiate; bei Zusatz von Glucose neutralisiert die aus dem Zucker gebildete S. das aus dem Formiat resultierende Alkali, und hierdurch kommt eine vermehrte Zers. des Formiats zustande. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 87. 461—71. 15/5. [26/3.\*] Lister Institute.) HENLE.

J. F. Mc Clendon, *Über den Parallelismus zwischen Permeabilitätssteigerung und abnorme Entwicklung von Fischeiern.* Werden die Eier von Fundulus hetero-

clitus in frühen Teilungsstadien in Lsgg. von Nicotin oder von Li-, Na-, K-, Ca- oder Mg-Salzen in dest. W. oder Seewasser eingesetzt, so werden in allen Fällen dieselben Mißbildungen in ihrer Entwicklung hervorgebracht. Es tritt durch diese Salze eine Permeabilitätsänderung der Plasmamembran ein, und zwar vor der Entwicklung der Mißbildung, so daß letztere offenbar in kausalem Zusammenhang mit der Permeabilitätsänderung steht. (Int. Ztschr. f. Biol. 1. 28—34. 7/4. [22/2.] Woods Hole, Mass. and CORNELL University Medical College, New York City.) FRANCK.

F. Röhmann, *Über die Ernährung von Mäusen mit einer aus einfachen Nahrungstoffen zusammengesetzten Nahrung.* Mit einem Futtergemisch, das aus Casein, Vitellin, Hühnerweiß, Stärke, Fett und Salzen bestand, waren Mäuse nicht am Leben zu erhalten. Dies gelang erst nach Zusatz von Malz zum gleichen Futter. Auch junge Tiere ließen sich mit diesem Futter aufziehen. Denselben Dienst wie Malzzusatz leistete auch Backen des Futters, sei es mit Hefe oder mit einem künstlichen Backpulver aus weinsaurem K und  $\text{NaHCO}_3$ ; in letzterem Falle wurde vorher mit Speichel oder Diastase saccharifiziert. Lecithin ist nicht erforderlich, auch nicht zum Aufziehen junger Tiere.

Mit einem Gemisch, das Casein, Hühnerweiß und an Hühnerweiß gebundenes Fe (durch Fällen von Eiweiß mit  $\text{FeCl}_3$ ) oder nucleinsaures Fe enthielt, wurden 3 Generationen erzielt. Lecithinzusatz gab keine weitere Verbesserung der Resultate. Die Aufzucht gelang selbst dann, wenn überhaupt kein P in organischer Bindung gegeben wurde, also insbesondere auch kein P-haltiges Eiweiß. Die P-haltigen Eiweißstoffe, die Purinkörper und die Lecithine entstehen offensichtlich synthetisch im wachsenden Organismus. (Biochem. Ztschr. 64. 30—62. 13/6. [28/4.] Breslau. Physiol.-chem. Abt. d. Physiol. Inst.) RIESSER.

Osw. Polimanti, *Über die Verteilung des Glykogens im Blute während der Resorption der Kohlenhydrate im Darmrohr.* Bei einem kurze Zeit nach Aufnahme einer stärke- und dextrosereichen Nahrung getöteten Hunde ergab die Glykogenbest. nach PFLÜGER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 103. 169; C. 1904. II. 369) im Blute der Vena portae 96,75 mg, in der Vena cava abdominalis 34,25 mg, in der Art. Carotis 58,21 mg Glykogen. Dieser Befund bestätigt das Ergebnis eines von DE FILIPPI (Ztschr. f. Biologie 50. 38; C. 1907. II. 929) angestellten ähnlichen Vers. und führt zu der Annahme, daß das Glykogen schon in der Darmwand gebildet wird. (Biochem. Ztschr. 64. 490—94. 20/6. [22/5.] Perugia. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Andrew Hunter, *Der endogene und exogene Purinstoffwechsel beim Affen.* Teil III. *Die Purine des Affenharns.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 17. 37; C. 1914. I. 1202.) Im Harn von Cercopithecus callitrichus wurden Harnsäure, Xanthin und Hypoxanthin aufgefunden. (Journ. of Biol. Chem. 18. 107—14. Juni. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Gunnar Bøe, *Untersuchungen über die Bedeutung der Schilddrüse für den Kohlenhydratstoffwechsel.* Verss. an Kaninchen zeigen, daß weder Überschwemmung mit Schilddrüsensubstanz, noch Entfernung der Thyreoidea den normalen Blutzuckergehalt, nach der BANGschen Mikromethode bestimmt, beeinflussen. Die durch Adrenalin erzeugte Hyperglykämie erweist sich ebenfalls unabhängig von der Wrkg. der Schilddrüse. Dagegen existiert ein ausgesprochener Antagonismus zwischen Schilddrüse und Hypophysenextrakt (Pituitrin), der sich in der Wrkg. des Pituitrins auf die Adrenalinglykämie äußert. Diese wird durch Pituitrin gehemmt. Füttert man aber gleichzeitig mit Schilddrüsentabletten, so wird die

bemmende Wrkg. des Pituitrins auf die Adrenalinhyperglykämie aufgehoben. Werden andererseits die Schilddrüsen exstirpiert, so ist die Hemmung der Adrenalinhyperglykämie durch Pituitrin um das Mehrfache verstärkt. Mit der Verstärkung der Schilddrüsenwrkg. sinkt also die des Pituitrins, sie steigt dagegen mit der Herabsetzung der Schilddrüsenwrkg.

Einige Monate nach Thyreoektomie kann eine bedeutende Gewichtsvermehrung der Hypophyse nachgewiesen werden, wobei der glanduläre Teil hypertrophiert. Gleichzeitig klingt die Wrkg. der Schilddrüsenexstirpation auf die Pituitrinwrkg. ab. Der glanduläre Teil der Hypophyse scheint also bezüglich der Wrkg. auf die Blutzuckerregulation die Schilddrüse vertreten zu können. (Biochem. Ztschr. 64. 450—70. 20/6. [28/4.] Lund. Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Die Unterdrückung des Wachstums und die Fähigkeit, zu wachsen*. Junge Ratten wurden lange Zeit hindurch ungenügend oder ungeeignet ernährt, so daß kein Wachstum erfolgen konnte; alsdann erhielten sie wieder wachstumsfördernde Nahrung, und es wurde beobachtet, ob sie die Fähigkeit, zu wachsen, verloren hatten oder nicht. Wie die Verss. lehren, war das nicht der Fall; die Tiere nahmen trotz ihres relativ hohen Alters das Wachstum wieder auf. Die weitverbreitete Ansicht, daß die Wachstumsfähigkeit mit dem Alter verloren gehe, gleichgültig, ob sie ausgenutzt wurde oder nicht, wird durch die Verss. nicht gestützt. (Journ. of Biol. Chem. 18. 95—105. Juni. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Die Bildung von Amino- und Oxyssäuren aus Glyoxalen im tierischen Organismus*. Es wurden Isobutyl- und Benzylglyoxal dargestellt, und es wurde das Verhalten dieser beiden Glyoxale, sowie des Glyoxals, Methyl- und Phenylglyoxals bei Leberdurchströmungsverss. studiert. — Bei Einw. von Mg-Isobutylbromid auf das Piperidid der Diäthoxyessigsäure in äth. Lsg. entsteht ein Kondensationsprod., welches bei Behandlung mit wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. übergeht in *Isobutylglyoxalacetal*, farblose, angenehm riechende Fl.,  $\text{Kp}_{10-12}$  90—97°. Durch Kochen dieser Verb. mit 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man *Isobutylglyoxal*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ , gelbgrüne Fl.,  $\text{Kp}_{12}$  45—46°. — Semicarbazon,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ , farblose Prismen aus sd. W., F. 249—250°, wl. in A., l. in sd. W. — Bis-p-nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6$ , scharlachfarbige Nadeln aus sd. Nitrobenzol + Toluol, F. 288—290° unter Gasentw., wl. in A. — Läßt man Mg-Benzylchlorid auf das Piperidid der Diäthoxyessigsäure einwirken, behandelt das Kondensationsprod. mit starker wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. und kocht das resultierende Acetal mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man *Benzylglyoxal*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ , weiße Nadeln aus PAe. oder 50%ig. A., F. 120—122°. — Bis-p-nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_6$ , scharlachfarbige Nadeln aus Nitrobenzol + Toluol, F. 275—278°.

Wurden Hundelebern mit defibriniertem Hundeb Blut durchströmt, welchem Isobutylglyoxal zugesetzt war, so resultierten l-Leucin und d-Leucinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3$ , Prismen aus Ä. + PAe., F. 80—81°,  $[\alpha]_D = +27,6^\circ$  (in  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, c = 1,16). — Zn-Salz,  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$ , +  $\text{H}_2\text{O}$ , Krystalle aus verd. A. — Bei Einw. von Glyoxalase (aus Hundeleber) auf Isobutylglyoxal entstand gleichfalls d-Leucinsäure. — Wurden Hundelebern mit Hundeb Blut durchströmt, welchem Benzylglyoxal zugesetzt war, so resultierten d-Phenylmilchsäure und l-Phenylalanin (?); bei Einw. von Glyoxalase auf Benzylglyoxal wurde gleichfalls d-Phenylmilchsäure erhalten. — Bei Durchströmung von Hundelebern mit *Phenylglyoxal* wurden aus diesem l-Mandelsäure, Phenylglyoxylsäure und d- $\alpha$ -Aminophenylessigsäure, bei Durchströmung mit *Phenylglyoxylsäure* wurden aus dieser S. l-Mandelsäure, Benzoesäure

und *d*- $\alpha$ -Aminophenyllessigsäure gebildet. — *Glyoxal* lieferte bei Leberdurchströmung Glykolsäure und Glycin; *Methylglyoxal* gab Leucin.

Unterwirft man *l*-Phenylalanin bei 0° der Einw. von HNO<sub>3</sub>, so entsteht *l*-Phenylmilchsäure, krystallinische M.,  $[\alpha]_D = -13,3^\circ$  (in W.,  $c = 1,56$ ). — *l*- $\alpha$ -Aminophenyllessigsäure reagiert mit K-Cyanat unter B. von *l*- $\alpha$ -Uraminophenyllessigsäure, Krystalle aus W., F. 209–211°,  $[\alpha]_D = -133,5^\circ$  (in  $\frac{1}{10}$ -n. NH<sub>3</sub>;  $c = 1$ ). Durch Kochen mit 5%ig. HCl wird diese Verb. in *i*-Phenylhydantoin, Prismen aus W. vom F. 184–185°, umgewandelt. — *i*- $\alpha$ -Uraminophenyllessigsäure (aus *l*- $\alpha$ -Aminophenyllessigsäure und K-Cyanat), Prismen aus W., schm. bei 196–196,5°. (Journ. of Biol. Chem. 18. 29–51. Juni. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

A. I. Ringer und E. M. Frankel, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. VIII. Die Geschwindigkeit der Bildung und Eliminierung von Glucose durch diabetische Tiere.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 17. 281; C. 1914. I. 1683.) Phlorrhizinisierte Hunde erhielten intravenös Propionsäure und intravenös oder per os Glucose; der Harn der Tiere wurde 2–3-stündlich auf seinen Gehalt an N u. an Glucose untersucht. Die Glucose wurde sehr rasch wieder ausgeschieden; die Eliminierung der Propionsäure als Glucose erfolgte dagegen verhältnismäßig langsam. (Journ. of Biol. Chem. 18. 81–86. Juni. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

Frank P. Underhill und Norman R. Blatherwick, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel.* Teil VI. *Der Einfluß von Thyreoid- und Parathyreoidektomie auf den Zuckergehalt des Blutes und den Glykogengehalt der Leber.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 17. 299; C. 1914. I. 1683.) Die Lebern von Hunden, denen man die Glandulae parathyreoideae und die Schilddrüse entfernt hatte, erwiesen sich als glykogenfrei; der Gehalt des Blutes an Zucker war stark reduziert u. in einem Fall gleich Null. (Journ. of Biol. Chem. 18. 87–90. Juni. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

James A. Gunn, *Die Wirkung von Adrenin und Pituitrin auf den isolierten menschlichen Uterus.* Es wurden die Bewegungen des isolierten, in LOCKESCHE Lsg. eingebrachten menschlichen Uterus u. der Tuba Fallopii registriert. Adrenin übte auf beide Organe eine starke motorische Wrkg. aus. Pituitrin veranlaßte Kontraktionen des Uterus, war aber ohne Einw. auf die Tube. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 87. 551–56. 4/6. [30/4.\*] Oxford. Pharmak. Lab.) HENLE.

Fritz Verzár und Magda Felter, *Untersuchungen zur Theorie der sogenannten Veratrinkontraktion.* *Die Wirkung von Aldehyden auf die Kontraktion des quergestreiften Muskels.* Vff. zeigen, daß die niederen Aldehyde charakteristische, veratrinförmige Kontraktionen bewirken, so daß sich alle prinzipiell wichtigen Eigenschaften der Veratrinwrkg. mit diesen Substanzen nachahmen lassen. Aus der Literatur ergibt sich auch, daß noch zahlreiche Substanzen aus den verschiedensten chemischen Gruppen bekannt sind, die eine prinzipiell dem Veratrin ähnliche Wrkg. haben. — Die Theorie von v. FREY, wonach die Veratrinkonzentration eine auf einen Einzelreiz erfolgende Zuckung mit nachfolgendem chemischen Tetanus ist, besteht wohl zu Recht, wogegen die weitere Annahme, daß bei der Kontraktion eine Substanz entsteht, die mit dem Veratrin reagiert, fallen gelassen werden muß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 421–42. 20/7. Budapest. Inst. f. allg. Pathol. u. physiol. Chem. der Univ.) RONA.

Alexander Báron und Theodor Bársony, *Über die Einwirkung der Chloroform- und Äthernarkose auf die motorischen Magenfunktionen.* Die Chloroform-

narkose bewirkt außer einer vorübergehenden Herabsetzung des Magentonus im Gegensatz zur Äthernarkose eine auf mehrere Tage sich erstreckende Abnahme der motorischen Funktion des Magens. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 464 bis 477. 20/7. Budapest. Inst. f. allg. Pathol. u. physiol. Chemie d. Univ.) RONA.

E. K. Marshall jun. und David M. Davis, *Die Verteilung des Harnstoffs im Körper und seine Eliminierung aus demselben*. Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Harnstoffgehalt der verschiedenen Gewebe des Tierkörpers u. den Beziehungen desselben zum Harnstoffgehalt des Blutes. Es wurde der Harnstoffgehalt verschiedener Gewebe vom Hund vor und nach intravenöser Injektion großer Harnstoffmengen ermittelt; ferner wurden Gewebe von Hunden analysiert, deren Nierenfunktion in irgend einer Weise beeinträchtigt war, und endlich wurden menschliche Gewebe, die nepbritischen Leichen entstammten, auf ihren Harnstoffgehalt untersucht. Es zeigte sich, daß Harnstoff in allen Organen u. Geweben normaler Tiere enthalten ist. Der Harnstoffgehalt aller Organe und Gewebe ist annähernd derselbe und gleich dem des Blutes sowohl unter normalen Bedingungen wie in Ggw. abnorm großer Harnstoffmengen; nur das Fett und die Organe des uropoetischen Systems verhalten sich abweichend: ersteres ist durch niedrigen, letztere sind durch hohen Harnstoffgehalt ausgezeichnet.

Wird Harnstofflösung intravenös injiziert, so diffundiert der Harnstoff fast momentan in alle Teile des Körpers. Durch die Nieren wird Harnstoff sehr rasch eliminiert; die Geschwindigkeit kann auf 16 g pro kg Körpergewicht innerhalb von 24 Stdn. ansteigen. Bei normalen Tieren ist die Geschwindigkeit der Ausscheidung des Harnstoffs direkt proportional der Konzentration des Harnstoffs im Blut; bei Wasserverarmung des Organismus ist sie geringer. Wird die Ausscheidung des Harnstoffs verhindert, so wird die gesamte gebildete Menge im Körper aufgespeichert — von kleinen, in der Galle, im Schweiß usw. ausgeschiedenen Mengen abgesehen —; eine Umwandlung von Harnstoff in andere Substanzen erfolgt nicht. (Journ. of Biol. Chem. 18. 53—80. Juni. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

### Gärungsschemie und Bakteriologie.

S. Kostytschew, *Zur Frage der Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Gärung*. In Beantwortung einiger kritischer Bemerkungen von NEUBERG u. KERB (Biochem. Ztschr. 58. 158; C. 1914. I. 279) betont Vf., daß der Acetaldehyd, der bei der Zuckergärung in Ggw. von  $ZnCl_2$  entsteht, aus dem Zucker gebildet wird; auch die bei der Selbstgärung beobachtete, aber erheblich geringere Aldehydbildung kann auf die Ggw. von Dextrose zurückgeführt werden. Auch die Kritik von NEUBERG u. KERB an dem von dem Vf. angewandten Verf. zur Trennung von Aldehyd und A. wird als unberechtigt zurückgewiesen. Vf. hat die bisher für diesen Zweck empfohlenen Verff. nachgeprüft. Die Best. des A. nach NICLOUX ohne vorherige Entfernung des Aldehyds ist nicht angängig. Das Verf. von V. LEBEDEV und GRIAGNOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3256; C. 1913. I. 183) gibt keine genauen Resultate. Auch die von NEUBERG u. KERB (Biochem. Ztschr. 53. 414; C. 1913. II. 890) empfohlene Methode, bei der der Aldehyd durch Kochen mit  $Ag_2O$  zerstört wird, ist wegen nicht zu unterschätzender Verluste an A. nicht empfehlenswert. Dagegen gibt das vom Vf. u. HÜBENET (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 371; C. 1912. II. 1044) ausgearbeitete Verf. mit einer kleinen Modifikation sehr befriedigende Resultate. Der Aldehyd wird hierbei durch Bisulfit gebunden und der A. bei vermindertem Druck und schwachem Erwärmen destilliert; die Vorlage muß sorgfältig gekühlt werden. Der A. kann dann nach NICLOUX oder BARENDRECHT (Ztschr.



f. anal. Ch. 52. 167; C. 1913. I. 1138) bestimmt werden. (Biochem. Ztschr. 64. 237—50. 13/6. [8/4.] St. Petersburg. Zymotechn. Lab. d. Technolog. Inst.) RIESSER.

C. Neuberg und J. Kerb, *Über die Rolle des Acetaldehyds bei der Alkoholgärung. Bemerkung zur vorstehenden Mitteilung von S. Kostytschew.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Auseinandersetzung mit KOSTYTSCHEW über dessen theoretische Anschauungen, bzgl. der Rolle des Acetaldehyds bei der Vergärung des Zuckers u. Richtungstellung einiger Bemerkungen über das von den Vfn. angewandte Trennungsverf. für A. und Aldehyd. (Biochem. Ztschr. 64. 251—56. 13/6.) RIESSER.

H. D. Dakin, *Die Bildung von Benzoylcarbinol und anderen Substanzen aus Phenylglyoxal durch Einwirkung von gärender Hefe.* Frisch gewaschene Brauerhefe wurde zu einer 10%ig. Glucoselsg. zugesetzt; als lebhafte Gärung eingetreten war, fügte man im Laufe von 6 Stdn. eine gesättigte wss. Lsg. von Phenylglyoxal hinzu. Nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemp. waren im Reaktionsprod. Benzoylcarbinol,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$ , l-Mandelsäure, Benzylalkohol, Benzaldehyd u. Phenylbrenztraubensäure nachzuweisen. (Journ. of Biol. Chem. 18. 91—93. Juni. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

William T. Lockett, *Über die Oxydation von Thiosulfat durch gewisse Bakterien in Reinkultur.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 579; C. 1913. II. 707.) Bei der weiteren Unters. über die Oxydation des Thiosulfats an Abwasserbakterienfiltern wurde gefunden, daß teilweise oxydierte Filtrate, welche noch beträchtliche Mengen Thiosulfat enthielten, langsam, aber vollständig oxydiert wurden durch einfache Lüftung in Ggw. von lebenden Organismen, während in Kontrollverss. mit steril gemachten Lsgg. praktisch keine Oxydation erfolgte. Weitere Verss. galten der Isolierung der diese Oxydation hervorrufenden Organismen. Ein derartiger Organismus, der auf fester Gelatine ohne Bouillon, mit 0,1% Ammoniumsulfat u. 0,4% Natriumthiosulfat wuchs und runde, bläulichweiße Kolonien bildet, wird, ebenso wie die damit angestellten Oxydationsverss., beschrieben. Daß das Thiosulfat bakteriell zu Sulfat oxydiert wird, und daß die Veränderung keine einfache Zers. unter Säurebildung ist, ergibt sich daraus, daß 1. kein Absetzen von freiem Schwefel zu bemerken ist, und 2. daß die Endlsgg. aus Permangansäure keine merklichen Mengen von Sauerstoff absorbieren (was die Ggw. von Thionsäuren ausschließt). Der Organismus ist anscheinend fähig, in schwach sauren Lsgg. zu leben. (Proc. Royal Soc. London. Serie 87. 441—44. 15/5. Lab. Rivers Committee Manchester Corpor. Davyhulme.) BLOCH.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Fleischmann, *Die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht und dem prozentischen Gehalt an Fett und Trockenmasse der Kuhmilch.* Die von verschiedenen Autoren aufgestellten Formeln, welche die Beziehungen zwischen der D. der Milch ( $s$ ), dem MilCHFett ( $f$ ) und fettfreier Trockenmasse ( $r$ ), Gesamttrockenmasse ( $t$ ) usw. ausdrücken, wurden miteinander verglichen und auf eine Gleichung zu bringen versucht, aus der sich die gesamte Trockenmasse der Milch berechnen läßt. Die abgeleitete Näherungsformel wird durch:

$$= 1.2f + \frac{1}{4}(d + 1) = \frac{6 \cdot f}{5} + \frac{d + 1}{4} = \frac{6 \cdot f}{5} + \frac{d}{4} + 0,25 = \frac{4,8 \cdot f + d}{4} + 0,25$$

ausgedrückt ( $d = \frac{1}{1000}$  der Dichten). Alle im Original angeführten Formeln sind nur Näherungsformeln und können nur zufällig Ergebnisse liefern, welche sich mit den Analysen decken. Die Berechnung von  $t$  verdient jedoch, da gewichtsanalytische Bestst. unsicher sind, den Vorzug. (Journ. f. Landw. 62. 159—72. 30/4. Lab. f. Chem. u. Bakteriologie der Milch. Göttingen.) SCHÖNFELD.

H. Weigmann und A. Wolff, *Neue Beobachtungen über die Entstehung des Steckrübensgeschmacks der Butter.* (Vgl. Landw. Jahrb. 37. 261; C. 1908. I. 1641.) Es wurden weitere Fälle von *Steckrübensgeschmack in Milch und Butter* untersucht, welche eine Bestätigung der früher gemachten Beobachtungen darstellen. In einigen Fällen waren es wieder Kolistämme, welche den Geschmack hervorriefen. Die Eigenschaft der in Frage kommenden Geruchserzeugung kommt in noch ausgeprägterem Maße dem *Bacterium fluorescens* zu. In manchen Fällen verursacht nicht *B. fluorescens* allein den Rübensgeschmack, sondern erst unter Hinzutritt anderer, vorzugsweise Milchsäurebakterien; letztere treten manchmal allein als die Träger des Geschmacks in den Vordergrund. — Zusammenfassend ergab sich aus den Verss., daß die Geschmacksveränderungen, welche die Bakterien in Milch verursachen, von dem Nährmedium beeinflußt werden. Es ist anzunehmen, daß jede Bakteriengruppe u. Bakterienart ihre spezifische Geschmackswirkung hat. (Landw. Jahrb. 46. 343—65. 15/5. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen. Kiel.) SCHÖNFELD.

Tullio Gayda, *Die Aminosäuren des mit Schwefelsäure hydrolysierten Pferdefleisches.* Vf. bestimmte im schwefelsauren Hydrolysat des Pferdefleisches die Aminosäuren nach der Methode von VAN SLYKE (Journ. of Biol. Chem. 10. 15; C. 1911. II. 1269). Hierbei ist nur zu beachten, daß bei Best. des Arginin-N (durch Kochen der mit Phosphorwolframsäure gefällten Nd. mit KOH) die vom Kreatinin gebildete  $\text{NH}_3$ -Menge abzurechnen ist. Man muß daher die Menge des Kreatinins vorher mit Hilfe der colorimetrischen Methode von FOLIN feststellen.

Die erhaltenen Zahlen weichen vielfach stark von denen ab, die bei der Analyse des Muskelfleisches anderer Tiere und Tierarten erhalten worden sind. Es wurden in 3 Parallelverss. in Prozenten des Gesamt-N gefunden: Ammoniak-N 4,05 bis 4,12%, Melanin-N 0,56—0,57%, Kreatinin-N 1,82%, Cystin-N 1,54—1,55%, Arginin-N 16,9—17,46%, Histidin-N 10,84—11,26%, Lysin-N 10,41—10,47%, Amino-N des Filtrats der Phosphorwolframsäurefällung 43,42%, Nichtamino-N des Filtrats 10,20—10,44%. Alle Werte sind korrigiert, soweit es durch die Löslichkeiten der Basen erforderlich ist. (Biochem. Ztschr. 64. 438—49. 20/6. [18/5.] Physiol. Inst. d. Kgl. Univ.) REISSER.

## Medizinische Chemie.

Albert A. Epstein und George Baehr, *Neue Gesichtspunkte betreffend den Mechanismus der Hyperglykämie und Glucosurie.* Es wurde der Zuckergehalt des Blutes von Kaninchen vor und nach der Entnahme größerer Blutmengen bestimmt. Die Verss. lehren, daß die nach der Blutentziehung auftretende Hyperglykämie nur eine relative ist; der Gesamtzuckergehalt des Blutes vor u. nach der Blutentziehung war in der Regel derselbe. Offenbar hat der Organismus das Bestreben, die Zuckerezufuhr zu den Geweben stets auf annähernd der gleichen Höhe zu halten. Wurde den Tieren an Stelle des entnommenen Blutes die gleiche Menge NaCl-Lsg. injiziert, so war 2 Stdn. nachher in der Regel auch eine relative Hyperglykämie nicht nachzuweisen, sondern der Prozentgehalt des Blutes an Zucker war der gleiche wie vor der Blutentnahme. (Journ. of Biol. Chem. 18. 21—27. Juni. New York. Mount Sinai Hospital.) HENLE.

Isidor Greenwald, *Die Bildung von Glucose aus Citronensäure bei Diabetes mellitus und bei Phlorrhizinglucosurie*. Wurde einem Diabetiker oder phlorrhizinierten Hunden Na-Citrat verabreicht, so erschien Extraglucose im Harn, u. zwar in einigen Fällen in solchen Mengen, daß auf quantitative Umwandlung der sechs C-Atome der Citronensäure in Glucose geschlossen werden mußte. (Journ. of Biol. Chem. 18. 115—21. Juni. New York. ROOSEVELT Hospital.) HENLE.

H. Bechhold und J. Ziegler, *Vorstudien über Gicht. III.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 20. 189; 24. 146; C. 1909. II. 1369; 1910. I. 1630.) Vf. suchen den Anteil der Kolloide des Blutserums bei der Lsg. der Harnsäure und Urate festzustellen. Es wurden daher Löslichkeitsbest. in wss. Lsgg. und in sorgfältigst dialysiertem Serum vorgenommen, und zwar einerseits durch Schütteln bei 37°, andererseits durch Abkühlen bei 60° übersättigter Lsgg. auf 37°. Folgende Ergebnisse wurden erzielt: *Harnsäure* löst sich in W. im Verhältnis 1:15505 bei 37°, in salzfreier Serumalbuminlsg. mit 7,6% Albumingehalt im Verhältnis 1:1497 bis 1:1820, also etwa um das 10-fache leichter. Die Bindung mag rein mechanisch durch Adsorption erfolgen oder chemisch durch das Albumin endlich vielleicht auch durch das Ca, dessen völlige Entfernung auch bei sorgfältigster Dialyse nicht gelang.

Lsgg. von Mononatriumurat neigen in außerordentlich hohem Maße zur Übersättigung. In solchen Lsgg. ist durch Ultrafiltration festzustellen, daß ein erheblicher Teil des Salzes kolloidal gel. ist. Wenn die Lsg. bei 60° hergestellt und langsam abgekühlt wird, so bleibt die Übersättigung wochenlang bestehen. Bei 37° hergestellte wss. Lsgg. von Mononatriumurat, sei es durch Schütteln oder durch Übersättigen u. Abkühlen hergestellt, geben übereinstimmend eine Löslichkeit von 1:665. In salzfreiem Serumalbumin ist die Löslichkeit erheblich geringer, nämlich 1:2100 beim Schütteln, bzw. 1:1760 nach Übersättigen und Abkühlen. In Ggw. der Serumsalze allein, wie sie durch Dialyse gewonnen werden können, löst sich Mononatriumurat im Verhältnis 1:14300; ist gleichzeitig Globulin durch diese Salze in Lsg. gebracht, so sinkt die Löslichkeit des Urats auf 1:40000 bis 1:50000. Im Gesamtserum beträgt die Löslichkeit des Urats 1:3921, bzw. 1:4673; dieser Wert kommt wohl wesentlich durch die die Löslichkeit fördernde Wrkg. des Serumalbumins zustande.

Die Ggw. der Serumkolloide erhöht die Dauer des kolloiden Stadiums der Uratlsg.; dadurch wird die B. übersättigter Lsgg. gefördert. Es ist daher viel leichter, die B. der festen Phase im Serum zu verhindern, als einmal entstandene Depots wieder in Lsg. zu bringen. (Biochem. Ztschr. 64. 471—89. 20/6. [15/4.] Frankfurt a/M.) RIESSER.

Paul Hirsch, *Fermentstudien. I. Bestimmung von Fermentwirkungen mit Hilfe des Interferometers. I. Mitteilung. Die Anwendung der interferometrischen Methode zum Studium der Abwehrfermente*. Es wird eine Methode zur quantitativen Verfolgung der Abwehrfermente beschrieben, die darauf beruht, daß mit Hilfe des LÖWE-ZEISSschen Interferometers die Konzentrationsänderungen bestimmt werden, die durch Auflösung der durch Einw. der Abwehrfermente auf die Organsubstrate gebildeten Peptone in dem zu untersuchenden Serum bedingt sind. Die interferometrische Methode ist besonders dadurch gekennzeichnet, daß sie durch das Messen mit einem Kompensator eine Nullmethode darstellt, die durch leichte Ablesbarkeit den subjektiven Beobachtungsfehler ausschaltet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 440 bis 449. 2/7. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) HENLE.

M. W. Scheltema, *Alkaptonurie, Cystinurie und Diaminurie*. Kritische Be-

trachtungen über die Entstehung der bei diesen Krankheiten im Harn abgeschiedenen Aminosäuren. (Chemisch Weekblad 11. 692—705. 18/7. Delft.) SCHÖNFELD.

Adolf Jarisch, *Über den Mechanismus der Diuretinglucosurie*. Die Ergebnisse der Unters. sind, daß *Diuretin* Hyperglykämie macht, erstens durch chemische Reizung des Zuckerzentrums, dann durch eine periphere Wrkg., die nach Durchschneidung beider Splanchnici bei Einhaltung bestimmter Bedingungen beobachtet werden kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 158. 502—8. 20/7. Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

## Pharmazeutische Chemie.

P. Grélot, *Die Fioravantische Tinktur. Merkmale der Identität und Fälschung*. Vf. zählt die Merkmale einer nach Vorschrift des Codex hergestellten Tinktur und der Kunstprodd. auf u. zeigt die Wege, welche den Nachweis von Verfälschungen ermöglichen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 324—33. Juni. Nancy. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Gustav Moßler, *Über Versuche zur Gewinnung der Opiumalkaloide*. Bericht über Verss. im Jahre 1913, ausgeführt in Korneuburg. Bei der Milchsaftegewinnung wurden folgende Verff. angewandt: 1. Kapseln abgeschnitten und an der Luft getrocknet. — 2. Kapseln nach dem Abschneiden sofort in A.-Dampf sterilisiert und dann getrocknet. — 3. Kapseln frisch zerquetscht und getrocknet. — 4. Kapseln geritzt, Milchsafte mit Watte aufgetupft, Kapseln sodann getrocknet. — 5. Wie bei 4., doch beide Prodd. frisch mit A.-Dampf sterilisiert. — 6. Kapseln ausreifen lassen und trocknen. — Zur Gewinnung der Alkaloide wurde das zerkleinerte Material mit weinsäurehaltigem A. erschöpft, der A. abdestilliert und der Rückstand mit PAe. entfettet. Weinsäuren Rückstand durch wiederholtes Lösen in W. und Ausfällen mit A. reinigen und schließlich in W. gel., so daß 1 ccm = 1 g Ausgangsmaterial. *Best. der Nebenalkaloide*. Wss. Lsg. alkal. machen, mit Chlf. ausschütteln. Nebenalkaloide gehen in Lsg. Chlf. verdampfen, Rückstand in wenig A. gel., mit HCl-haltigem W. aufnehmen, filtrierte Lsg. mit Soda alkalisieren und mit Ä. ausschütteln. Ä.-Rückstand in  $\frac{1}{30}$ -n. HCl gel. und mit  $\frac{1}{30}$ -n. KOH zurücktitrieren (Indicator Methylrot). 1 ccm  $\frac{1}{30}$ -n. HCl = 0,0193 g Nebenalkaloide. — *Best. des Morphins*. Die nach dem Ausschütteln der Nebenalkaloide verbleibende alkal. Lsg. mit HCl ansäuern, mit Soda alkalisieren und viermal mit je 50 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Isobutylalkohol u. Chlf. ausschütteln. Vereinigte Ausschüttlungen mit HCl-haltigem W. (enthaltend 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl) erschöpfen, HCl-Lsg. auf 20 ccm konz., mit 5 g Ä. versetzen und 6 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. NH<sub>3</sub> zugeben. Zunächst einige Male schütteln, über Nacht stehen lassen, Krystalle absaugen unter Spülung des Kölbchens mit einer Mischung von 5 W. + 5 Ä. Filter u. Krystalle im Fällungskolben trocknen, in  $\frac{1}{30}$ -n. HCl gel. und mit  $\frac{1}{30}$ -n. KOH zurücktitrieren (Indicator, Methylrot). — Vf. zieht aus seinen Verss. folgende Schlüsse: Beim Trocknen des Milchsafte finden keine enzymatischen Vorgänge statt, da die Alkaloidausbeute bei sterilisiertem, resp. nichtsterilisiertem Ausgangsmaterial praktisch gleich war. Durch Einritzen der Kapseln steigt die Alkaloidausbeute beträchtlich, da der Milchsafte der Pflanze durch den Wundreiz in die Kapsel dringt. Ritzen vergrößert das Verhältnis von Nebenalkaloiden : Morphin. — Die Verss. werden fortgesetzt. (Pharm. Post 47. 483—86. 4/7. Chem.-pharm. Unters.-Anstalt d. Ministeriums d. Innern.) GRIMME.

Ferdinand Flury, *Jahresbericht über die neuen Arzneimittel des Jahres 1913*.

Übersicht über neue in die Praxis eingeführte Arzneimittel. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 410—22. 7/7. [23/5.] JUNG.

## Agrikulturchemie.

**Artur Bretschneider**, *Vergleichende Versuche mit einigen Spritzmitteln gegen die Blattfallkrankheit (Peronospora viticola D. By.) des Weinstockes.* VI. (V. vgl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 718; C. 1913. II. 805.) Wie in den Vorjahren, so wurde auch 1913 eine Reihe von Pflanzenschutzmitteln einer eingehenden Überprüfung unterzogen. Die Präparate *Kupferchlorid*, *Perocid*, *präcipitierter* und *gekupferter Schwefel* und *Schwefelkalkbrühe* schädigten nicht die bespritzten Pflanzen. Verbrennungen riefen die Präparate *Cuprofulfid* (15,6% Cu), *Antiperonospora* und *Cupran* hervor. Sehr gute Resultate erzielte der Vf. mit *Perocid*, *Forhin* hat sich ebenfalls gut bewährt, auch *Kupferchlorid* hat sich wirksam gezeigt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 106—18. März-April.) SCHÖNFELD.

**L. A. Steinkoenig**, *Die Verteilung gewisser Bodenbestandteile in den Schlammfraktionen von Lehmböden.* Lehmböden wurden geschlämmt in feinen Sand (Korngröße 0,1—0,05 mm), groben Staub (0,05—0,025 mm) und feinen Staub und Ton (0,025—0,0 mm), die einzelnen Fraktionen mit Soda geschmolzen u. in den daraus hergestellten Lsgg. die wichtigsten Pflanzennährstoffe bestimmt. Es ergab sich, daß  $\text{SiO}_2$  in allen Teilen den Hauptbestandteil ausmacht, an zweiter Stelle steht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , an dritter  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{SiO}_2$  nimmt mit der Zunahme der Feinheit ab,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  steigen mit dem Grade der Feinheit,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  halten sich in ungefähr gleichen Grenzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 576—77. Juli. [6/4.] Washington. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of soils.) GRIMME.

**F. Strohmer**, *Radioaktive Dünger.* Es wird vor dem Ankauf sogenannter „radioaktiver Düngemittel“ gewarnt, deren Aktivität, wie festgestellt wurde, nicht größer ist als die des gewöhnlichen Ackerbodens. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 183—84. März-April. Verband landw. Versuchsstationen, Österreich.) SCHÖNFELD.

**J. A. Cullen**, *Die Ausnutzbarkeit des Algenstickstoffs.* Bei der ständig zunehmenden Verarbeitung von Algen auf Kalisalze ist es von großem Interesse, zu erkunden, wie weit der Algenstickstoff als Dünger ausnutzbar ist. Die vom Vf. nach der üblichen  $\text{KMnO}_4$ -Methode angestellten Verss. ergaben, daß dieselbe bei Algen keine brauchbaren Resultate liefert. Der gefundene Gehalt an ausnutzbarem N wächst mit der Menge der angewandten alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Bei Anwendung eines genügend großen Überschusses erwies sich sämtlicher N als ausnutzbar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 581—82. Juli. [14/4.] Washington. U. S. Dept. of Agriculture. Düngerversuchsstation d. Bureau of soils.) GRIMME.

**Julius Stoklasa**, *Über radioaktive Düngemittel.* Der Vf. bespricht die bisher ausgeführten Untersuchungen über den Einfluß *radioaktiver Substanzen* auf das *Pflanzenwachstum*. Auf Grund der Ergebnisse kann der radioaktive Dünger die Pflanzenproduktion nur dann erhöhen, wenn sich alle Pflanzennährstoffe im Boden im Optimum vorfinden. Die Wrkg. ist überhaupt von den Vegetationsfaktoren stark abhängig. Wie sich die Anwendung solchen Düngers in der Praxis gestalten wird, ist noch nicht entschieden. (Chem.-Ztg. 38. 841—44. 2/7.) JUNG.

**Emanuel Senft**, *Kulturversuche mit Arzneipflanzen in Korneuburg im Jahre 1913.* Die von MITLACHER (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 347; C. 1912. II. 1690)

begonnenen Verss. wurden fortgesetzt. Die Zahl der angepflanzten Spezies belief sich auf 140. Über die erzielten Erfolge kann hier nicht berichtet werden und muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 129—82. Komitee zur staatlichen Förderung der Kultur von Arzneipflanzen in Österreich.)  
SCHÖNFELD.

E. Blanck, *Die Veränderung eines sterilen Sandes durch Pflanzenkultur. Ein Beitrag zur Frage des Wurzelauftschließungsvermögens der Gramineen und Leguminosen.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 77. 129; C. 1912. II. 277.) Die l. c. beschriebenen Vegetationsverss. wurden auf Odersand fortgesetzt; die Fortsetzung erfolgte unter Einhaltung eines Fruchtwechsels auf den Gefäßen, indem auf Erbsen Hafer, auf Hafer Erbsen folgte etc. Der Nährstoffgehalt des Odersandes war äußerst gering, er betrug für CaO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O 0,14%. — Zusammenfassend läßt sich aus den Unterss. u. a. erkennen: 1. daß ein steriler Sand (Odersand) seine Nährstoffe leicht an Pflanzen abgibt, sehr schnell an Nährstoffen verarmt und schon im vierten Jahre bei Ausschluß jeglicher Düngung völlig untauglich für den Pflanzenbau wird; 2. daß die Verarmung an Nährstoffen, insbesondere an CaO und MgO, durch den Anbau von Erbsen erheblicher in Erscheinung tritt als durch Hafervegetation, so daß hier die Tatsache des größeren Aufschlußvermögens der Leguminosen gegenüber Gramineen zum Ausdruck gelangt; 3. daß bei eintretendem Kalimangel ein Ersatz des Kalis durch Natron stattfindet. (Journ. f. Landw. 62. 129—40. 30/4. Breslau.)  
SCHÖNFELD.

G. Fingerling, A. Köhler und Fr. Reinhardt, *Untersuchungen über den Stoff- und Energieumsatz wachsender Schweine. Fütterungsversuche, ausgeführt im Jahre 1912/13 an der Königl. landwirtschaftlichen Versuchsstation Möckern* (mitbearbeitet von E. Bretsch, G. Arndt und B. Dietrich). (Vergl. Landw. Vers.-Stat. 83. 181; C. 1914. I. 2018.) Die Ergebnisse der *Fütterungsversuche* werden folgendermaßen zusammengefaßt: Schweine verwerten besser den produktiven Teil des verdauten Futters als Wiederkäuer. Werden die einzelnen Nährstoffe in isolierter, leicht verdaulicher Form gereicht, so stellt sich die höhere Verwertung derselben bei Schweinen gegenüber erwachsenen Rindern auf folgende Werte: *Klebereiweiß* 35,1%, *Fett* 31,8%, *Kohlenhydrate* 30,0%, *Rohfaser* 0%, *Zucker* 32,1%. Es ist zu erwarten, daß sich die KELLNERSchen (vergl. KELLNER, Die Ernährung der landw. Nutztiere, 6. Aufl.) Stärkewerte auch auf die Verhältnisse der Schweinefütterung werden übertragen lassen. (Landw. Vers.-Stat. 84. 149—235. 25/5.)  
SCHÖNFELD.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Die Nährigenschaften der Proteine des Maises.* Es werden Fütterungsverss. an weißen Ratten beschrieben, ähnlich denen, über die vor kurzem (Journ. of Biol. Chem. 17. 325; C. 1914. I. 1842) berichtet wurde. Die Verss. bestätigen die früheren Ergebnisse und lehren, daß den Proteinen des Maises, insbesondere auch dem Zein, welches das Hauptprotein des Maises bildet, ein hoher Nährwert zukommt. (Journ. of Biol. Chem. 18. 1—16. Juni. New Haven, Connecticut. YALE University.)  
HENLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. T. Ullmann, *Chillagit, ein neues Mineral.* Das neue Mineral fand sich in der Christmas Gift North Mine, Chillagoe, und wird danach *Chillagit* genannt. Im eisernen Hut mit Weißbleierz und mit diesem teilweise verwachsen. Anscheinend quadratische Tafeln, stroh- bis ockergelbe, zuweilen ins Bräunliche gehende blät-

terige MM. bildend. Härte 3,5, sehr zerbrechlich, D. 7,5. Zus. 54,25 PbO, 28,22 WO<sub>3</sub>, 17,52 MoO<sub>3</sub>, danach PbO·WO<sub>3</sub> + PbO·MoO<sub>3</sub>. (Journ. and Proc. of the R. Soc. of New South Wales for 1912 46. 186; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 391 bis 392. 17/6. Ref. BAUER.)  
ETZOLD.

C. D. Smith und Leo A. Cotton, *Einige Krystallmessungen am Chillagit*. Es wurde ein Aggregat untersucht, das zum Teil aus reinem Gelbbleierz, zum Teil aus durchsichtig orangegeblen bis durchscheinend ockergelben Plättchen und zum Teil aus ockergelben, durchsichtigen Plättchen von abweichendem Krystallhabitus mit rauher Oberfläche und Härte 3—3,5, D. 7,3, bestand. Letztere hatten die Zus. 21,1 WO<sub>3</sub>, 22,0 MoO<sub>3</sub> u. 54,5 PbO; entsprechend der Formel 3PbWO<sub>4</sub> + 5PbMoO<sub>4</sub> und werden als Chillagit angesprochen. Sie sind tetragonal und wahrscheinlich hemimorph (a : c = 1 : 1,5291). Der Chillagit ist also eine isomorphe Mischung von PbWO<sub>4</sub> und PbMoO<sub>4</sub>, weitere Unterss. sind erforderlich. Die beobachteten Formen siehe im Original oder Referat. (Journ. and Proc. of the R. Soc. of New South Wales 46. 207—19; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 392—93. 18/7. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

J. Šebor, *Bilinit, ein neues böhmisches Mineral*. Das coquimbithähnliche, ein Eisenanalogon des Halotrichits darstellende Mineral stammt aus einer Kluft der Braunkohlengrube Florentina in Schwaz bei Bilin. Weiß, gelblich, fein radialfaserig, Härte ca. 2, D. 1,875, schwache Doppelbrechung. Die Oberflächenschicht hatte Zus. 1, innere Partien 2, daraus die Formel Fe<sup>II</sup>Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>S<sub>4</sub>O<sub>10</sub>·24H<sub>2</sub>O, entsprechend dem Halotrichit. Aus sauren, durch Oxydation des Pyrits entstandenen Lsgg. hervorgegangen.

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	C	Summe
1.	5,86	15,95	32,80	0,04	0,90	39,82	2,11	97,48
2.	6,93	15,88	34,87	0,13	0,29	41,77	—	99,87.

(Sbornik Klubu přírodovědeckého 1913. 2 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 395 bis 396. 18/7. Ref. SLAVIK.)  
ETZOLD.

K. A. Weithofer, *Beiträge zur Kenntnis fossiler Kohlen*. Vf. spricht sich über die Unterscheidungsmerkmale zwischen Stein- und Braunkohle aus und verweilt dabei besonders ausführlich bei den Arbeiten von DONATH (Ztschr. f. prakt. Geologie 22. 1; C. 1914. I. 701). Eine starre Differentialdiagnose läßt sich nicht aufstellen und kann nicht möglich sein, da die Bildungsbedingungen und das Ausgangsmaterial äußerst verschieden sind, man wird sich aber um Klarlegung des Prozesses bemühen müssen, dem das jeweilige Pflanzenmaterial im Werdegang geologischer Zeiträume unterworfen ist, und der im großen und ganzen und im Prinzip wohl jederzeit ziemlich gleich verlaufen sein wird. (Ztschr. f. prakt. Geologie 22. 249—62. Juli. München.)  
ETZOLD.

S. Arrhenius und R. Lachmann, *Die physikalisch-chemischen Bedingungen bei der Bildung der Salzlagerstätten und ihre Anwendung auf geologische Probleme*. Vf. stellen sich die B. der deutschen Zechsteinsalze aus einem in behinderter Kommunikation mit dem Ozean stehenden Meeresteil vor bei einer Bildungstemperatur von ca. 10°. Für diese konstruieren sie aus den VAN'T HOFFSchen Daten das auf folgenden Seite stehende ursprüngliche Profil.

Die heutigen Profile sind zustande gekommen, indem die Salzfolge bei der allmählichen Überlagerung durch Triasschichten in die Tiefe geriet, wo unter dem Einfluß der Erdwärme Mineralumbildungen erfolgten. Die hiermit verbundenen Volumänderungen bewirkten die häufige Deformation der Salzlager. So ist das

Region:	Zusammensetzung in quantitativer Anordnung:
Bischoffitregion	Bischoffit, Reichardt, Steinsalz, Carnallit.
Carnallitregion	Carnallit, Reichardt, Steinsalz, Kainit.
Kainitregion	Kainit, Reichardt, Steinsalz.
Reichardtregion	Steinsalz, Reichardt, Kainit.
Polyhalitregion	Steinsalz, Polyhalit.
Gipsregion	Steinsalz, Gips.
Basaler Gips	Gips.

„konglomeratische“ Carnallitgestein unter vollkommener Verflüssigung aus Kainit hervorgegangen, wozu eine 1750 m mächtige Deckschicht (72° Erdwärme) erforderlich ist. Nach der Abtragung können die ursprünglichen Verhältnisse nur in den Hubzonen wiederhergestellt werden, weil nur dort die dazu nötigen Lsgg. zur Verfügung stehen. Die oft auf tektonischen Linien reihenweise angeordneten Salzstöcke („Ezkeme“) werden als Ausdruck der Isostasie in der Erdrinde aufgefaßt. Bewegungen innerhalb der Salzmasse selbst sollen besonders durch die „Rekrystallisationsplastizität“ der Salzmineralien unter Berührung mit Lsgg. ermöglicht werden. (Geolog. Rundschau 3. 139—57; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 437. 18/7. Ref. NAUMANN.) ETZOLD.

P. J. Beger, *Typenvermischung im lamprophyrischen Gangfolge des Lausitzer Granits*. Entgegen der früheren Überzeugung, daß Gesteine der Alkali- u. Kalkalkalireihe nur in getrennten Provinzen auftreten, ist in neuerer Zeit mehrorts eine Vermischung beider Typen in einem u. demselben zeitlich u. räumlich begrenzten Gebiet nachgewiesen worden. Als neues Beispiel stellt sich das lamprophyrische Gangfolge des Lausitzer Granits dar, dessen Glieder einerseits zum Proterobas, Cuselit, Kersantit, Spessartit, Odinit, Malchit, Lucit und Lucitporphyrit, andererseits zu theralithischen Diabasen und Kamptoniten gehören. Analysen dieser Gesteine sind beigegeben. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 65. 352—86. [8/12.\* 1913.] Leipzig.) ETZOLD.

N. Smirnow, *Untersuchungen über die Albitisierung der Eruptivgesteine*. Der Vorgang wurde an Gesteinen aus dem Ural und dem südlichen Rußland studiert. Bei der Beschreibung dieser Gesteine wird der *Listwenit* von der Nickelmine erwähnt, welcher aus Carbonaten, Muscovit- und Talkschüppchen, sowie Feldspäten besteht. Letztere sind nach dem Albitgesetz verzwillingt, der Winkel 2V ist ziemlich klein, die Doppelbrechung 0,01 im Maximum, das optische Zeichen positiv. Es handelt sich offenbar um ein Kontaktgestein, welches unter dem Einfluß der Pyroxenite aus Devonkalken hervorgegangen ist. Unter Albitisierung ist die B. von sekundärem Albit auf Kosten des ursprünglichen Feldspats (Plagioklases oder Alkalifeldspats) des Eruptivgesteins zu verstehen. — Der sekundäre Albit unterscheidet sich von dem primären dadurch, daß bei ihm die polysynthetische Verzwillingung u. die Spaltbarkeit fehlt oder sehr selten ist, u. der optische Achsenwinkel sehr variiert. — Der Albitisierung kann jeder Plagioklas ( $Ab_{28}An_{72}$ — $Ab_{87}An_{13}$ ) und selbst der Mikroklin unterliegen. — Der sekundäre Albit ist im allgemeinen mit einem Epidot, einem Alkaliglimmer oder mit beiden vergesellschaftet, was sich aus seiner Genesis erklärt. — Da die verschiedensten Feldspäte albitisiert werden können, gilt dasselbe natürlich auch für alle möglichen Eruptivgesteine. — Die Albitisierung kann, wie sich aus der Literatur ergibt, sehr verschiedene Ursachen haben (Dynamometamorphose, Kontakt, Hydrometamorphose). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 37. 512—28. 15/6. Moskau.) ETZOLD.



Richard B. Moore und C. F. Whittemore, *Die Radioaktivität der Wässer der Saratogasprudel im Staate New York*. Untersucht wurden die Wässer von verschiedenen Sprudeln, bestimmt wurde die Emanation der Quellgase, des W. und der Quellablagerungen, letztere nach Schmelzen mit Soda. In allen Fällen wurde eine merkliche Radioaktivität festgestellt. Der Umstand, daß auch die Quellabsonderungen Emanation zeigen, läßt darauf schließen, daß die Wässer auch Radiumsalze gelöst enthalten. Die meisten Sprudel enthalten beträchtliche Mengen von Ba-Salzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 552—53. Juli. [9/6.] Washington. Bureau of Mines.) GRIMME.

## Analytische Chemie.

A. Sander, *Gasanalyse*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 51—57. 1/7.) BLOCH.

Ferdinand Pilz, *Die konventionellen Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln*. Es wurden Vergleichsanalysen von Thomasmehlen usw. nach den in Deutschland zulässigen Methoden zur Best. der Phosphorsäure ausgeführt. Die Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: Als konventionelle einheitliche Methode zur Best. der citronensäurelös.  $H_3PO_4$  ist in Deutschland die v. LORENZschen Methode zu empfehlen, welche genauer arbeitet als die Citratmethode. Die übliche direkte oder Citratfällung hat sich in Österreich gut bewährt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 55—91. März-April.) SCHÖNFELD.

J. Preisinger und Fr. Frodl, *Jodometrische Bestimmung der Phosphorsäure in Pflanzenprodukten und Böden*. Die meisten Methoden, welche zur Best. der  $H_3PO_4$  den Molybdatnd. direkt verwerten, zeigen als Hauptfehler die mangelhafte Konsistenz des Nd. Es wurde versucht, den v. LORENZschen Nd. (die v. LORENZsche Fällungsart beseitigte in befriedigender Weise auf gewichtsanalytischem Wege den oben erwähnten Mangel) für ein maßanalytisches Verf. zu verwerten. Eine Reihe von Verss. führte zur Ausarbeitung der nachstehend beschriebenen Ausführungsart der ARTMANNschen *jodometrischen Methode* (vgl. ARTMANN, Ztschr. f. anal. Ch. 49. 1; C. 1910. I. 1053). Eine genaue Best. der Gesamtphosphorsäure läßt sich nur unter Mithilfe eines Veraschungsverf. auf nassem Wege ausführen. Zur Aufschließung größerer Substanzmengen (Getreideschrot, Stroh, Heu) ist folgendes Verfahren empfehlenswert: 10—20 g Substanz werden mit 20—25 ccm rauchender  $HNO_3$  übergossen u. über Nacht stehen gelassen, bezw. unter anfänglicher Kühlung. Nach Zusatz von 10—15 ccm konz.  $H_2SO_4$  wird bis zum Austreiben der braunen Dämpfe schwach erhitzt und darauf unter Ersatz der entweichenden  $HNO_3$  durch reine  $HNO_3$  so lange erhitzt, bis eine klare, farblose bis schwachgelbe Lsg. resultiert. Die Lsg. wird auf 200 ccm aufgefüllt,  $SiO_2$  absitzen gelassen und 20—25 ccm (entsprechend ca. 1—2 g Substanz) für die Best. entnommen. Die Lsg. wird mit  $HNO_3$ , eventuell auch  $H_2SO_4$  und W. auf das Vol. 40—50 ccm und den Gehalt von 1—1,5 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 10 ccm konz.  $HNO_3$  gebracht u. nach LORENZ gefällt. Der Nd. wird je nach dessen Menge 2—18 Stdn. stehen gelassen, filtriert, mit k. Leitungswasser gewaschen, dann samt Filter in 5—20 ccm Bromlauge (15 ccm Br in 1 l  $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und 1 l W.), der etwas  $\frac{1}{2}$ -n. KOH zugesetzt wurde, eingetragen, auf 200—300 ccm verd., mit ca. 5 g Na-Acetat versetzt,  $\frac{1}{2}$ —1 g KJ zugefügt, mit einigen ccm  $\frac{1}{1}$ -n.  $H_2SO_4$  das J ausgeschieden und mit Thiosulfat zurücktitriert. Bei Bodenanalysen wurde  $\frac{1}{30}$ -n. Thiosulfat mit Erfolg verwendet. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 92—105. März-April. Landw. Landesversuchsanstalt. Brünn.) SCHÖNFELD.

**Wolfgang Heubner**, *Über den Rechnungsfaktor bei der Phosphorbestimmung nach Neumann*. Bei der P-Best. nach NEUMANN (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 32; C. 1904. II. 1626; GREGERSEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 453; C. 1908. I. 168) wird bei der Titration des phosphormolybdänsauren Ammoniums mit NaOH für 1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH 0,553 mg P angenommen. Dieser aus der theoretischen Zus. des Nd. berechnete Faktor gibt aber in der Praxis stets zu niedrige Resultate. Durch sorgfältigste, mit reinsten Reagenzien unter genannter Einhaltung der Vorschriften von GREGERSEN ausgeführte Analysenreihen zeigt Vf., daß richtige Werte nur bei Benutzung des empirischen Faktors 0,57 erhalten werden. (Biochem. Ztschr. 64. 393—400. 20/6. [12/5.] Göttingen. Pharmak. Inst.)  
RIESSER.

**Wolfgang Heubner**, *Über Bestimmung anorganischer Phosphorsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureestern*. Die Ergebnisse seiner analytischen Verss. zur Best. der anorganischen Phosphorsäure neben organischen Phosphorsäureestern faßt Vf. in folgenden Sätzen zusammen. Anorganische Phosphorsäure wird bei Ggw. von 4% konz.  $H_2SO_4$  u. 15% Ammoniumnitrat innerhalb 6 Stdn. bei einer Temp. von 37° quantitativ als phosphormolybdänsaures Ammonium von normaler Zus. ausgefällt. Ggw. geringerer Konzentrationen von Phytin ändert daran nichts, wachsende Phytinmengen stören dagegen. Immerhin kann bis zu einem 6-fachen Überschuß an Phytin und einer Konzentration dieser Substanz von 0,05% durch einmalige Ausfällung u. Titration nach NEUMANN  $\frac{3}{4}$  der angewandten Menge anorganischen Phosphats gewonnen werden. Bei Ggw. von Glycerinphosphorsäure gelingen die Bestst. noch besser. (Biochem. Ztschr. 64. 401—8. 20/6. [12/5.] Göttingen. Pharmak. Inst.)  
RIESSER.

**Wolfgang Heubner**, *Einige Beobachtungen über Phytin*. Lsgg. von Phytinsäure oder Natriumphytinat (Handelspräparat) geben mit den für die Fällung anorganischer  $P_2O_5$  günstigsten Mengen von S., Ammoniumnitrat und Ammoniummolybdat bei Zimmertemp. keine Spur eines Nd. Nach mehrtägigem Stehen tritt minimale gelbliche Trübung auf. Bei einer Temp. von 37° erhält man, bei genügend langer Einw., die den Präparaten beigemengte, anorganische Phosphorsäure, deren P etwa 7% des Gesamt-P entspricht. Erst bei längerer Einw. der sauren, molybdathaltigen Lsg. bei 85° tritt völlige Abspaltung der Phytinphosphorsäure ein. Dagegen erhält man, bei dem gewöhnlich zur Best. der  $P_2O_5$  eingehaltenen kurzen Erhitzen auf 80° ebenfalls lediglich das beigemengte anorganische  $P_2O_5$ . S. allein wirkt sehr langsam spaltend auf Phytin; selbst 6-stünd. Kochen mit 14,5%ig.  $H_2SO_4$  ergab nur etwa 30% des P in anorganischer Form. Auch Kochen mit Lauge spaltet nur in geringem Umfang Phosphorsäure aus Phytin ab. Eine deutliche Beschleunigung erfährt die Säurespaltung des Phytins durch das Licht. (Biochem. Ztschr. 64. 409—21. 20/6. [12/5.] Göttingen. Pharmak. Inst.)  
RIESSER.

**Wolfgang Heubner** und **Hermann Stadler**, *Über eine Titrationmethode des Phytins*. Phytin gibt ein bei schwach saurer Rk. swl. Eisensalz von gallertartiger Beschaffenheit u. Elfenbeinfarbe. Eine quantitative Trennung von anorganischem Eisenphosphat, das in Säure l. ist, gelingt demnach nicht, da meist anorganische Phosphorsäure von dem kolloiden Phytinat festgehalten wird. Dagegen ließ sich auf Grund dieser Fe-Salzbildung in saurer Lsg. ein gutes Verf. zur Titration des Phytins neben anorganischer Phosphorsäure ausarbeiten. Man titriert bei Ggw. von 0,6% HCl mit einer ebensoviel HCl enthaltenden  $FeCl_3$ -Lsg. von 0,05—0,2% Fe-Gehalt unter Benutzung von Rhodanammonium als Indicator, dessen Konzentration bei einem Volumen der Fl. von ca. 100 ccm am besten zu 0,03% gewählt wird. Jedem mg Fe entspricht ziemlich genau 1,19 mg Phytinphosphor.

Die Titration gelingt auch im Gemenge mit anorganischen Phosphaten und Phosphorsäureestern, wie z. B. Glycerinphosphorsäure, die durch  $\text{FeCl}_3$  bei saurer Rk. nicht gefällt werden, vorausgesetzt, daß diese Substanzen nicht in zu großem Überschuß gegenüber dem Phytin vorhanden sind. (Biochem. Ztschr. 64. 422—37. 20/6. [12/5.] Göttingen. Pharmak. Inst.)

RIESSER.

G. Guérin, *Zum Nachweis des Bleies in Wismutsubnitrat*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 422; C. 1913. II. 2168.) Vf. hat inzwischen festgestellt, daß gewisse Proben von schwerem, bleifreiem Wismutsubnitrat, welches vielleicht ungenügend ausgewaschen worden ist, beim Kochen mit 5%ig. Ammoniumnitratlg. zum Teil in Lsg. gehen, so daß das Filtrat auf Zusatz von Kaliumchromat einen Nd. von Wismutchromat gibt. Es empfiehlt sich deshalb, diesen Nd. mit einem geringen Überschuß von Natronlauge zu behandeln und das Filtrat wieder mit Essigsäure anzusäuern. Bleichromat löst sich in der Natronlauge u. fällt beim Ansäuern der Lsg. mit Essigsäure wieder aus, während Wismutbromat von Natronlauge nicht gel. wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 22—23. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

J. Froidevaux, *Über den Nachweis der Salicylsäure in den Eierkonserven*. 25 g Eierpulver oder 30 g fl. Eier mischt man in einer Porzellanschale mit 250 ccm W., setzt 125 ccm verd. Natronlauge [25 ccm Natronlauge von 45° Bé. u. 100 ccm W.) zu und erhitzt unter öfterem Umrühren ca. 45 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten besteht das Gemisch aus einer unteren gelatinösen M. und einem oberen, harten Seifenkuchen. Man zerkleinert den Kuchen, wäscht ihn mit k. W. und gibt dieses zu der zuvor durch Rühren verteilten gelatinösen M., wobei man unter eventuell weiterem Zusatz von W. das Ganze zu einer homogenen Fl. verrührt. Nach ca. 10 Min. bringt man die Fl. auf ein Filter, läßt mindestens 2 Stdn. abtropfen, bringt den Filterinhalt in eine Porzellanschale zurück, verrührt ihn dort mit etwas W., gibt die M. nach 5—6 Min. wieder auf das Filter u. vereinigt beide Filtrate. Das Filtrat säuert man mit  $\text{HCl}$  an, versetzt es mit 20 ccm einer Lsg. von phosphorwolframsaurem Na (Reagens von MOREIGNE), läßt bei Zeitmangel mindestens  $\frac{1}{3}$  Stde., sonst aber über Nacht stehen und filtriert. Das klare Filtrat schüttelt man zwei- bis dreimal mit Ä. aus, verdunstet den Ä. und prüft den Rückstand in üblicher Weise mit  $\text{FeCl}_3$  auf Salicylsäure. — Nach dieser Methode lassen sich in 100 g Substanz noch 0,003 g  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COONa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , bezw. 0,0023 g  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$  nachweisen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 18—22. 1/7.)

DÜSTERBEHN.

A. Mirkin, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Phenolphthalein*. Vf. arbeitet wie folgt: Verreiben des Untersuchungsmaterials unter A. mit einem Glasstabe, A. abfiltrieren und abermals mit A. behandeln, bis nichts mehr in Lösung geht. Auffüllen bis zur Marke, aliquoten Teil (entsprechend ca. 1 g Phenolphthalein) mit 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,52 g 90%ig.  $\text{NaOH}$  2—3 Stunden unter Rückfluß kochen, bis die Lsg. gelb wird. Auffüllen mit W. auf 250 ccm unter Zusatz von 10 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 50 ccm gegen Methylorange neutralisieren, alsdann mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KOH}$  titrieren (Indicator Phenolphthalein). Blinder Vers. ohne Tablettenauszug. Differenz verbrauchter ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KOH}$   $\times$  316 = Phenolphthalein. (Amer. Journ. Pharm. 86. 307—8. Juli. Cincinnati. O.)

GRIMME.

Jan Smit, *Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mannits*. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 473—90. — C. 1913. II. 2169.)

SCHÖNFELD.

W. Moeller, *Zum Nachweis von Celluloseextrakten*. Nach GANSSER (Collegium 1914. 324; C. 1914. I. 2213) soll Sulfitcelluloseextrakt, wenn er im Leder vorhanden

ist, auch im wss. Auszuge des Leders nachweisbar sein. Nach Vf. gibt es keine Celluloseextrakte (Sulfit- oder Natroncelluloseextrakte), die die PROCTER-HIRSTsche Rk. nicht geben; sie sind damit aber im wss. Auszuge solcher Leder, die mit Celluloseextrakten allein oder im Gemisch mit anderen Gerbstoffen gegerbt worden sind, nicht nachweisbar, sondern nur, wenn die Celluloseextrakte als künstliche Beschwerungsmittel für das fertige Leder verwendet worden sind. In solchem Falle ist der Celluloseextrakt in das Leder nur eingelagert, also auch der mit Anilin und HCl reagierende Stoff, der beim Gerben von der Hautblöße fest gebunden wird, noch mit W. leicht auswaschbar. Den von GANSSER (l. c.) erwähnten Fall, daß auch Quebrachoholz die PROCTER-HIRSTsche Rk. gibt, hat Vf. noch nicht bestätigt gefunden; doch können in Extraktfabriken Bedingungen eintreten, die zur B. von mit Anilin und HCl reagierenden Stoffen führen können. Solche Extrakte zeigen die Rk. aber nur in ganz geringem, praktisch zu vernachlässigendem Maße (vgl. nachfolg. Ref.). (Collegium 1914. 382—84. 6/6. [28/5.] Hamburg.) RÜHLE.

**Hodes**, *Zum Nachweis des Sulfitcelluloseextraktes*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die PROCTER-HIRSTsche Rk. scheint kein Nachweis der Sulfitcellulose zu sein; es liegt die Möglichkeit vor, daß in manchen Fällen der Nd. lediglich eine Ausfällung von Gerbstoff durch HCl darstellt. Außerdem verweist Vf., wie früher auch BECKER, darauf, daß sich aus kernfaulem Holze Extrakte erzielen lassen, die die Rk. mit Anilin geben. Vf. würde danach, wenn die Rk. eintritt, kein Leder als celluloseextraktbaltig bezeichnen. (Collegium 1914. 384. 6/6. [30/5.] Frankfurt a. M. Inst. Prof. Dr. BECKER.) RÜHLE.

**Jacob Rosenbloom**, *Die Nichtbeeinträchtigung gewisser Morphinproben durch Ptomaine*. II. Mitteilung. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 16. 327; C. 1914. I. 902.) Extrakte von Organen einer 13 Monate alten menschlichen Leiche wurden mit Morphin versetzt und die Gemische den üblichen Proben auf Ggw. von Morphin unterworfen. Stets fiel die Rk. positiv aus; ein störender Einfluß der Leichenptomaine wurde nicht beobachtet. Auch gaben die Ptomaine keine Rkk., welche mit denen des Coniins, Nicotins, Atropins, Strychnins, Digitalins, Veratrins, Colchicins oder Delphinins hätten verwechselt werden können. (Journ. of Biol. Chem. 18. 131—32. Juni. Pittsburgh, Pennsylvania.) HENLE.

**J. B. Williams**, *Die Bestimmung von Morphin in Pillen, Tabletten etc.* Vf. verwendet zur Ausschüttlung des Morphins statt der üblichen Mischung von Phenyläthylalkohol und Bzl. eine Mischung von 1 A. + 2 Chlf. Er arbeitet wie folgt: Eine Anzahl Pillen oder Tabletten, entsprechend 0,1—0,2 g Morphin, werden in 5 ccm angesäuertem W. gel., überspülen in einen Schütteltrichter, zugeben von 2—3 ccm 10%ig. NH<sub>3</sub> u. dreimal ausschütteln mit je 15—25 ccm obiger A.-Chlf.-Mischung, schließlich noch dreimal mit je 10 ccm Chlf. Chloroformlösung zur Trockene verdampfen, Rückstand mit 5 ccm A. durchfeuchten und abermals abdampfen. Sodann lösen in überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. zurücktitrieren mit  $\frac{1}{50}$ -n. KOH, Indicator Cochenille. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,0301 g Morphin, resp. 0,0376 g Morphinsulfat. (Amer. Journ. Pharm. 86. 308—12. Juli. Washington.) GRIMME.

**Erw. Richter**, *Über Berberin und seine Bestimmung*. Zum qualitativen Nachweis des Berberins lassen sich folgende Rkk. verwenden. KJ gibt einen gelben, swl. Nd., Kaliumwismutjodid eine braunrote, Pikrinsäure und HgCl<sub>2</sub> eine gelbe Fällung, Chlorwasser eine rote Färbung. Die h. Lsg. eines Berberinsalzes scheidet auf Zusatz von Aceton und Natronlauge beim Erkalten blaßgelbe bis braungelbe Nadeln von Acetonberberin aus. Mischt man einige Tropfen der Berberinsalzlsgg.

mit 10 ccm rauchender HCl und 1—2 Tropfen einer 3%ig.  $H_2O_2$ -Lsg., so entsteht beim Umschütteln eine violettrote bis rötlichviolette Färbung, die noch in einer Verdünnung von 1:1000 deutlich erkennbar ist. Schnitte von berberinhaltigen Drogen zeigen in 1%ig.  $HNO_3$  u. Mk. die B. von büschelförmig angeordneten Kristallen des Berberinnitrats. — Berberinchlorhydrat,  $C_{20}H_{17}O_4N \cdot HCl$ , kristallisiert mit 3 Mol. W. — Zur quantitativen Best. eignet sich am besten die gravimetrische Best. mittels Pikrolonsäure. Berberin wird in äth. Lsg. durch Pikrolonsäure quantitativ gefällt und die entstehenden Pikrolonate zeigen eine gleichmäßige Zus. Das Berberinpicrolonat,  $C_{90}H_{15}O_4N \cdot C_{10}H_8(NO_2)_2ON_2$ , ist ein gelbes, in W. u. Ä. unl., in A. swl. Pulver, welches beim Erhitzen (ohne einen scharfen F. zu zeigen) unter Zers. und Rotfärbung schm., dann verpufft und verbrennt.

Zur Best. des Berberins in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* erschöpft man 2,5 g derselben im Soxhletapp. mit A., befreit den Auszug vom A., löst den Rückstand in 15 g W., versetzt die Lsg. mit 10 ccm 15%ig. Natronlauge u. 60 g Ä., schüttelt  $\frac{1}{4}$  Stde. und setzt 1 g Traganth hinzu. Nach erfolgter Klärung der Fl. versetzt man 24 g der klaren, äth. Fl. (= 1 g Droge) mit 5 ccm einer äth., ca.  $\frac{1}{10}$ -n. Pikrolonsäurelsg., saugt den Nd. auf einem Goochtiiegel ab, wäscht mit 5 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Ä. und 2 Teilen A. nach, trocknet und wägt. Die erhaltene Zahl gibt, mit 56,1 multipliziert, den Prozentgehalt der Droge an Berberin an. — Eine titrimetrische Best. durch Rücktitrierung der nicht verbrauchten Pikrolonsäure mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge in Ggw. von Poirierblau ist möglich, aber weniger zu empfehlen, als die gravimetrische Best. (Arch. der Pharm. 252. 192—205. 27/6. [2/5.] Leipzig. Lab. d. homöopath. Zentralapotheke v. Dr. W. SCHWABE.) DÜSTERB.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Biochemischer Nachweis der durch Emulsin hydrolysierbaren Glucoside in den einheimischen Orchideen*. Durch eine Mitteilung von J. ZELLNER zur Chemie heterotropher Phanerogamen (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 122. II. 6. Dez. 1913) veranlaßt, berichten Vf. über die bisherigen Ergebnisse des biochemischen Glucosidnachweises bei 18 einheimischen Orchisarten der Gattungen *Aceras*, *Loroglossum*, *Orchis*, *Ophrys*, *Gymnadenia*, *Platanthera*, *Limodorum*, *Cephalanthera*, *Epipactis*, *Neottia*. Von den 18 Orchideen lieferten diejenigen der Gattungen *Aceras*, *Loroglossum*, *Orchis*, *Ophrys* und *Platanthera* rechtsdrehende, die übrigen linksdrehende Auszüge. Alle untersuchten Orchideen enthielten einen durch Invertin hydrolysierbaren Zucker, der in den meisten Fällen Rohrzucker sein dürfte. Nur *Neottia Nidus avis* scheint einen anderen Zucker zu enthalten; hier beträgt die Reduktionszahl 122, während Rohrzucker eine solche von 603 verlangt. Alle untersuchten Orchideen enthielten ferner ein oder mehrere durch Emulsin spaltbare Glucoside. Die beobachteten enzymolytischen Reduktionszahlen schwankten zwischen 284 (*Aceras Anthropophora*) und 687 (*Orchis Morio*). Die große Mehrzahl der Orchideen lieferte jedoch Werte zwischen 400 und 500, was darauf schließen läßt, daß sich in diesen Arten ein und dasselbe Glucosid befindet. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 14—18. 1/7. 66—72. 16/7.) DÜSTERBEHN.

W. Moeller, *Kritik der Methode von van Gijn und van der Waerden zum Nachweise von Mangrove in Quebrachoextrakten*. (Vortrag auf der Versammlung der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C. in Frankfurt a. M. am 21/6. 1914.) Dieses Verf. (Collegium 1913. 639; C. 1914. I. 704) scheint dem Vf. höchst unsicher zu sein. Bei der Extraktfabrikation gehen Pentosane und Methylpentosane bereits völlig in Furfurol und Methylfurfurol über, wobei ersteres infolge seines niedrigeren Kp. ganz verloren geht; letzteres kann aber auch auf vielerlei Wegen, besonders durch chemische Behandlung zerstört werden, so daß sich danach selbst Zusätze von 50% Mangrove zu Quebrachoextrakt dem Nachweise entziehen können. Andererseits

wird auch von anderen Gerbstoffen Methylfurfurol bei der Extrakterst. gebildet. Malletrinden z. B. enthalten nach DEKKER 2 und mehr % Methylpentosen. Die Mangroverinden sind auch zurzeit sehr verschieden u. besitzen oft chemisch-gerbtechnisch ganz voneinander abweichende Eigenschaften. (Collegium 1914. 485—87. 4/7. Hamburg.)  
RUHLE.

M. François und E. Boismenu, *Laboratoriumsnotizen. — Prüfung der Methoden zur Untersuchung der Glycerophosphate und der Granules.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 448; C. 1913. II. 171.) Die von den Vf. zur Prüfung der Glycerophosphate vorgeschlagenen Methoden, welche den vom Codex vorgeschriebenen sehr nahe kommen, geben sowohl bei den reinen, als auch bei den technischen Salzen genaue Resultate. In den Fällen, wo diese Methoden bei der Best. des Glührückstandes, des P und des Metalles genaue Werte ergeben, bedarf es dennoch der Titration nach ASTRUC, um entscheiden zu können, ob reines Monoestersalz oder ein Gemisch desselben mit Diestersalz vorliegt. Die Prüfung der Granules nach der Vorschrift des Codex ist unzureichend. Hier ist das Verf. von Astruc wegen der Ggw. des Zuckers nicht anwendbar; infolge dessen muß der Gehalt an Calciumglycerophosphat aus dem gefundenen Phosphorsäuregehalt berechnet werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 5—14. 1/7. 51—57. 16/7.)  
DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

E. B. Forbes, *Die Wirkung des Ensilageprozesses auf die Löslichkeit und die Aufschließung von Phosphaten.* Vf. macht auf verschiedene Unwahrscheinlichkeiten der Arbeiten MOOERS (vgl. S. 360) aufmerksam. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 605. Juli. [17/6.] Wooster. Landwirtsch. Versuchsstation f. Ohio. Abt. f. tierische Ernährung.)  
GRIMME.

G. Meyerheim, *Die gehärteten Öle.* Bemerkung zu dem letzten Bericht (vgl. Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 293; C. 1914. I. 196). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 57—58. 1/7.)  
BLOCH.

J. Pavliček, *Zur Frage der Bleichung von Cocosöl* (vgl. S. 175). Es wurde das Bleichen von Cocosöl mit Kaliumbichromat u. mit Perborat analytisch verfolgt. Durch das Bichromat wurde der Chemismus des Öles beeinflusst; auch der Geruch des Öles war verändert und erinnerte an älteren Talg. Dagegen erzielte der Vf. mit Perborat sehr gute Erfolge. Der Chemismus des Öles wurde nicht verändert, nur die SZ. erlitt eine Verminderung. (Seifensieder-Ztg. 41. 700—1. 17/6.)  
SCHÖNFELD.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe.* Übersicht über die neuesten Farbstoffmarken mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [5] 4. II. 409—20. Juli.)  
BLOCH.

W. Kind, *Katalytische Zersetzungen in Bleichflotten.* Es wurde der Einfluß von Leitungs-, Kondenswasser und von dest. W. auf die Haltbarkeit von medizinischem und technischem  $H_2O_2$ , und von Natriumperborat und die durch Metalle, Na-Pyrophosphat, NaOH etc. hervorgerufenen katalytischen Zers., bzw. konservierenden Wrkgg. untersucht. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. (Seifensieder-Ztg. 41. 670—71. 10/6.)  
SCHÖNFELD.

Erich Lehmann, *Photographie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 10. 1—12. 1/7.)  
BLOCH.

Hans Wolff, *Beiträge zur Untersuchung von gebleichtem Schellack. II.* (I. siehe Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 4; C. 1914. I. 579.) In Übereinstimmung mit anderen Autoren fand der Vf., daß *gebleichter Schellack* chlorhaltig ist. Der Nachweis von organisch gebundenem Cl kann dazu benutzt werden, die Ggw. von gebleichtem Schellack in Harzmischungen festzustellen. Die *Cl-Best.* wird folgendermaßen ausgeführt: In einem Kolben werden 2–4 g Schellack mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  versetzt, 50 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,4) und 10 ccm rauchende  $\text{HNO}_3$  zugesetzt und erwärmt (unter dem Kp. der  $\text{HNO}_3$ ) bis zum Zusammenballen des  $\text{AgCl}$ . Darauf wird verd. und mit  $\text{KCNS}$  zurücktitriert. — Manche Schellacke entwickelten bei Ggw. von W. nachweisbare Mengen  $\text{HCl}$ . Durch Auslaugen mit W. kann die S. nicht immer entfernt werden. Offenbar wird S. in merklicher Menge von dem Harz adsorbiert. Zur Feststellung der freien Mineralsäure dient folgendes Verf.: 1–2 g Schellack werden in 30–50 ccm A. gel. und mit 300–400 ccm W. verd.; zu dieser Lsg. gibt man einige Tropfen Aminoazobenzol; bei Rötung wird mit  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{20}$ -n.  $\text{NaOH}$  auf Gelb titriert, sodann Phenolphthalein zugegeben u. auf Rot titriert. Die SZ. in wss. Lsg. („wasserlösliche Säure“) übersteigt bei brauchbaren Proben nicht die Zahl 30; bei den untersuchten Proben lag die SZ. zwischen 30–40 und betrug etwa  $\frac{1}{2}$ – $\frac{2}{3}$  der SZ. in A. Bei Beurteilung der Reinheit von gebleichtem Schellack braucht man sich nicht allzu ängstlich an Literaturangaben zu halten, da die Amplituden der Kennzahlen bei diesem Prod. sehr groß sind. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 159–61. Juli. Friedrichstädt. Chem. Lab. Berlin.)

SCHÖNFELD.

## Patente.

Kl. 12g. Nr. 277222 vom 15/5. 1912. [30/7. 1914].

Emil William Andersen, Glostrup, Dänemark, *Reaktionsgefäß für nach einem Kontaktverfahren verlaufende Reaktionen.* Es sind aus einem die betreffenden Kontakteigenschaften besitzenden Porenmetall geeignete Teile (Wandung, Rührer Verteilungsfläche, Trennwand usw.) des Gefäßes hergestellt. Es werden, bei der Ammoniaksynthese z. B. in der Hauptsache Eisen, bei der Reduktion der ungesättigten Fettsäuren oder deren Glyceride, z. B. Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, die Platinmetalle, die Erdmetalle verwendet.

Kl. 12i. Nr. 276984 vom 3/5. 1913. [20/7. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Reduktion schwefeliger Säure oder ihrer Salze mittels Zinks*, gekennzeichnet durch die Verwendung von elektrolytisch gewonnenen, schwammförmigem, metallischem Zink. Es wurde ferner gefunden, daß man, von fertig gebildetem Alkalibisulfitformaldehyd oder Hydrosulfitformaldehyd ausgehend, ohne irgendwelche Zusätze leicht und in vorzüglicher Ausbeute zu *Formaldehydsulfoxylaten* gelangt, wenn man schwammförmiges, elektrolytisch gewonnenes Zink als Reduktionsmittel benutzt. Die Ausbeute beträgt hierbei 85–90%.

Kl. 12i. Nr. 277092 vom 12/3. 1913. [27/7. 1914].

Carl Uebel, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Nitraten und Schwefelsäure.* Es wird die ganze, zur Zers. des Nitrats erforderliche Menge Schwefelsäure zunächst nur mit einem Teil der Nitratcharge in die Retorte eingeführt und auf eine Temp. erhitzt, bei der zwar die ganze Menge des eingeführten Nitrats umgesetzt wird, jedoch nur hochprozentige Salpetersäure über-

destilliert (Phase 1), worauf die Einführung des Restes der Nitratcharge erfolgt und durch gesteigerte Erhitzung die vollständige Umsetzung des Nitrats bewirkt wird (Phase 2).

**Kl. 12i. Nr. 277324** vom 6/7. 1911. [30/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268815; C. 1914. I. 505.)

**Albert Tarand** und **Paul Truchot**, Paris, *Verfahren zur Verringerung der Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern*. Es werden die aus den Gay-Lussactürmen austretenden Gase, statt durch Erdalkali, durch Waschen mit W. von der mitgerissenen Schwefelsäure befreit.

**Kl. 12k. Nr. 276986** vom 20/6. 1912. [20/7. 1914].

**Kunheim & Co.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen mit Hilfe von Cernitrid als Katalysator* unter Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß Cernitrid, welches durch Einwirken von Stickstoff auf grobe Cermetalstücke hergestellt ist, oder ebenso vorbehandelte Gemische, welche mindestens 20% Cernitrid enthalten, benutzt werden. Mit Cernitrid, welches in der angegebenen Weise hergestellt ist, werden bei etwa 100 Atm. Druck und großen Gasgeschwindigkeiten, z. B. 60 l pro Stunde, für einen Kontaktraum von nur 4 cem Inhalt Ammoniakkonzentrationen von  $1\frac{1}{2}$  bis zu 2 Volumprozenten erreicht. Bei geringeren Gasgeschwindigkeiten lassen sich schon mit Drucken von nur 35—40 Atm. bei einer Temp. von etwa 550° im strömenden Stickstoffwasserstoffgemisch Ammoniakkonzentrationen von  $1\frac{1}{2}$ —2 Volumprozenten, bei Drucken von 80—90 Atm. auf die Dauer Ammoniakausbeuten von etwa 3 Volumprozenten erzielen.

**Kl. 12k. Nr. 277054** vom 19/7. 1910. [20/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275343; C. 1914. II. 276.)

**Faustin Hlavati**, Wien, *Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Benutzung von Katalysatoren*. Es hat sich gezeigt, daß es von Vorteil ist, das Gasgemisch vor dem Überleiten über die Kontaktkörper durch elektrische Funken zu ionisieren. Ferner wurde gefunden, daß die Wirksamkeit der Katalysatoren erhöht wird, wenn man die Temp. in der Weise wechselt, daß einmal die günstigste Temp. für die Aufnahme des Wasserstoffs durch das zur Platingruppe gehörige Metall, das andere Mal die günstigste Temp. für die Bindung des Stickstoffs an Titan u. endlich drittens eine Temp. angewendet wird, bei der die Gase aus den Metallen in aktivem Zustande wieder ausgetrieben werden. Die Temperatur darf 500° niemals übersteigen. Endlich kann der Vorgang dadurch beschleunigt werden, daß man den Druck abwechselnd erhöht oder erniedrigt, je nachdem, ob die Gase absorbiert oder ausgetrieben werden sollen.

**Kl. 12i. Nr. 277109** vom 5/10. 1913. [24/7. 1914].

**Carl Klingbiel**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung der Kali- und Natronsalze aus Algenasche*. Durch Zugabe von Phosphorsäure im Überschuß zur gesättigten Aschenlauge wird die Trennung der Kali- und Natronsalze sowie die Gewinnung des Jods vereinfacht. Durch überschüssige Phosphorsäure werden Carbonate, Sulfide, Sulfit und Thiosulfate zerstört. Nach Beendigung der Phosphorsäurewirkung wird der Überschuß der Säure durch Zugabe eines geeigneten Alkalis gebunden und Methylorangeutralität der Lauge herbeigeführt. Man dampft die gegen Methylorange neutrale Lauge ein, läßt in der Kälte die Kalisalze kristallisieren u. trennt in der Hitze die Natronsalze ab. Man kann diese Trennung weiter treiben als bisher und gelangt zu einem sehr jodreichen Laugenrest von kleinerem Volumen.



Kl. 12o. Nr. 277110 vom 8/11. 1913. [24/7. 1914].

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Gewinnung von Acenaphthen aus Steinkohlenteerölen*, darin bestehend, daß man die aus den Nachläufen der Acenaphthenfraktion sich abscheidenden, neben Acenaphthen noch andere feste Bestandteile (im wesentlichen Methyl- und Dimethylnaphthaline) enthaltenden Krystalle einer erneuten Destillation unter Zusatz beliebiger Mengen der zwischen Naphthalin und Acenaphthen übergehenden flüssigen Bestandteile des Steinkohlenteers (Biphenylenoxyd und Fluoren) unterwirft.

Kl. 12o. Nr. 277187 vom 22/2. 1913. [30/7. 1914].

Konsortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Essigsäureäthylester aus Acetaldehyd*. Es wurde gefunden, daß man mit niedrigen Katalysatormengen (3—4%) eine fast quantitative Ausbeute an Essigsäure erzielen und außerdem die sehr lange Arbeitsdauer ganz bedeutend abkürzen kann, wenn man als Kondensationsmittel nicht das gewöhnliche Aluminiumalkoholat, sondern ein Reaktionsprod. desselben mit W., bezw. wasserenthaltenden Metallsalzen zur Anwendung bringt. Diese Prodd. können dadurch gewonnen werden, daß man zu einem in bekannter Weise erzeugten Aluminiumalkoholat bestimmte Mengen W. direkt in geeigneter Weise zufügt. Man kann auch so verfahren, daß man das W. in Form eines krystallwasserhaltigen, die Wirkung des Aluminiumalkoholates nicht zerstörenden Salzes zur Anwendung bringt, oder daß man das Alkoholat mit einem Hydroxyd, z. B. Aluminiumhydroxyd, unter Luftabschluß verschmilzt. Es scheinen hierbei die Reaktionsprodd. des Alkoholates mit W. an reaktivsten zu sein, deren Zus. zwischen einem Alkoholat mit drei (= 16,6% Al) und einem Alkoholat mit einer Oxäthylgruppe (= 25,4% Al) liegt.

Kl. 12o. Nr. 277188 vom 13/6. 1913. [30/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 277187; s. vorst. Ref.)

Konsortium für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Essigsäureäthylester aus Acetaldehyd*. Das Reaktionsprod. von Aluminiumalkoholat mit W., bezw. wasserabgebenden Substanzen, vorzugsweise Aluminiumhydroxyd, hat die Eigenschaft, in organischen Lösungsmitteln, wie Essigester, A. usw., ll. zu sein, und es hat sich ergeben, daß der Katalysator in Form solcher Lsgg. mit besonderem Vorteil verwandt werden kann. Vorzugsweise wendet man Essigester als Lösungsmittel an, in welchem Falle es nicht notwendig ist, das Lösungsmittel vom Reaktionsprod. zu trennen. Man kann diese Katalysatorlsgg. entweder zum Aldehyd zugeben, oder umgekehrt den Aldehyd allmählich in die Lsg. hineinfließen lassen.

Kl. 12o. Nr. 277325 vom 29/8. 1913. [30/7. 1914].

Oberschlesische Akt.-Ges. für Fabrikation von Lignose, Schießwollfabrik für Armee und Marine, Kruppamühle, O.-S., *Verfahren zur Herstellung von reinem Trinitrotoluol aus rohem Trinitrotoluol*, dadurch gekennzeichnet, daß dieses aus o-Nitrotoluol umkrystallisiert wird. Die als Nebenprodd. beigemischten niedrigeren Nitrierungsstufen gehen beim Umkrystallisieren nicht verloren, sondern bleiben im Lösungsmittel u. werden, da dieses ja als Ausgangsmaterial für die Trinitrotoluolfabrikation benutzt wird, von neuem der Nitrierung unterworfen.

Kl. 12p. Nr. 277149 vom 23/5. 1913. [25/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 272516; C. 1914. I. 1470.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von auch nach dem Eindampfen in Wasser löslichen Aluminiumacetatverbindungen*. An Stelle

von festem Hexamethylentetramin wird eine wss. Lsg. von Formaldehyd u. Ammoniak als Zusatz zu wss. Aluminiumacetatlg. verwendet.

**Kl. 12q. Nr. 277393** vom 12/12. 1912. [5/8. 1914].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung einer 2-Aminoanthrachinonsulfosäure*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß das saure Sulfat des 2-Aminoanthrachinons durch den Backprozeß, welcher vorteilhaft im Vakuum ausgeführt wird, mit vorzüglicher Ausbeute in eine 2-Aminoanthrachinonsulfosäure übergeführt werden kann. Das 2-Aminoanthrachinonbisulfat bildet sich beim Eintrocknen des mit etwas mehr als der theoretischen Menge verd. Schwefelsäure vermischten 2-Aminoanthrachinons. Es stellt ein grauweißes Pulver dar, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Die gewonnene S. ist identisch mit der durch Sulfurierung des 2-Aminoanthrachinons mit Oleum mit oder ohne Zusatz von Borsäure erhaltenen 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure.

**Kl. 22a. Nr. 277059** vom 12/6. 1913. [20/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263382; frühere Zus.-Patt. 265195, 265196 u. 270401; C. 1914. I. 830.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man Halogenchinonarylide an Stelle von Schwefel und Schwefelalkalien mit Thioschwefelsäure, bezw. deren Salzen, zweckmäßig unter Anwendung von Druck und Verdünnungsmitteln, behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung des Kondensationsprod. von Chloranil mit Anilin, sowie von 2,5-Dichlor-3,6-dianilindochinon.

**Kl. 22e. Nr. 277197** vom 20/11. 1912. [30/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241997; früheres Zus.-Pat. 269123; C. 1914. I. 510.)

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen nach Patent 269123*, dadurch gekennzeichnet, daß man die 2-Substitutionsprodd. des 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthens (einschließlich der Kernsubstitutionsprodd., Homologen und Analogen) mit Phenoxy-naphthocarbazolen, denen der  $\beta$ -Naphthylaminrest zugrunde liegt, deren Homologen oder Analogen kondensiert und die erhaltenen Prodd. gegebenenfalls nachhalogeniert. Der Farbstoff aus 2,1-Pheno-5-oxynaphthocarbazol, Natriumacetat, Eg. und 2-Dibrom-3-ketodihydro-(1)-thionaphthen bildet eine gelbe Küpe aus der Baumwolle in violettroten Nuancen gefärbt wird.

**Kl. 23b. Nr. 277288** vom 15/11. 1912. [30/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216459; C. 1910. I. 70.)

**Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von rohem oder vorbehandeltem Erdöl und seinen Destillaten, insbesondere zur Ausscheidung der aromatischen ungesättigten, schweren Kohlenwasserstoffe*. Das Verf. des Hauptpat. wird auf den durch Dest. der Braunkohle erhaltenen Teer oder seine Destillate angewendet. In der Patentschrift ist die Verarbeitung von Gasöl und von Solaröl erläutert.

**Kl. 26a. Nr. 277115** vom 13/2. 1913. [25/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257715; C. 1913. I. 1245.)

**Baoul Pierre Pictet**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung eines Gases von hohem Heizwert*. Rohpetroleum, Handelspetroleum, Teeröl oder dergleichen KW-stoffe werden in Röhren auf eine solche Temperatur (z. B. von 900—1200°) erhitzt und die zur Zerlegung erforderliche derartige Wärmemenge zugeführt, daß

sich nicht sämtlicher Wasserstoff als solcher abspaltet, sondern im gewünschten Maß als Methan in dem Endprod. auftritt.

**Kl. 30h. Nr. 277061** vom 12/12. 1912. [22/7. 1914].

István Bugarszky, Lajos Török, Budapest, und Kereszty, Wolf és Tsa Vegyészeti Gyár B. T., Ujpest, *Verfahren zur Darstellung eines hellen, geruchsschwachen und reizlosen Produkts aus Oleum cadinum*, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Öl der fraktionierten Dest. im Vakuum zwecks Gewinnung des zwischen 220 und 300° sd. Anteils unterworfen wird.

**Kl. 30h. Nr. 277339** vom 22/11. 1912. [5/8. 1914].

Ferdinand Schalenkamp, Krombach, Kr. Siegen, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff aus Sauerstoff abspaltenden Körpern zwecks Herstellung von Sauerstoffbädern und pharmazeutischen Präparaten*. Es wird die als Placenta amygdalarum, Farina amygdalarum oder Furfur amygdalarum bekannte Handelsware entweder allein oder in Verb. mit kolloidales Mangandioxyd ergebenden Mischungen eines anorganischen Mangansalzes und einer organischen S. oder eines sauren Salzes als Katalysator verwendet.

**Kl. 40b. Nr. 277121** vom 28/5. 1913. [23/7. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265924; C. 1913. II. 1637.)

Wilhelmine de l'Or, Berlin, *Harte Aluminiumlegierung*. Der Zusatz von Blei kann bis auf die Hälfte verringert werden. Ferner wird durch einen Zusatz von Zinn der Übergang des Bleies in die Legierung erleichtert.

**Kl. 40b. Nr. 277242** vom 4/3. 1913. [5/8. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit des Nickels*. Es ist möglich, durch Zusatz von Tantal, insbesondere durch verhältnismäßig geringen Zusatz von Tantal, die Eigenschaften des Nickelmetalles in so erheblichem Maße zu beeinflussen, daß dadurch ein neues, eigenartiges Prod. entsteht. Eine Legierung des Nickels mit 5—10% Tantal zeigt schon hervorragende Eigenschaften, vor allem hinsichtlich der Säurebeständigkeit und der Duktilität. Eine Legierung mit 30% Tantal kann in Königswasser und anderen SS. beliebig lange gekocht werden, ohne irgend welche Veränderungen zu erleiden. Dabei ist diese Legierung sehr zähe, läßt sich leicht walzen, hämmern, ziehen und hat eine Bruchfestigkeit, die der des allerbesten Stahls gleichsteht oder sie noch wesentlich übertrifft.

**Kl. 40c. Nr. 277157** vom 12/9. 1912. [5/8. 1914].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 4/11. 1911 ist anerkannt.)

Georges Michaud und Eugène Delasson, Montreuil s. Bois, Seine, Frankr., *Verfahren zur Gewinnung von Zinn auf elektrolytischem Wege aus zinnhaltigem oder zinntragendem Gute (z. B. Weißblech)*. Das Verf. besteht darin, daß 1. Anoden aus dem zu verarbeitenden Gute und Kathoden aus dünnen Kupferstreifen verwendet werden, deren wirksame Fläche ungefähr 2% der wirksamen Fläche der Anoden beträgt; 2. ein Elektrolyt benutzt wird, der aus einer Lsg. von Zinnchlorür in wenig W. hergestellt ist, welche man mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Lsg. des bei Ggw. von W. sich etwa bildenden Hydratniederschlages, dann mit einer Mischung von 1% Chlormagnesium und 1% Borsäure und schließlich mit so viel W. versetzt, daß der Elektrolyt ein spezifisches Gewicht entsprechend 20° Bé. aufweist; 3. der Elektrolyt in ständigem Umlaufe über Zinnabfälle geführt und dadurch mit Zinn gesättigt erhalten wird.

## Bibliographie.

- Alessandri, P. E.**, Analisi Chimica quantitativa ponderale e volumetrica generale e applicata a Prodotti industriali e commerciali. 2. edizione rifatta del manuale „Analisi volumetrica“. Milano 1914. XII. 20 e 662 pg. c. 65 tavole. Mark 5,50.
- Bernthsen, A.**, Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie. 12. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit A. Darapsky. Braunschweig 1914. 8. XX und 672 SS. Mark 12.
- Bernoulli, J.**, Die erste Integralrechnung. Auswahl aus den mathematischen Vorlesungen über die Methode der Integrale und anderes (1691—92). Aus dem Lateinischen übersetzt u. herausgegeben von G. Kowalewski. Leipzig 1914. 8. 187 SS. m. 119 Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Biringuccio, V.**, De la Pirotechnia. Edizione critica condotta sulla 1. edizione, corredata di note, appendici e indici. Volume I. Bari 1914. XII. 85 e 198 pg. c. figure. Mark 3.
- Desh, C. H.**, Intermediate Compounds. London 1914. 8. 122 pg. with 17 figures. cloth. Mark 3,20.
- Emmerling, O.**, Praktikum der chemischen, biologischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung. Berlin 1914. gr. 8. VII u. 200 SS. m. 171 Figuren. Leinenband. Mark 7,20.
- Girsewald, C. v.**, Anorganische Peroxyde und Persalze. Braunschweig 1914. 8. III u. 98 SS. Mark 2,40.
- Gockel, A.**, Die Radioaktivität von Boden und Quellen. Braunschweig 1914. 8. V u. 108 SS. m. 10 Figuren. Mark 3.
- Hägglund, E.**, Hefe und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff u. Hydroxylionen. Stuttgart 1914. (Aus der HERZschen Sammlung Chemischer und Chem.-technischer Vorträge.) gr. 8. 46 SS. m. 4 Figuren. Mark 1,50.
- Hale, H. J.**, Synthetic Use of Metals in Organic Chemistry. London 1914. 8. 482 pg. cloth. Mark 4,80.
- Hofmeister, F.**, Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. 5., vervollständigte Auflage. Braunschweig 1914. 8. VIII u. 156 SS. Mark 4.
- Wiley, H. W.**, Principles and Practice of Agricultural Analysis. 2. edition, enlarged. Volume III: Agricultural products. New York 1914. roy. 8. cloth. Mark 27,50.  
The complete work, 3 volumes, 1908—14. cloth. Mark 66,50.
- Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie.** Generalregister für die Jahrgänge 1903—12., bearbeitet von W. Jacobi. Berlin 1914. kl. 4. 600 SS. Mark 6.
- Zeitschrift, Internationale, für physikalisch-chemische Biologie.** Herausgegeben unter Mitarbeit von H. J. HAMBURGER, V. HENRI u. J. LOEB von J. Traube. Leipzig 1914. gr. 8. m. Figuren. — Band I (6 Hefte). Mark 15.  
Heft 1 und 2 (157 SS. m. 4 Fig.) enthält: HAMBURGER, H. J., Zur Geschichte und Entwicklung der physikalisch-chemischen Forschung in der Biologie. — TRAUBE, J., und ONODERA, N., Über den Kolloidalzustand von Alkaloiden. — KISCH, B., Untersuchungen über Hämolyse I. — KOLTZOFF, N. K., Wirkung von H-Ionen auf die Phagozytose von Carchesium Lachmani. — CZAPEK, F., Weitere Beiträge zur Physiologie der Stoffaufnahme in die lebende Pflanzenzelle usw.