

Chemisches Zentralblatt.

1915 Band I.

Nr. 14.

7. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Gay, *Über das Ausdehnungsprodukt.* (Vgl. folg. Ref.) Läßt man ein Hydrat A, nH_2O einen reversiblen, isothermen Kreislauf durchmachen, bei dem osmotisch dem Hydrat ein Mol. a und n Mol. H_2O (im Idealzustand vollkommener Gase) bei den Tensionen [„Ausdehnungsbestreben“ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 711; C. 1913. II. 2023)] Π_1' , bezw. Π_1 entzogen und dann bei den Tensionen Π_2' und Π_2 wieder zugeführt werden, so erhält man die Beziehung:

$$RT \left(n \log \frac{\Pi_1}{\Pi_2} + \log \frac{\Pi_1'}{\Pi_2'} \right) = 0,$$

aus der sich ergibt: $\Pi n \Pi' = Z_n$. Z_n ist bei bestimmter Temp. und bestimmtem Druck eine Konstante u. wird vom Vf. als „Ausdehnungsprod.“ (produit d'expansibilité) bezeichnet. Diese Beziehung gilt auch dann annähernd, wenn die Zus. des Hydrats nicht, wie oben angenommen wurde, streng unveränderlich ist. Es ist ferner

$$RT d \log Z_n = V_n dP + \frac{E Q_n}{T} dT \quad (V_n = \text{Molekularvol. eines Hydrats von der}$$

Zus. A, nH_2O , Q_n = seine Bildungswärme, bezogen auf Komponenten im Zustand vollkommener Gase, dP und dT = Änderungen des Druckes und der Temp.). — Kennt man die Ausdehnungsprodd. der verschiedenen Hydrate eines Körpers, so kann man das Ausdehnungsbestreben und infolgedessen auch die Dampfension berechnen, die den Gleichgewichten von je 2 dieser Verbb. entsprechen. Bedeuten $[\Pi]_l^n$, $[\Pi]_m^n$ und $[\Pi]_{m-l}^m$ jedesmal das Ausdehnungsbestreben, das dem Gleichgewicht von je zwei der Verbb. $[A, nH_2O]$, $[A, mH_2O]$ und $[A, lH_2O]$ entspricht, so ist

$$[\Pi]_l^n = \sqrt[n-l]{[\Pi]_m^n [\Pi]_{m-l}^m}. \quad \text{Von diesen Gleichgewichten ist mindestens eines metastabil. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 64—67. [11/1.*])} \quad \text{BUGGE.}$$

L. Gay, *Über die Löslichkeit von Hydraten.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird u. a. die Bedeutung des Ausdehnungsprod. für übersättigte Lsgg. diskutiert. Theoretische Erörterungen, die sich wegen ihrer mathematischen Form auszugsweiser Wiedergabe entziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 171—73. [1/2.*]) BUGGE.

Emil Hatschek, *Die Gestalt und Orientierung von Gasblasen in Gelen.* Gasblasen, die in Gelen sich bilden, zeigen übereinstimmend eine höchst bemerkenswerte Eigentümlichkeit: sie sind nie auch nur angenähert sphärisch, sondern stets linsenförmig und häufig nahezu ganz flach. Vf. schließt daraus, daß das Gel in den durch die Mittelebenen der Linsen definierten Richtungen dem Gasdruck bedeutend weniger Widerstand bietet, als in den darauf senkrechten, bezw. daß das Gel in den ersteren Richtungen „spaltbar“ ist. Es fragt sich nun, ob diese Spaltbarkeit eine völlig regellose ist oder gesetzmäßige Orientierungen zeigt. Vf. diskutiert aus-

fürhlich das stereometrische Problem und die Methoden der experimentellen Unters. und teilt einige Best. an CO_2 -Blasen, hergestellt durch Essigsäure in Na_2CO_3 -haltiger Gelatine, mit. Bisher ließen sich keine erkennbaren Gesetzmäßigkeiten auffinden. In deformierten Gelen stehen die Blasen senkrecht zur Druckrichtung. (Kolloid-Zeitschrift 15. 226—34. Dez. [9/7.] 1914. London.) GROSCHUFF.

Paul Rohland, *Die Adsorptionsfähigkeit der Talke und Kaoline.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 13. 62; 14. 193; C. 1913. II. 1368; 1914. II. 104.) Vf. betont von neuem, daß bei der Adsorption von Farbstoffen durch Tone und Talk nicht konstitutive Einflüsse, sondern die kolloide Natur der Farbstoffe maßgebend sind. Auch die Theorie von BILTZ (BILTZ und PFENNING, VAN BEMMELEN-Festschrift 108; C. 1911. I. 1102), daß die Dialysierbarkeit der Farbstoffe von der chemischen Molekulargröße abhängt, trifft nicht zu. Ebenso wenig spielt der saure, basische oder substantive Charakter des Farbstoffes eine Rolle. Vf. diskutiert unter diesem Gesichtspunkt die Verss. von v. POSSANNER (Wochenblatt für Papierfabrikation 1914. 3010) über die Adsorption verschiedener Farbstoffe an Talken. Die verschiedenen Talke zeigen graduelle Adsorptionsunterschiede, die in der Zus. u. Struktur der einzelnen Talke begründet sind. Setzt man zu der Talksuspension einen Anilinfarbstoff und von Zeit zu Zeit einen Tropfen HCl unter stetem Umrühren, so findet eine Quellung und Volumvergrößerung statt. — Weiter teilt Vf. einige Verss. über die Adsorption von Safranin und Tiefschwarz an verschiedenen Kaolinen mit, welche zeigen, daß auch die Adsorptionsfähigkeit der Kaoline gegenüber demselben Farbstoff variabel und um so größer ist, eine je größere Kolloidmenge der Kaolin mit W. bildet. Die Adsorptionsfähigkeit ist ein Maßstab für die technische Verwertung der Talke und Kaoline in der Keramik und Papierindustrie. Der Vermutung von LE BLANC, daß eine Beziehung zwischen chemischer Affinität und adsorbierender Kraft besteht, tritt Vf. nicht bei. Zuletzt diskutiert Vf. Adsorptionsverss. von MARC (Silicat-Zeitschrift 1913) mit kristalloiden Stoffen. (Kolloid-Zeitschrift 15. 180—82. Nov. [1/10.] 1914. Stuttgart.) GROSCHUFF.

A. Bontaric, *Über die Polarisation und das Absorptionsvermögen der Atmosphäre.* (Vgl. Le Radium 11. 74; C. 1914. II. 6.) Nach ANGSTRÖM hängt das Absorptionsvermögen der Atmosphäre gleichzeitig von der Diffusion und von der Menge der absorbierenden Gase (hauptsächlich des Wasserdampfes) ab. Die Beobachtungen des Vfs. bestätigen diese Anschauung und zeigen, daß besonders die Diffusion eine wichtige Rolle spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 75—77. [11/1.*]) BUGGE.

Walter P. White, *Gebrauchsweise von Thermoelementen, besonders in der Calorimetrie, und Potentiometer für thermoelektrische Messungen, besonders in der Calorimetrie.* Vf. beschreibt eine Anordnung für Thermoelemente, die für Messung hoher Temp. und andere Arbeiten, bei denen eine mittlere Genauigkeit erforderlich ist, sich durch Schnelligkeit und Bequemlichkeit empfiehlt. Sie ist auch für die erhöhte, in der Calorimetrie erforderliche Genauigkeit brauchbar. Das Thermoelement besteht aus 24 Paaren Kupferkonstantan; $0,0001^\circ$ entsprechen $0,1$ Mikrovolt. Die Genauigkeit der Messung der EMK. auf $0,1$ Mikrovolt erfordert eine Wippe, die zur Elimination der störenden Nebenthermokräfte dient. Vf. beschreibt zwei für seinen Zweck brauchbare Potentiometerschaltungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1856—85. September [20/7.] 1914. Geophysical Laboratory. CARNEGIE Institution of Washington.) BYK.

Walter P. White, *Schutz gegen elektrische Undichtigkeit durch Abschirmung, besonders bei Potentiometern.* Die Isolation muß häufig einen Widerstand von

5000 Megohm und mehr haben, um eine thermoelektrische Anordnung gegen vagabundierende Ströme von Kraft- und Lichtleitungen zu schützen, und bei Widerstandsmessungen sind häufig noch höhere Anforderungen zu stellen. Gegen derartige Isolationsmängel gewährt ein Äquipotentialschirm Schutz, der aus einem System von Metallplatten und Drähten besteht, das sich an jeder Berührungsstelle zwischen das Meßsystem und äußere Körper schiebt. Der Schirm wird nicht geerdet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2011—20. Oktober [20/7.] 1914. Geophysical Laboratory. CARNEGIE Institution of Washington.) BYK.

W. Gaede, *Die Diffusion der Gase durch Quecksilberdampf bei niederen Drucken und die Diffusionsluftpumpe*. Die gegenseitige Durchdringung von Hg-Dampf und Gasen wird bei verminderten Drucken experimentell untersucht und festgestellt, daß die STEPHANSche Diffusionsgleichung die Gleichgewichtszustände gut darstellt. Die Verss. zeigen, daß man mit einer Hg-Luftpumpe in einem Gefäß einen Totaldruck erzeugen kann, welcher um ein Vielfaches niedriger ist als der Totaldruck in der dauernd mit dem Gefäß kommunizierenden Pumpe, wenn die Röhre, welche die Pumpe mit dem Gefäß verbindet, an einer Stelle gekühlt ist. Die bestehende, im Lehrbuch von MÜLLER-POUILLET vertretene Ansicht, man könne mit einer Hg-Luftpumpe keinen niedrigeren Totaldruck erzeugen, als die Spannkraft der Dämpfe in der Pumpe beträgt, wird nicht nur widerlegt, sondern es wird im Gegenteil gezeigt, daß der Diffusionsvorgang so geregelt werden kann, daß auch ohne Wrkg. der Luftpumpe beliebig niedrige Totaldrucke und Partialdrucke erzeugt werden können. Eine Vorrichtung dieser Art wird als Diffusionsluftpumpe bezeichnet. Die einfachste Pumpe dieser Klasse besteht aus einem geschlossenen Tonzylinder, der außen mit luftfreiem Wasserdampf umspült wird. Durch die Wand des Tonzylinders diffundiert von außen nach innen die im Tonzylinder enthaltene Luft. Wird der Wasserdampf im Innern des Tonzylinders bei Zimmertemp. kondensiert, so sinkt der Druck im Tonzylinder allmählich von 740 mm auf 15 mm. Durch Kombination einer Tonmembran mit einer Wasserstrahlpumpe gelingt es, nach dem gleichen Prinzip eine Röntgenröhre so hoch zu evakuieren, daß Röntgenstrahlen auftreten. Wegen der durch die Membran verursachten langsamen Saugwrkg. wird bei der Diffusionsluftpumpe die Tonmembran ersetzt durch einen Stahlzylinder mit einem oder mehreren Spalten, welche so gestellt sind, daß die Spaltweite von gleicher Größenordnung ist wie die freie Weglänge der Moleküle. Des geringen Dampfdruckes wegen ist das W. durch Hg ersetzt. Auf diese Weise gelang es, eine Diffusionsluftpumpe zu konstruieren, welche nicht nur die gleiche, mittlere Sauggeschwindigkeit hat wie die früher vom Vf. konstruierte rotierende Hg-Luftpumpe, sondern sogar vor dieser die Vorzüge hat, außer den Gasen auch alle Dämpfe abzusaugen, ausgenommen den Hg-Dampf, und wenn man die Hg-Dämpfe ausfriert, von allen bisher bekannten Luftpumpen das höchste Vakuum zu geben. (Ann. der Physik [4] 46. 357—92. 12/2. 1915. [17/11. 1914.] Freiburg i. Br. Technisch-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. A. Rosanow, C. W. Bacon und E. H. White, *Eine schnelle Methode zur Messung von Partialdampfdrucken flüssiger Gemische*. Die von ROSANOW, LAMB und BREITHUT (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 349; C. 1909. II. 96) beschriebene Methode ist für die allgemeine Verwendung zu kompliziert. Die Vff. bestimmen nunmehr die Zus. des ersten von dem Gemisch entsandten Dampfes, indem sie eine Reihe von Portionen des in seiner Zus. veränderlichen Destillates analysieren und daraus die Zus. des der beginnenden Destillation entsprechenden Dampfes extrapolieren. In ähnlicher Weise kann man so auch die Zus. des dem Rückstand entsprechenden Dampfes berechnen. Der App. besteht in einem birnenförmigen

Destillationsgefäß, das elektrisch geheizt wird, und aus dem der Dampf zunächst in einen dasselbe umgebenden Glasmantel strömt; dadurch wird Rückflußkondensation vermieden. Das ganze Gefäß schiebt sich in einen Thermostaten, dessen Temperatur etwas über der zur Dest. erforderlichen gehalten wird. Aus dem Glasmantel strömt der Dampf vertikal abseits und wird in einem gekühlten Schlangenrohr kondensiert. Ein System von Hähnen gestattet, die einzelnen Portionen getrennt aufzufangen. Die in den App. eintretende Luft wird sorgfältig durch CaCl_2 getrocknet. Als Analysenmethode für die binären Gemische diente die Best. der Refraktion, wobei der Abweichung vom additiven Verhalten durch eine Korrektur Rechnung getragen wird. Die Substanzen werde sorgfältig gereinigt. Die Methode wird angewandt auf die Gemische: CS_2 - CCl_4 , CHCl_3 -Toluol, Aceton-Toluol, Äthyljodid-Äthylacetat. Für jedes der Substanzpaare wurden die Kpp. der Gemische verschiedener Zus. bestimmt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 36. 1803—25. September. [2/7.] 1914. Worcester. Massachusetts.) BYK.

M. A. Rosanow, C. Bacon und John F. W. Schulze, *Eine Methode zur Bestimmung der Partialdrucke aus den Totaldrucken binärer Gemische und eine Theorie der fraktionierten Destillation.* (Vgl. M. A. ROSANOW, Journ. Franklin Inst. 172. 527; C. 1912. I. 470.) Als Beispiele für seine früher dargelegte mathematische Methode berechnet Vf. die Partialdrucke im Gemisch CCl_4 -Bzl. für verschiedene Zus. bei 50° u. findet sie in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen von ZAWIDZKI. Das gleiche gilt von den Gemischen Äthyljodid-Äthylacetat, sowie Chlf.-Aceton. Für Bzl.-Toluol ist die analytische Methode zur Feststellung der Zus. der Gemische (Best. des Refraktionsindex) nicht genau genug. Hier dienen die Messungen des Totaldruckes auf Grund der Theorie zur Ermittlung der Zus. des Gemisches. Die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zus. der Dämpfe stellt zugleich eine Prüfung der früher von ROSANOW entwickelten Theorie der fraktionierten Dest. vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1993—2004. Oktober. [25/7.] 1914. Worcester. Massachusetts.) BYK.

M. A. Rosanow, John F. W. Schulze und R. A. Dumphy, *Die Partialdrucke ternärer Gemische von Toluol, Kohlenstofftetrachlorid und Äthylbromid.* (Vgl. ROSANOW, BACON und WHITE, S. 724.) Vff. wollen den Einfluß von Zwischenkondensationen bei bestimmten Temp. auf den Gang der Dest. ternärer Gemische untersuchen. Als Vorarbeit ist dazu die Ausarbeitung einer analytischen Methode für ternäre Gemische erforderlich, sowie die Best. ihrer Partialdrucke beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck. Als Substanztripel wurden Toluol, CCl_4 u. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ wegen der Einfachheit ihrer ternären Siedefläche und der Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften gewählt, die die Analyse erleichtert. Als analytische Mittel diente die Best. der D. und der Refraktionsindex. Von jedem siedenden Gemisch wurden 5 getrennte Portionen analysiert, aus deren Zus. man die des erst entsandten Dampfes berechnen kann. Bei den Temp. $83, 91, 99, 107, 115^\circ$ wurden je 4 verschiedene ternäre Gemische und die drei binären von dem betreffenden Kp. bei Atmosphärendruck in der angegebenen Weise bezüglich der Zus. ihres Dampfes untersucht; so hat z. B. der Dampf einer bei 83° siedenden Mischung von $73,42\%$ CCl_4 , $1,88\%$ C_7H_8 , $24,70\%$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ die Zus. $90,8\%$ CCl_4 , $0,8\%$ C_7H_8 , $8,4\%$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2480—95. Dezember. [17/8.] 1914. Mellon Inst. of industrial research, Univ. of Pittsburg.) BYK.

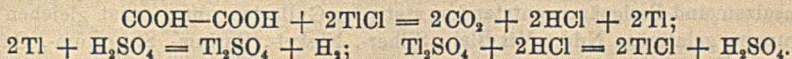
Erwin Schrödinger, *Notiz über den Capillardruck in Gasblasen.* In der Näherungsformel für den Druck, bei dem eine Luftblase aus einer vertikalen Capillare von gegebenem Radius in eine Fl. austritt, wird das zweite Näherungsglied

berechnet, das bisher vielfach falsch angegeben wurde. Einige Konsequenzen der Theorie wurden experimentell bestätigt. (Ann. der Physik [4] 46. 413—18. 12/2. [27/10. 1914]. Wien II. Physikal. Inst. d. Univ.) БУК.

A. Rosinger, *Beiträge zur Kolloidchemie des Asphalts*. (Vgl. Diss. KOLOSZVÁR, 1910.) Vf. beobachtete, daß *sulfurierter Asphalt* auch ohne Belichtung in Lösungsmitteln (Bzl., Chlf.) unl. wurde und ganz das Verhalten eines irreversiblen Kolloids zeigte. Die Sulfurierung liefert nicht immer ein gleiches Prod.; auch der Grad der Vertreibung des Pseudocumols ist auf die Lichtempfindlichkeit und andere Eigenschaften von Einfluß. Aus konz. Lsgg. eingetrocknete dickere Schichten von sulfurierem Asphalt geben an der Luft leichter unl. Massen als aus verd. Lsg. eingetrocknete dünnere Schichten. Auch die Lichtempfindlichkeit einer dickeren Schicht desselben Asphalts ist größer als einer dünneren. Dieses verschiedene Verhalten führt Vf. auf eine verschiedene mikrochemische Struktur der verschiedenen dicken Schichten zurück; von dem Dispersitätsgrade hängt das Adsorptionsvermögen für Sauerstoff und damit die Irreversibilität ab. Durch Sensibilisatoren (Anethol, Eugenol, Safrol, Isosafrol, Eugenolmethyläther, Isoeugenoldimethyläther) in geringer Menge wird die Lichtempfindlichkeit gesteigert; größere Mengen machen auch ohne Belichtung den sulfurierten Asphalt unl. Die Sensibilisatoren wirken, da sie bei syrischem Asphalt, sowie α -, β - u. γ -Harzen ohne Einfluß sind, nur auf die höher sulfurierten Asphaltpartien ein. Apiol, Isoapiol, Asaron wirken nicht als Sensibilisatoren (vermutlich weil sie beim Eintrocknen kristallisieren). Eugenol vermindert die Lichtempfindlichkeit. Die Sensibilisatoren machen auch gegen Wärme empfindlich. (Kolloid-Zeitschrift 15. 177—79. Nov. [11/7.] 1914. Großwardein, Nagyvárad, Ungarn.) ГРОСШУФ.

K. Schrott, *Empfindlichkeitsbestimmung nach metrischen Maßen*. Vf. wertet die zur Erzielung des ersten wahrnehmbaren Eindrucks auf einer photographischen Platte oder einer bestimmten Schwärzung erforderliche Lichtmenge in absol. technischen Einheiten, d. h. in Meter-Sekunden-Normalkerzen aus. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 223—37. Febr. 1915. [12/11. 1914.]) БУК.

Alfred Benrath, *Photochemische Reaktionen von Verbindungen seltener Elemente*. Durch Reduktionsmittel, wie Oxalsäure, Oxysäuren, besonders Wein- u. Citronensäure, u. Alkohole werden die *Thallohalogenide* im Licht zu Metall reduziert. Dabei wird das Chlorid rasch und durchgreifend zers., das Bromid viel langsamer, das Jodid nur äußerst träge. Das Sulfat scheint ganz beständig zu sein. Am kräftigsten wirkt Oxalsäure, am langsamsten A. Die Photokatalyse der Oxalsäure durch Thallochlorid in schwefelsaurer Lsg. vollzieht sich in folgenden 3 Stufen:



Die *Thalliverbb.* werden durch die genannten organischen Substanzen bedeutend leichter reduziert. Zu den lichtempfindlichsten Systemen gehört Thallibromid in w. Oxalsäurelsg. Je nach der angewandten Lichtart entstehen zwei verschiedene Bromide, ein rotes und ein gelbes. Aus Thallichloridlsgg. fällt zunächst Sesquichlorid, Tl_2Cl_3 , aus, das auf diese Weise rein erhalten werden kann. Bei längerer Belichtung geht dieses in TlCl u. Tl über. Eine Lsg. von *Titantetrachlorid* in A. färbt sich violettblau; die Lsg. gibt die Rkk. des dreiwertigen Ti; der A. wird zu Aldehyd oxydiert. Auch TiO_2 und Titanschwefelsäure werden, wenn auch erst nach Monaten, im Sonnenlicht zu Verbb. des 3-wertigen Ti reduziert. Das 3-wertige Ti geht durch Luftsauerstoff leicht wieder in 4-wertiges über. Sonst kann Ti

möglicherweise im Pflanzenkörper als O_2 -Überträger wirken. *Tellurige S., Tellursäure, SO_2* werden durch Oxalsäure im Licht zu Te, bezw. S reduziert. Iridiumsalmiak löst sich im Licht langsam in verd. Oxalsäure oder Weinsäure mit hellbrauner Farbe auf. Die Röhren enthielten starken CO_2 -Druck. Die reduzierte Ir-Verb. läßt sich als olivengrünes Salz der Zus. $Ir_2Cl_6 \cdot 6NH_4 \cdot Cl - 3H_2O$ isolieren. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 217—22. Febr. 1915. [11/11. 1914.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

M. C. Dekhuizen, *Die Korrektur von ungefähr $\frac{1}{100}$ bei der Gefrierpunktsbestimmung von verdünnten wässrigen Lösungen bei 1° Unterkühlung.* Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, daß die Erhöhung der zu untersuchenden Flüssigkeitsmenge von 15 auf 20 cem keine größere Genauigkeit der Gefrierpunktsbest. zur Folge hat. Bei der experimentellen Unters. dieser Frage ist es erforderlich, den Gefrierpunkt der Fl. bei verschiedener Unterkühlung festzustellen. (Chemisch Weekblad 12. 24—28. 9/1. Utrecht.) SCHÖNFELD.

H. J. Prins, *Die Anwendung der Aktivierungstheorie auf Oxydationserscheinungen.* (Vgl. Chemisch Weekblad 11. 474; C. 1914. II. 196.) Mit Hilfe seiner Theorie der gegenseitigen Aktivierung versucht der Vf., auch Oxydationserscheinungen zu erklären. (Chemisch Weekblad 12. 38—48. 16/1. Zaandam.) SCHÖNFELD.

Anorganische Chemie.

Alfred Benrath, *Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser. Entgegnung an Herrn H. M. Dawson.* (Vgl. DAWSON, S. 246.) Die Formel des Vfs. kann seiner Meinung nach keinem Zufall zugeschrieben werden, da sie auf eine größere Anzahl von Versuchsreihen paßt. Innerhalb der engen Grenzen, in denen sich die Konzentration von HCl bewegt, kann die Konzentration von HCl und damit auch die Leitfähigkeitszunahme oder Abnahme der Cl_2 -Konzentration proportional gesetzt werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 238. Februar.) BYK.

G. Klemp und J. Gyulai, *Vorläufige Notiz über kolloide Arseniate.* Versetzt man gewisse Metallsalzlsgg. [$ZnSO_4$, $ZnCl_2$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CaCl_2$] mit $(NH_4)_2SO_4$ (bezw. NH_4Cl), Essigsäure und überschüssigem Natriumarseniat, so entstehen kolloide Arseniate. Erhalten wurden so als Gallerten *Zink-, Ferro-, Mangano-, Kobalto-, Kadmium- und Calciumarseniate*. Nach einiger Zeit schieden sich aus den Gallerten krystallinische Gebilde aus. Bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen und Essigsäure entstanden statt der Gallerten unter sonst gleichen Bedingungen gelatinöse Ndd. Mit Blei-, Silber-, Nickel-, Barium-, Strontium-, Cupri-, Mercuri-, Ferri-, Aluminiumsalzen konnten Vff. keine Gallerten erhalten. (Kolloid-Zeitschrift 15. 202—3. Nov. [25/8.] 1914.) GROSCHUFF.

R. Seeliger, *Über die Emissionsbedingungen einiger Bandenspektren des Stickstoffs und Kohlenstoffs.* Der Vf. und GEHRCKE haben schon früher bei der Unters. der Emissionsbedingungen exakt definierte Bedingungen durch Verwendung von Elektronen einheitlicher und bestimmter Geschwindigkeiten geschaffen. Diese Methode, die mit gebremsten Kathodenstrahlen arbeitet, wird jetzt experimentell vervollkommenet und zum Studium der Anregungsbedingungen einiger Bandenspektren durch schnelle und langsame Kathodenstrahlen und durch Kanalstrahlen benutzt. Die N_2 -Banden der zweiten positiven Gruppe werden stark angeregt durch lang-

same Kathodenstrahlen (Geschwindigkeit kleiner als etwa 20 Volt), nur sehr schwach von schnelleren Strahlen und überhaupt nicht von Kanalstrahlen. Umgekehrt wurden die Banden der negativen Gruppe am stärksten angeregt von schnellen Kathodenstrahlen, wesentlich schwächer von langsamen Kathodenstrahlen und Kanalstrahlen. Die Banden des C und seiner Verbb. zeigen keinen Unterschied in der Anregung durch schnelle und langsame Kathodenstrahlen. Durch Kanalstrahlen werden die Cy-, (C + H)- und die SWANSchen Banden zwar nur schwach, die CO-Banden aber überhaupt nicht angeregt. Das Beobachtungsmaterial wird auf Grund der von STARK vertretenen Anschauungen über die Träger der Bandenspektren diskutiert. (Physikal. Ztschr. 16. 55—59. 15/2. [Januar.] Charlottenburg.) BYK.

Herbert Augustin, *Über die Dichte des flüssigen Wasserstoffs, den Brechungs-exponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs und des flüssigen Stickstoffs.* Die Auftriebsmethode zur Best. der D. wird so weit ausgebaut, daß mit ihr die D. des fl. H_2 auf 0,8—0,9‰ genau bestimmt werden kann. Dabei ergeben sich technische Einzelheiten, die sich beim Arbeiten mit fl. H_2 als nützlich erweisen. Zur Bestimmung des Brechungsexponenten des flüssigen H_2 von $\lambda = 656,3 \mu\mu$ bis $\lambda = 404,7 \mu\mu$ wird die WIEDEMANNsche Methode der Totalreflexion umgestaltet. Die erreichte Genauigkeit (0,2‰ von $n - 1$, wenn n der Brechungsexponent) wird hauptsächlich durch Verwendung eines doppelwandigen Vakuumgefäßes mit angeschmolzenen Planfenstern ermöglicht. Die Versuchsanordnung wird sodann noch zur Best. der Dispersion des fl. N_2 verwendet. Die experimentellen Ergebnisse werden zur Berechnung der WIENERSchen Formzahl (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 62. 256; C. 1911. I. 456) benutzt. Dabei ergibt sich, die Gültigkeit der vorgenommenen Extrapolationen vorausgesetzt, daß die H_2 -Molekeln sich dielektrisch so verhalten, als ob ihre Gestalt kugelförmig, die N_2 -Molekeln so, als ob ihre Gestalt nahezu kugelförmig wäre. Doch reichen die vorliegenden Tatsachen zu einer strengen Prüfung der Theorie noch nicht aus. (Ann. der Physik [4] 46. 419—45. 12/2. [1/8. 1914]. Leipzig. Physik. Institut d. Univ.) BYK.

Bertha Heimann, *Über die Lebensdauer des Thoriums.* Für die Lebensdauer des Thoriums sind von verschiedenen Forschern untereinander abweichende Werte erhalten worden. Verfasserin machte einen neuen Vers. zur Best. dieser Lebensdauer, indem sie nach der zuerst von MC COY (Phys. rev. I. 403) angewandten Methode die α -Strahlung dünner Schichten eines Thoriumpräparates maß, das sich in bezug auf Mesothor in vollständigem Gleichgewicht befand. Aus diesen Messungen ergab sich, daß 1 g Thorium durch seine α -Strahlung einen Strom von 1,762 E.S.E. unterhält; daß ferner die Zahl der von 1 g Thor insgesamt erzeugten α -Teilchen $1,99 \cdot 10^4$ beträgt. Für die Lebensdauer T des Thoriums läßt sich hieraus der Wert $1,60 \cdot 10^{10}$ Jahre berechnen. Nimmt man an, daß bei den Vers. die α -Strahlen alle parallel zum Feld verlaufen, so muß dieser Wert korrigiert werden; man erhält dann $T = 1,38 \cdot 10^{10}$ Jahre. Der tatsächliche Wert dürfte zwischen diesen Zahlen, bei $1,5 \cdot 10^{10}$ Jahren, liegen. (Monatshefte f. Chemie 35. 1533—36. Dezember [9/7.] 1914. Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

Arthur Holmes und Robert W. Lawson, *Zur Frage des Endproduktes der Thoriumreihe.* Vf. bestimmten in einer Reihe von Mineralien (vgl. S. 190) den Gehalt an Uran, Thor und Blei. Unter der Voraussetzung, daß die Zerfallsprodd. von Radium F und Thorium D beide isotop mit Blei sind, ergibt sich aus den Verhältnissen dieser Elemente mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß Thoriumblei nicht stabil sein kann. Weitere Überlegungen führen zu dem Resultat, daß es eine Halbwertszeit von ungefähr 10^6 Jahren besitzt. Hieraus kann gefolgert werden,

daß es ein β -Strahler ist u. sich in ein stabiles, dem Wismut isotopes Element verwandelt. (Monatshefte f. Chemie 35. 1537—55. Dezember [9/7.] 1914. Wien. Inst. f. Radiumforschung.)

BUGGE.

Wa. Ostwald, Metallsol aus Carbonylen. (Vorläufige Mitteilung.) Lsgg. von Nickelcarbonyl in Bzl. lassen nach etwa 2 Tagen grünes Nickelhydroxyd fallen. Erhitzt man die (farblose) Benzollsg. auf 80° , so färbt sie sich unter schwacher Gasentw. violettblaugrau. Aus der Lsg. fällt nach ca. 2 Tagen schwarzes Ni. Aus dem Nickelsol ließ sich das Ni auch durch Schütteln mit HCl entfernen. (Kolloid-Zeitschrift 15. 204. Nov. [20/10.] 1914.)

GROSCHUFF.

C. Paal und Hans Büttner, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XI. Die Reduktion der Molybdänsäure. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2202; C. 1914. II. 754.) Die Vf. haben ihre l. c. beschriebenen Verss. mit einem nach PAAL und AMBERGER dargestellten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 124; C. 1914. I. 572), besonders wirksamen, kolloidalen Palladiumpräparat wiederholt und konnten feststellen, daß die Reduktion von Ammoniummolybdat zu Molybdäntetrahydroxyd relativ rasch bei Zimmertemp. und gewöhnlichem Druck verläuft. Läßt man dann die weitere Einw. des H bei schwacher Wärme und geringem Überschuß sich vollziehen, so geht die Reduktion weiter und führt zum schwarzen Molybdäntrihydroxyd:



Das Trihydroxyd ist unl. in H_2SO_4 und HCl; es setzte sich bei der Reduktion als schwarzes, äußerst feines Sediment ab, das auch das Palladiumhydrosol adsorbiert enthielt. In einer H-Atmosphäre getrocknet, bildete das Reduktionsprod. schwarze, spröde, glänzende Krusten mit bläulichem Oberflächenschimmer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 220—23. 20/2. [1/2.] Lab. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.)

SCHÖNFELD.

C. Paal und Christian Hohenegger, Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XII. Die stufenweise Reduktion des Acetylen. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2684. 2692; C. 1910. II. 1589. 1590.) Die Verss. zur stufenweisen Reduktion von C_2H_2 führten die Vf. teils in der Gasbürette, teils in einem mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß, sowie auch, um größere Gasmengen verwenden zu können, im geschlossenen, kreisenden Gasstrom aus. Als H-Überträger dienten wss. Lsgg. des nach PAAL dargestellten festen Palladiumhydrosols. Alle Verss. wurden bei Zimmertemp. ausgeführt. Bestand das Gasgemisch aus gleichen Teilen C_2H_2 und H, so war die Ausbeute an C_2H_4 von den Versuchsbedingungen abhängig. Aus festem Pd-Hydrosol frisch bereitete Lsgg. liefern weniger Äthylen, wie schon gebrauchte Pd-Lsgg., weil ein Teil des vom Pd adsorbierten C_2H_2 durch Kondensation oder Polymerisation verändert wird und nicht mehr zu C_2H_4 reduzierbar ist, während Pd-Lsgg., die schon mit C_2H_2 in Berührung waren, ihr Adsorptionsvermögen für C_2H_2 allmählich verlieren. Der H befindet sich in ersterem Falle dem unveränderten C_2H_2 gegenüber im Überschuß u. reduziert einen Teil davon zu Äthan.

Versuche in der Gasbürette. Für die Verss. diente ein 56,1% Pd enthaltendes kolloidales Pd-Präparat.

	Gewicht des Pd	Versuchsdauer	Gasrest (0°, 760 mm)
Nr. 1. Zu 30 ccm C_2H_4 zugesetzt 10 ccm Pd-Lsg., darauf 30 ccm H	0,0894 g (= 0,05 g Pd)	16 Stdn., 40 Min.	13,87 ccm (ungesätt. KW-stoffe) hauptsächlich Äthylen 50%, H 10,25%, Äthan 39,75%
Nr. 2. Zur Pd-Lsg. wurde H, darauf C_2H_2 gegeben	0,0447 g (= 0,025 g Pd)	mehrere Stunden	15,27 ccm (73,25% ungesättigte KW-stoffe)
Nr. 3. Zum H- C_2H_2 - Gemisch wurde Pd gegeben	0,0186 g (= 0,01 g Pd)	mehrere Stunden	Anfangsvol. 60,57 ccm, Endvol. 20,06 ccm. (7% C_2H_2 , 78,94% C_2H_4 , 9,68% C_2H_6 , 4,38% H)

Nr. 4. Das Pd wurde mit einer überschüssigen Menge Acetylen in Berührung gebracht, bis keine Adsorption mehr stattfand; darauf wurde H zugegeben (Vol. = dem Vol. des nicht adsorbierten C_2H_2). Der Gasrest enthielt 77,77% ungesättigte KW-stoffe.

Nr. 5a. Auf das nicht adsorbierte Acetylen des l. c. beschriebenen Vers. Nr. 2 ließen die Vff. 25 ccm H einwirken. Der Gasrest (nach 15 Stdn.) enthielt 52,55% ungesättigte KW-stoffe, 44,45% Äthan und 3,63% H.

Nr. 5b. Die aus dem Pd des Vers. 5a wiedergewonnene Pd-Lsg. (vgl. weiter unten) wurde mit Acetylen, dann mit H behandelt. Der gesamte H war zur Äthylenbildung verbraucht worden.

Die Vff. haben, ausgehend von *ammoniakal. Silbertsg.* (vgl. HABER, Habilitationsschrift) als Absorptionsmittel für Acetylen, ein einfaches gasvolumetrisches Verf. zur *Best. von Acetylen neben Äthylen* ausgearbeitet, das praktisch brauchbare Resultate liefert (vgl. HOHENEGGER, Diss. Erlangen, 1912). Aus den Verss. 1—3 geht hervor, daß je nach den Versuchsbedingungen ein mehr oder minder großer Teil des C_2H_2 in C_2H_4 übergeführt wird, daß aber der Verlauf der Rk. durch die Adsorptionsfähigkeit des Pd für C_2H_2 stark beeinflusst wird. Je mehr Pd angewendet wird, desto geringer ist die Menge der gasförmigen Endprodd. und die Menge der ungesättigten KW-stoffe (Äthylen). Aus 5a ergibt sich, daß das von Palladiumhydrozol adsorbierte C_2H_2 , wenn es mit Pd längere Zeit ($5\frac{1}{2}$ Tage) in Berührung war, für die Reduktion zu Äthylen so gut wie nicht mehr in Frage kommt. Aus der im Vergleich zu 5a weit höheren Ausbeute an Äthylen beim Vers. 4 ergibt sich, daß von dem adsorbierten C_2H_2 wenigstens ein Teil noch als solches vorhanden war. Die Pd-Lsg. wurde nach Beendigung des Vers. 5a herausgespült, ein Teil des W. abdestilliert, wobei ölige Tröpfchen mit übergangen, darauf wurde die Lsg. mit Ä. behandelt und mit H_2SO_4 versetzt; der Nd. wurde in W. gelöst und zu weiteren Verss. verwendet. Das Präparat hatte sein Adsorptionsvermögen für Acetylen zum großen Teile eingebüßt. Während bei Verss., in denen das Acetylen im Überschuß vorhanden war, der H vollständig für die Äthylenbildung verbraucht wurde (vgl. 5b) trat bei Verss., in denen gleiche Volumina C_2H_2 u. H zur Wrkg. kamen, keine quantitative Reduktion zu Äthylen ein.

Versuche im Schüttelgefäß. Die Verss. wurden in der von PAAL und GERUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 813; C. 1908. I. 1525) beschriebenen, mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelente von bekanntem Rauminhalt ausgeführt. Die Schüttelente enthielt C_2H_2 und die Pd-Lsg. Sie wurde mit der H enthaltenden Gasbürette verbunden und dann der App. in Gang gesetzt. Der Reduktionsprozeß wurde unterbrochen, wenn ein dem C_2H_2 gleiches Vol. H verbraucht war,

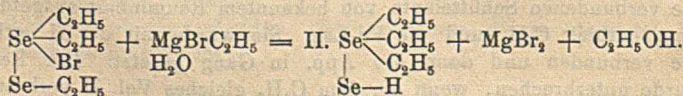
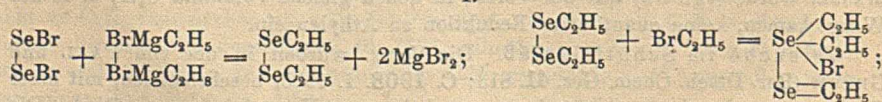
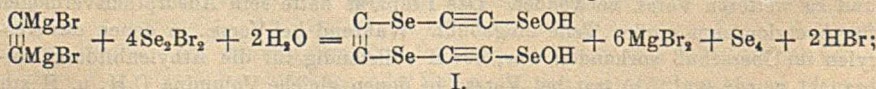
worauf das Gas analysiert wurde. Auch diese Verss. bestätigten die bei den Verss. in der Gasbürette gemachten Beobachtungen. Um die Reduktionsverss. mit etwas größeren Gasmengen ausführen zu können, bedienten sich die Vff. eines *Apparates* (im Original abgebildet), in dem sich die Reduktion des Acetylens im geschlossenen, kreisenden Gasstrom vollzog. Der App. besteht aus zwei miteinander verbundenen 5-l-Flaschen; eine Flasche ist kalibriert, um die bei der Reduktion eintretende Volumabnahme messen zu können. Die Flasche steht in Verbindung mit dem das Palladiumhydrosol enthaltenden Kugelapp. u. dieser mit einer kleinen Hg-Luftpumpe, die wieder mit der kalibrierten Flasche verbunden ist. Die in diesem App. vorgenommenen Verss. zeigen abermals, daß bei Anwendung frischer Pd-Lsgg. die Äthylenbildung zugunsten der Äthanbildung zurücktritt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 275—87. 20/2. [6/2.] Pharm.-chem. Inst. Univ. Erlangen.) SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

E. Paternò, *Synthesen in der organischen Chemie mit Hilfe des Lichtes*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 44. II. 99; C. 1914. II. 1452.) Vf. faßt seine früheren Unters. zusammen und setzt sich mit CIAMICIAN und SILBER über die Priorität namentlich der die gegenseitige Einwirkg. von Ketonen und aromatischen KW-stoffen betreffenden Arbeiten auseinander. (Gazz. chim. ital. 44. II. 463—75. 18/12. [31/8.] 1914. Rom. Chemisches Institut d. Univ.) BYK.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen*. XXXIII. (32. Mitteilung s. S. 548.) Die Vff. polemisieren gegen PATERNÒ (vgl. vorstehendes Ref.). — Die Vff. haben in Ergänzung einer früheren Unters. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1812; C. 1914. II. 771, vgl. auch PATERNÒ, CHIEFFI, PERRET, Gazz. chim. ital. 44. I. 152; C. 1914. I. 2150) ein Gemisch von Äthylalkohol und Acetaldehyd der Einw. des Lichtes unterworfen. Hierbei wird in Übereinstimmung mit der früheren Annahme neben Diacetyl das von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2520; C. 1905. II. 651) beschriebene *Dimethyläthylglykol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, erhalten, das durch die Oxydation mittels Br zu Diacetyl identifiziert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 190—95. 20/2. [22/1.] Bologna.) SCHMIDT.

A. Pieroni und **C. Coli**, *Einwirkung von Selenbromid auf Alkylmagnesiumverbindungen*. Um die im Vergleich zum Schwefel viel größere Reaktionsträgheit des Selens zu überwinden, haben sich Vff. zur Einführung dieses letzteren Elementes in organische Radikale der Einw. von Se_2Br_2 auf Äthylmagnesiumbromid und auf Acetylendimagnesiumbromid bedient. Die GRIGNARDSche Verb. des Acetylens wurde nach JOSSITCH (Bull. Soc. Chim. Paris 28. 922; 30. 208) durch Einleiten eines trocknen C_2H_2 -Stromes unter Eiskühlung in eine äth. Lsg. von Äthylmagnesiumbromid erhalten. Die Rkk. verlaufen nach den folgenden Gleichungen:



Doch werden die Formeln für beide Verbb. wegen der schwierigen physikalischen Eigenschaften der Verbb. von den Vff. nur mit Vorbehalt gegeben.

Experimenteller Teil. Verb. $C_6H_2O_2Se_4$ (I.), aus Acetylenmagnesiumbromid u. Se_2Br_2 in äth. Lsg. Braunes Pulver, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 , fällt beim Verdünnen mit W. unverändert wieder aus. Beim schwachen Erwärmen entweicht Se und hinterläßt eine kohlige M., welche bei starkem Erhitzen ohne Rückstand verbrennt. — *Selenhydrat des Triäthylselenetins*, $C_6H_6Se_2$ (II.), durch Einw. von Mg auf ein Gemisch von Se_2Br_2 und Äthylbromid in absol. äth. Lsg. und nachheriges 18-stdg. Erwärmen der Reaktionslg. am Rückflußkühler. Zähes, gelbes Öl von unangenehmem Geruch, verliert bei Berührung mit W. Selen. (Gazz. chim. ital. 44. II. 349—53. 18/10. 1914. Bologna. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.) CZESNSNY.

Walther Löb, *Beiträge zur Frage der Glykolyse*. IV. Mitteilung. Wilhelm Beysel und Walther Löb, *Die katalytische Beeinflussung der oxydativen Glykolyse*. (III. Mitteilung: Biochem. Ztschr. 46. 288; C. 1913. I. 38.) Die Beschleunigung der Oxydation von Glucose mittels H_2O_2 durch Phosphate ist eine spezifische Katalyse der Wrkg. der OH-Ionen. Die Phosphorsäureanionen sind dabei nicht ersetzbar durch die von Glykokoll oder Borsäure in Lsgg., die gleiche oder selbst größere OH-Ionenkonzentrationen herstellen. Glykokoll hemmt sogar in geringer Menge die Oxydation, Borat nicht. Die beschleunigende Wrkg. der Phosphate wächst innerhalb der untersuchten Grenzen mit ihrer Menge; besonders geeignet ist der H-Ionenexponent $p_{H^+} = 7,4-7,5$, der der Blutalkalescenz nahekommt. Bei dieser Alkalescenz liefert die oxydative Phosphatglykolyse des Traubenzuckers, ähnlich wie LÖB dies bei anderen Oxydationen gefunden hatte (Biochem. Ztschr. 29. 316; C. 1911. I. 90) neben Oxysäuren, Ameisensäure und CO_2 durch Spaltung Pentose und CH_2O . — Wie Traubenzucker verhalten sich im wesentlichen bei der H_2O_2 -Oxydation gegenüber Phosphaten, Boraten und Glykokoll auch CH_2O und Glykolaldehyd. (Biochem. Ztschr. 68. 368—401. 8/3. 1915. [11/11. 1914.] Berlin. Chem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

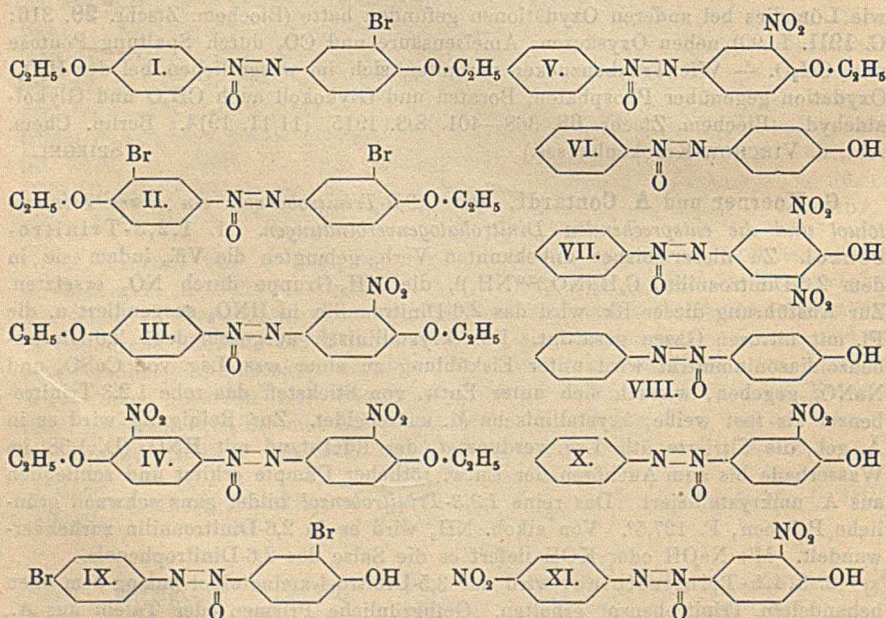
G. Koerner und A. Contardi, *Das 1,2,3-Trinitrobenzol; ein neues Trinitrotoluol und die entsprechenden Dinitrohalogenverbindungen*. 1. 1,2,3-Trinitrobenzol. Zu dieser bisher unbekanntem Verb. gelangten die Vff., indem sie in dem 2,6-Dinitroanilin, $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)^1$, die NH_2 -Gruppe durch NO_2 ersetzten. Zur Ausführung dieser Rk. wird das 2,6-Dinitroanilin in HNO_3 suspendiert u. die Fl. mit nitrosen Gasen gesättigt. Das krystallinisch ausgeschiedene 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumnitrat wird unter Eiskühlung zu einer wss. Lsg. von $CuSO_4$ und $NaNO_2$ gegeben, wonach sich unter Entw. von Stickstoff das rohe 1,2,3-Trinitrobenzol als fast weiße, krystallinische M. ausscheidet. Zur Reinigung wird es in Ä. gel., die filtrierte äth. Lsg. verdunstet, der Rückstand mit HNO_3 (D. 1,38) im Wasserbade bis zum Aufhören der Entw. rötlicher Dämpfe erhitzt und schließlich aus A. umkrystallisiert. Das reine 1,2,3-Trinitrobenzol bildet ganz schwach grünliche Prismen, F. 127,5°. Von alkoh. NH_3 wird es in 2,6-Dinitroanilin zurückverwandelt. Mit NaOH oder KOH liefert es die Salze des 2,6-Dinitrophenols.

2. 3,4,5-Trinitrotoluol wird aus 3,5-Dinitro-4-aminotoluol analog dem oben behandelten Trinitrobenzol erhalten. Gelbgrünliche Prismen oder Tafeln aus A., F. 137,5°. In 95%ig. A. bei 15° im Verhältnis 1:100 l. Wird von alkoh. NH_3 in 3,5-Dinitro-4-aminotoluol zurückverwandelt. Wird 3,4,5-Trinitrotoluol, gel. in konz. H_2SO_4 , bei 60° mit Chromsäure oxydiert, so erhält man 3,4,5-Trinitrobenzoesäure, $(O_2N)_3C_6H_2(CO_2H)^1$. Gelbgrünliche Prismen aus Ä., F. 168° (Zers.). Wird diese S. mit W. gekocht, so verwandelt sie sich in 3,5-Dinitro-4-oxybenzoesäure,

$\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Beim Erhitzen mit absol. Methylalkohol auf 110° wird Dinitroanissäure, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gebildet.

3. Dinitrohalogenbenzole und Dinitrohalogenoluole. *1-Chlor-2,6-dinitrobenzol*. B. Aus 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumnitrat u. CuCl oder besser CuCl_2 . Hellgelbe Nadeln oder Prismen aus A., F. 88° . — *1-Brom-2,6-dinitrobenzol*. Gelbe Prismen aus A., F. 107° ; in h. A. im Verhältnis 1:5 l. — *1-Jod-2,6-dinitrobenzol*. B. Aus 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumnitrat u. KJ . — *4-Chlor-3,5-dinitrotoluol*. Hellgelbe Nadeln aus A., F. $114,5^\circ$. — *4-Brom-3,5-dinitrotoluol*. Gelbe Prismen aus A., F. $118,4^\circ$. — *4-Jod-3,5-dinitrotoluol*. Citronengelbe Nadeln aus A., F. 158° . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 464–71. 2/12. 1914.) PRAGER.

Bruno Valori, *Über einige neue Derivate des Azoxybenzols*. Azoxyphenetol gibt in Chlf.-Lsg. mit Brom eine Monobrom- u. eine Dibromverb. *Monobromazoxyphenetol I*, da Reduktion (mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ in alkoh. Lsg.) zu Phenetidid und Bromphenetidid; mit Br ohne Lösungsmittel *Dibromazoxyphenetol (II)*, da Reduktion zu Bromphenetidid führt. Neben dem Dibromderivat entsteht noch ein *Isomeres*, hellgelbes, krystallinisches Pulver, F. 165° , unl. in A. Menge zur Konstitutionsbest. nicht ausreichend. HNO_3 in Essigsäure liefert ein *Mono-* und ein *Dinitroderivat* (III. und IV.) (Struktur folgt mit großer Wahrscheinlichkeit aus Analogie mit den Br-Derivaten). *Oxäthylazoxybenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, gibt mit Essigsäure + HNO_3 (D. 1,48) *Mononitrooxäthylazoxybenzol (V)*, mit konz. H_2SO_4 in das bekannte Mononitrooxyazobenzol (Formel analog) übergehend. Das diesem Äthylderivat entsprechende Azoxyphenol vom F. 156° muß dementsprechend die Konstitution VI. haben und sein Dinitroderivat (F. 197°) die Konstitution VII. Dagegen hat das



isomere Azoxyphenol vom F. 117° die Struktur VIII., da der entsprechende Äthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}:\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, vom F. 75° mit Br eine Dibromverb. (IX.) (Reduktion zu Monobromanilin und Bromphenetidid) gibt. Das Azoxyphenol vom F. 117° nitriert sich in stark verd. essigsaurer Lsg. leicht unter B. der Mono-

nitroverb. vom F. 171° u. der wahrscheinlichen Formel X. (gleichzeitig entsteht auch ein Isomeres vom F. 263°, aber in so geringer Menge, daß es nicht strukturell aufgeklärt werden konnte) und der Dinitroverb. XI. vom F. 185°.

Experimenteller Teil. *Monobromazoxyphenetol*, $C_{10}H_{17}O_3N_2Br$ (I.), gelbe Nadeln aus A., F. 126°. — *Dibromazoxyphenetol*, $C_{16}H_{16}O_3N_2Br_2$ (II.), gelbe Nadeln aus A., F. 153°. — *Mononitroazoxyphenetol*, $C_{16}H_{17}O_3N_3$ (III.), gelbe Nadeln aus A., F. 153°. — *Dinitroazoxyphenetol*, $C_{16}H_{16}O_7N_4$ (IV.), gelbliches, krystallinisches Pulver aus A., F. 185°, ll. in Essigsäure, wl. in A. — *Mononitrooxäthylazoxybenzol*, $C_{14}H_{15}O_4N_3$ (V.), gelbe Nadeln aus A., F. 128°, ll. in w., wl. in k. A. — *Dinitroazoxyphenol*, $C_{12}H_9O_6N_4$ (VII.), gelbe Nadeln aus A., F. 197°, wl. in A. — *Dibromoxäthylazoxybenzol*, $C_{14}H_{13}O_3N_2Br_2$ (IX.), aus dem Oxäthylazoxybenzol vom F. 75° und Br in Essigsäure; anscheinend amorphes Pulver aus A., F. 135°. — *Mononitroazoxyphenol*, $C_{13}H_9O_4N_3$ (X.), Nadeln aus A., F. 171°. — *Isomeres Mononitroazoxyphenol* unbekannter Struktur, $C_{12}H_9O_4N_3$, krystallinisches Pulver aus Bzl., F. 263°, weniger l. in Bzl. als das Isomere vom F. 171°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 284–92. 14/10. [3/9.] 1914. Florenz. Chem.-Pharm. Lab. der Hochschule.)

CZENSNY.

Michele Gina, *Untersuchungen über aromatische Nitroderivate. II. Die dem β - und dem γ -Trinitrotoluol entsprechenden Trinitrobenzoesäuren und Dinitrotoluidine.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1718; C. 1914. II. 216.) Vf. haben aus β -Trinitrotoluol, $(CH_3)_2C_6H_3(NO_2)_3$ ^{2,3,4}, und aus γ -Trinitrotoluol, $(CH_3)_2C_6H_3(NO_2)_3$ ^{2,4,5}, durch Oxydation mit HNO_3 oder mit Chromsäure die beiden Trinitrobenzoesäuren, und durch Behandeln mit 17%ig. NH_3 in Aceton bei gewöhnlicher Temp. zwei Dinitrotoluidine dargestellt. — *2,3,4-Trinitrobenzoesäure*, $C_7H_5O_8N_3$. Prismen aus W. oder Bzl., F. 222–223° (von 219° an CO_2 -Entw.), ll. in A., Aceton, l. in W., Bzl., wl. in Chlf., unl. in PAe. Ag-Salz, $Ag \cdot C_7H_5O_8N_3$, Nadeln, explodiert oberhalb 230°. — *Äthylester*, $C_9H_7O_8N_3$, Nadeln, F. 79–80°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Ä., wl. in PAe. — *2,4,5-Trinitrobenzoesäure*, $C_7H_5O_8N_3$. Blättchen aus W., F. 190 bis 191°, ll. in A., Ä., l. in Bzl., swl. in PAe. Ag-Salz, $Ag \cdot C_7H_5O_8N_3$. Krystalle aus W., explodiert beim Erhitzen. — *Methylester*, $C_8H_7O_8N_3$, Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 102°, swl. in W., sonst ll. — *Äthylester*, $C_9H_7O_8N_3$, Krystalle aus A., F. 84°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Ä., wl. in PAe. — Das Ag-Salz der *2,4,6-Trinitrobenzoesäure*, $Ag \cdot C_7H_5O_8N_3$, ist nach Vf. entgegen der Angabe von TIEMANN, JUDSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3. 224, nicht rötlich, sondern gelblich gefärbt; es ist nicht lichtempfindlich.

Das aus 2,3,4-Trinitrotoluol und NH_3 in Aceton entstehende *Dinitrotoluidin*, $C_7H_7O_4N_2$, krystallisiert aus Eg. in gelben Nadeln, F. 93–94°, das in analoger Weise aus 2,4,5-Trinitrotoluol erhaltliche *Dinitrotoluidin*, $C_7H_7O_4N_2$, bildet dunkelgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 192–193°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 484–89. 2/12. 1914. Mailand. Lab. della Soc. d'incoraggiamento.) PRAGER.

G. A. Barbieri, *Vanadylsalicylate.* (Vgl. dazu Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 47; C. 1914. II. 1427.) Auch das Vanadylradikal $VO\langle$ ist imstande, analog wie das Cu den Wasserstoff der phenolischen Hydroxyle zu substituieren. Die mit Salicylsäure entstehenden Vanadylsalicylate der allgemeinen Formel $OV\langle \begin{matrix} O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Me \\ O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Me \end{matrix}$ sind im Gegensatz zu den sonstigen Vanadylsalzen in festem Zustande weiß oder gelb, in Lsg. grün. Das Thalliumsalz ist wasserfrei, ein Beweis, daß das in den übrigen Salzen enthaltene W. kein Konstitutionswasser ist. Das Ag-Salz ließ sich wegen der reduzierenden Einw. des Vanadyls auf $AgNO_3$ nicht darstellen. Die Vanadylsalicylate sind ziemlich stabil, können aus W. um-

krystallisiert werden und werden sogar von schwachen Basen nicht zerlegt. Diese Stabilität, die mit derjenigen der komplexen Tartrate vergleichbar ist, deutet auf das Vorliegen von Nebenvalenzbindungen zwischen organischem Radikal u. Metall im Sinne der WERNERSchen Anschauungen. Die m- und p-Oxybenzoesäuren bilden solche komplexen Salze auch mit Pd und Cu nicht.

Experimenteller Teil. *Ammoniumvanadylsalicylat*, $\text{OV}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 5 g Ammoniummetavanadat in 50 cem 20%ig. H_2SO_4 werden mit SO_2 reduziert und nach Verjagen des Überschusses mit NH_3 fast neutralisiert. Diese Lsg. fügt man zu einer sd. Lsg. von 25 g Salicylsäure in 100 cem W. und macht mit NH_3 alkalisch. Mkr. Krystalle, wl. in k. W., leicher l. in w., überschüssiger KOH oder NaOH führt in die entsprechenden Vanadite über. — *Kaliumvanadylsalicylat*, $\text{OV}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{K})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Man führt Ammoniumvanadat durch Erhitzen in Vanadinsäureanhydrid über, löst in HCl, reduziert mit SO_2 , verjagt den Überschuß, neutralisiert mit Kali und verfärbt weiter wie oben. Gelbliche, mkr. Nadeln. — *Calciumvanadylsalicylat*, $\text{OV}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_9)_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniumsalz und CaCl_2 ; weißlicher, krystallinischer Nd. — *Thalliumvanadylsalicylat*, $\text{OV}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_9 \cdot \text{Tl})_2$, wie das vorige mit Thalliumacetat. Weißer, pulveriger Nd. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 408—11. 18/11. [17/10.] 1914. Ferrara. Allg. Chem. Lab. der Univ.) CZENSNY.

Emil Erlenmeyer, *Asymmetrische Synthese der Mandelsäure. Entstehung von Benzylidenweinsäureester und Benzylidenweinsäure*. Während das Drehungsvermögen der nach der Methode des Vfs. aus Benzaldehyd nach Kochen mit d-Weinsäure und A. (Biochem. Ztschr. 64. 382; C. 1914. II. 932) hergestellten aktiven Mandelsäure auf die B. von höchstens 0,05% a. Benzaldehyd schließen ließ, zeigte dieser eine recht beträchtliche Linksdrehung, wie weiterhin gefunden wurde (Biochem. Ztschr. 66. 509; C. 1914. II. 1230), infolge Ggw. von zwei linksdrehenden Verb., einer neutralen und einer sauren, zwischen Benzaldehyd und Weinsäure. Diese Verb. sind in größerer Menge dargestellt und als Benzylidenweinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OCH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OCH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, und deren Diäthylester erkannt worden. Die Entstehung aktiver Mandelsäure ist aber nicht etwa auf Umwandlung dieser Verb. zurückzuführen, denn sie liefern mit KCN und Eg. keine solche.

Experimenteller Teil, gemeinsam mit G. Hilgendorff. Aus der mit W. wiederholt geschüttelten, so von Weinsäure befreiten äth. Lsg. läßt sich durch NaHCO_3 -Lsg. die Benzylidenweinsäure entfernen. Der Rückstand der äth. Lsg. wird dann durch Dest. im Vakuum und zuletzt mit W.-Dampf vom Benzaldehyd befreit, nach Wiederaufnahmen in Ä. durch Schütteln mit NaHCO_3 -Lsg. von etwa gebildeter Benzoesäure. Beim Verdunsten der mit Na_2SO_4 getrockneten Lösung hinterbleibt dann der Ester krystallinisch. Die bei dem ursprünglichen Verf. sehr geringe Ausbeute läßt sich steigern, wenn die Lsg. von Benzaldehyd u. d-Weinsäure in A. kalt mit HCl-Gas gesättigt wird. *Benzylidenweinsäurediäthylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus PAe. in schönen, großen, derben, gut ausgebildeten Krystallen, F. 48—49°, unl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D = -40^\circ$ (0,1 g in 10 cem Ä.). Verseifbar schon durch Erhitzen mit Na_2CO_3 -Lsg. — *Benzylidenweinsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$, aus den eingeeengten NaHCO_3 -Auszügen (siehe oben) durch Ansäuern u. Ausäthern, F. nach kurzem Abpressen auf Ton 124°, an Luft schnell zersetzt, $[\alpha]_D = -27,1^\circ$ (0,0736 g in 10 cem Chlf.). Beim Kochen mit W. Spaltung in Benzaldehyd und Weinsäure. Die Salze sind beständiger, Ag-Salz weißer, wl., amorpher Nd. (Biochem. Ztschr. 68. 351—67. 8/3. 1915. [6/11. 1914.] Dahlem. Kaiserl. Biolog. Anstalt.) SPIEGEL.

Emile Bourquelot, *Die Synthese von Glucosiden durch Fermente*. Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse früherer Unters. (Pharmaceutisch Weekblad 52, 74—81. 16/1.; 106—14. 23/1.; 145—48. 30/1.) SCHÖNFELD.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über die Anthocyane*. (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 401. 189; C. 1914. I. 672.) II. *Über den Farbstoff der Rose*. (Mitbearbeitet von **Thomas J. Nolan**.) Bei der Unters. des Farbstoffes der Kornblume (l. c.) hat sich ergeben, daß die gut kristallisierenden Oxoniumsalze zur Isolierung der verschiedenen Anthocyane geeignet sind. Das Anthocyan der Rose hat sich nun mit dem der Kornblume als identisch erwiesen (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin. 1914. 402; C. 1914. II. 1356). An diesem Beispiel bestätigt es sich, daß manche Variationen der Blütenfarben nur durch die saure, neutrale oder alkalische Rk. des Zellsaftes bedingt werden. Weiter hat es sich gezeigt, daß dasselbe Cyanidin in der Form eines anderen Glucosids den Farbstoff der Preiselbeere bildet. Die früher vorgeschlagene Formel $C_{16}H_{15}O_7Cl$ des Cyanidinchlorids ist in $C_{15}H_{11}O_6Cl$ abzuändern. In Übereinstimmung damit entspricht sein Diglucosid, das Cyaninchlorid, für welches nach den ersten Analysen die Zus. $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$ angenommen wurde, der Formel $C_{27}H_{31}O_{16}Cl$.

Cyaninchlorid, $C_{27}H_{31}O_{16}Cl \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$. Gewinnung aus gemahlenden Rosenblüten durch Extraktion mit 2%ig. methylalkoh. Salzsäure. Metallglänzende, rhombenförmige Krystalle aus W. unter Zusatz von 3%ig. äthylalkoh. Salzsäure. Verliert erst bei 105° im Hochvakuum das gesamte Krystallwasser. $[\alpha] = -267^{\circ}$ (0,1030 g wasserfreie Substanz in 20 cem 0,05%ig. Salzsäure. Für weißes Licht.) 0,015 g l. in 100 cem 1%ig. Salzsäure, 0,0053 g in 100 cem 1,5%ig. Salzsäure bei 20°; ll. in h. W., swl. in k. W., zll. in 7%ig. Schwefelsäure. 0,053 g l. in 100 cem absol. A. bei 19°. — *Cyaninpikrat*. Flocken roter Nadeln; zll. in W. Isomerisiert sich in verd. wss. Lsg. leicht; zll. in A. — Das Cyaninchlorid zerfällt bei der Hydrolyse in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. *Cyanidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl$ (I.). Enthält nach dem Trocknen bei 50° im gewöhnlichen Vakuum noch 1 Mol. H_2O , das es erst bei 100° abgibt. Nadeln aus A. + 7%ig. Salzsäure. — *Cyanidin*, $C_{15}H_{11}O_7$ (II.). Die violette Farbbase fällt krystallinisch aus, wenn man die Lsg. des Chlorids in h. A. mit W. versetzt. Die violette Modifikation ist nur als sehr feines Pulver zll. in A., wl. in h. Eg., zll. in h. Pyridin. — *Pseudobase des Cyanidins*, $C_{15}H_{12}O_7 \cdot H_2O$ (III. oder IV.). Aus dem Cyanidinchlorid beim Erhitzen mit verd. A. Farblose, linsenförmige Krystalle, ll. in W., Eg. und A., unl. in Bzl. Gelb l. in Soda. Verliert das W. erst bei 130° im Vakuum vollständig. Liefert beim Erhitzen mit 2 n.-Salzsäure das Cyanidinchlorid zurück. Wandelt sich schon bei 130° in die violette Farbbase um.

III. *Über den Farbstoff der Preiselbeere*. (Mitbearbeitet von **Heinrich Mallison**.) Der Farbstoff der Preiselbeere, das *Idaein*, enthält als Farbstoffkomponente dasselbe Cyanidin, das im Farbstoff der Kornblume u. Rose enthalten ist. Im Cyanin findet es sich mit 2 Mol. Glucose, im *Idaein* mit 1 Mol. Galaktose verbunden. Über die Aufklärung der Konstitution und über die Verwandtschaft der *Anthocyane* mit den *Flavonen* ist bereits (C. 1914. II. 1358) referiert worden. In der vorliegenden Arbeit betont aber der Vf., daß die für die endgültige Feststellung der Konstitution wichtige Reduktion des *Quercetins* zum *Cyanidin* und überhaupt eines *Flavonols* zu einem *Anthocyanidin* experimentell noch nicht gelungen ist. (Vgl. jedoch die unten referierte Abhandlung X.) Die Reduktionsprodd. von *Quercetin* und *Morin* sind anthocyanähnlich, aber im Verhalten weichen sie von den bishr untersuchten *Anthocyanen* u. *Anthocyanidinen* ab. Die *Anthocyane* u. *Anthocyanidine* haben den Charakter von *Beizenfarbstoffen*. Sie ziehen gut und intensiv auf die Faser. Die Färbungen sind lichteht, aber weder wasser-, noch seifenecht. Beim Erhitzen mit W. erfolgt Entfärbung, mit Ammoniak schlägt die Farbe nach Blau, mit Mi-

neralsäuren nach Rot um. Auch beim Lagern erfolgt Aufhellung der Ausfärbungen, indem vielleicht Isomerisation eintritt. Folgende Färbungen wurden beobachtet:

	Ungebeizte Wolle	Zinngebeizte Wolle	Tannierte Baumwolle
Pelargonidin	zieht nicht auf	purpurrot	blautiechig rot
Cyanidin	schön rosa	blauviolett	violett
Delphinidin	violett	violettstiechig blau	blauviolett
Myrtillidin	—	violettblau	violett
Önidin	—	blauviolett	violett

Die Glucoside färben nahezu gleich den Anthocyaninen. Daraus folgt, daß die Zuckergruppe nicht an ein Hydroxyl des Brenzcatechins gebunden ist.

Idaein. Gewinnung aus den Häuten der Preiselbeeren durch Extraktion mit Eg. und Reinigung über das Pikrat. — *Idaeinpikrat.* Dunkelrote, feine Nadeln aus W., ll. in h. Methylalkohol, wl. in Ä., l. in 30 Tln. sd. W. mit orangeroter, in A. mit kirschroter Farbe. Isomerisiert sich in verd. wss. oder alkoh. Lsg. — *Idaeinchlorid*, $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$. Reindarst. aus dem Pikrat mit methylalkoh. Salzsäure. Bräunlichgrün glänzende, braunrote Drusen von Blättchen oder Prismen von monoklinem Habitus aus salzsäurehaltigem, stark verd. A. Enthält lufttrocken $2\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser, die schon im Exsiccator abgegeben wurden; sll. in W. (bei 15° in 10 Tln.) mit dunkelbraunroter, bei Verdünnung mit orangeroter Farbe; ll. in A. mit blautiechig roter Farbe, ll. in sehr verdünnter, wl. schon in 3%ig. Salzsäure. Die Farbe der Lsgg. schlägt auch mit überschüssiger Soda in ein beständiges Violett und erst mit Alkalilauge in ein unbeständiges Blau um. Die blaue, alkal. Lsg. wird beim Verdünnen violett. Scheint schwächer sauer zu sein als Cyanin u. enthält daher die Zuckergruppe wahrscheinlich an einer anderen Hydroxylgruppe als das Cyanin. $FeCl_3$ gibt in A. blaue, beim Verdünnen violette, Alaun gibt violette, und Wismutnitrat rotviolette Färbung. Zink-, Kupfer- und Bleiacetat geben in alkoh. Lsg. blaue, Kupfersulfat und Bleiacetat in wss. Lsg. rotviolette Ndd. Wird von Reduktionsmitteln entfärbt. Isomerisiert sich in verd. wss. oder alkoh. Lsg. leicht zur Pseudobase. $[\alpha]_D = -219^\circ$ ($c = 0,020$ wasserfreie Substanz in 0,5%ig. Salzsäure), $[\alpha] = -342$ bis -378° (für weißes Licht; $c = 0,918$ wasserfreie Substanz in 0,5%ig. Salzsäure). Das Absorptionsspektrum ähnelt dem des Cyaninchlorids, reicht aber weniger weit in das blaue Gebiet. — *Idaeinsulfat.* Rhombenförmige, in der Durchsicht hellbraune Täfelchen. — *Idaeinchlorid* zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. *Cyanidinchlorid*, das mit dem aus Cyanin identisch ist. Wird von Reduktionsmitteln leicht entfärbt. Die Farbe kehrt durch Wasserstoffsperoxyd oder an der Luft nicht zurück. In alkal. Lsg. gibt das Reduktionsprod. eine blaue, allmählich braun werdende Lsg., die kein Cyanidin enthält. $FeCl_3$ gibt in A. beständige, blaue, in verd. A. unbeständige, violette Färbung. Alaun und Wismutnitrat geben in sehr verd. A. unbeständige violette Färbung, Kupfersulfat einen roten Nd. Die Lsg. in Kalilauge wird über Braungelb orangerot, liefert sber beim Erwärmen mit Salzsäure noch nach 15 Stdn. 70% Cyanidinchlorid zurück. Liefert beim Erhitzen mit wasserhaltigem Alkali Phloroglucin und Protocatechusäure.

IV. Über den Farbstoff der Scharlachpelargonie. (Mitbearbeitet von Elmer K. Bolton.) Die Blüte der Scharlachpelargonie enthält nur einen einzigen Farbstoff, der Pelargonin genannt wird und bei der Hydrolyse in 2 Vol. Glucose und 1 Vol. Farbstoffkomponente (Pelargonidin) zerfällt. Letzteres ähnelt dem Cyanidin, zu dem es sich verhält wie Kämpferol zum Quercetin.

Pelargoninchlorid, $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$. Gewinnung aus den Blütenblättern der Schar-

lachelargonie durch Extraktion mit A. und Abscheidung durch Chlorwasserstoffzusatz. Scharlachrote dünne, beim Zerreiben grünglänzende Nadeln aus methylalkoh. wss. Salzsäure. Die lufttrockene Substanz enthält 4 Vol. Krystallwasser, die im Exsiccator fast vollständig abgegeben werden. Die wasserfreie Verb. erweicht bei 175° und schm. bei ca. 180° unter Zers. $[\alpha]_D^{19.5} = -291^\circ$ $[\alpha]_{614} = -180^\circ$ ($c = 0,0515$ in 0,1% ig. Salzsäure). Orangefarben l. in k. W. Die Farbe schlägt in Violett um u. verschwindet dann. Ll. mit beständiger gelbroter Farbe und grünlichgelber Fluorescenz in h. Methylalkohol. Wl. in k. 1% ig. Salzsäure. Gibt mit Eisenchlorid oder Alaun keine charakteristische Färbung, mit Soda oder Alkali eine violette, über Grünlichrot gelb werdende Lsg. In alkoh. Lsg. gibt Alkali blaue, beim Verdünnen mit W. violette Färbung. Wird durch Natriumbisulfid entfärbt. Liefert beim Kochen mit A. *basisches Pelargoninchlorid*, $(C_{27}H_{31}O_{15}Cl)_2$ ($C_{27}H_{30}O_{15}$). Metallglänzende, dunkelviolette Nadelchen aus A. mit 12 Vol. Krystallwasser. *Pelargonin*, $C_{27}H_{30}O_{15}$. Aus dem Chlorid mit wenig W. oder mit Natriumacetat in W. Amorphes, dunkelviolett Pulver. Wl. in A. und W. Wird von W. in die farblose Pseudobase umgewandelt. Sll. in Alkali mit unbeständiger, violetter Farbe. — *Pelargoninacetat*, $(C_{27}H_{30}O_{15})_2$ ($C_{27}H_{30}O_{15}$, $C_2H_4O_2$). Hellrote Nadelchen aus 90% ig. Essigsäure, die wahrscheinlich Essigsäure enthalten, welche im Vakuumexsiccator abgegeben wird. Swl. in k. Eg. und A. Wird von W. gespalten. Pelargonin zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. *Pelargonidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl$ (V.). Bräunlichgelbe, längliche Täfelchen oder Prismen aus 2% ig. Salzsäure. Enthält 1 Mol. H_2O das erst im Hochvakuum bei 105° abgegeben wird. Das wasserfreie Prod. ist braun und wird an der Luft unter Aufnahme von W. rot. Bei 350° noch nicht geschm. Ll. in h. W. mit roter, in der Wärme allmählich verschwindender Farbe. Zll. in h. verd. SS. mit orangeroter Farbe. Sll. in A. u. Methylalkohol mit violettstichiger roter Farbe ohne Fluorescenz. $FeCl_3$ gibt keine charakteristische Rk. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Hitze merklich. *Pseudobase des Pelargonidins*, $C_{15}H_{12}O_6$. Aus Pelargonidinchlorid beim Erhitzen mit W. Vierseitige, farblose Prismen aus W. Sll. in A. u. Ä., ll. in k. W., unl. in Bzl. Bildet beim Stehen oder Erhitzen mit SS. den Farbstoff zurück. Rötet sich beim Erhitzen und schm. allmählich zu einem dunkelvioletten Öl. Pelargonidin zerfällt beim Erhitzen mit Alkali und W. in Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure, neben etwas Protocatechusäure. Schließlich werden die Absorptionsspektren von Pelargoninchlorid und Pelargonidinchlorid beschrieben.

V. Über ein Anthocyan des Rittersporns. (Mitbearbeitet von Walter Mieg.)

In den violetten Blüten verschiedener Delphiniumarten kommen wahrscheinlich verschiedene Glucoseide desselben Anthocyanidins vor, die zum Teil zu einer farblosen Pseudobase isomerisierbar sind, zum Teil nicht. Das Anthocyanidin ist isomerisierbar. Das Anthocyan des Rittersporns läßt sich ohne Anwendung chemischer Agenzien in neutraler Form isolieren, weil es in neutraler Lsg. beständig ist. Seine violette Farbe schlägt schon mit Bicarbonat in Blau und schon mit Essigsäure in Rot um. Es zeigt, daß je nach der Rk. des Zellsaftes als Verbindungsformen eines einzigen Anthocyan rote, violette und blaue Blütenfarben auftreten können. Das Anthocyan des Rittersporns, das *Delphinin*, zerfällt im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten Anthocyanen bei der Hydrolyse in das Anthocyanidin, 2 Mol. Glucose und 2 Mol. p-Oxybenzoesäure. Letztere ist wahrscheinlich an den Glucose-rest des Anthocyan gebunden. Die Farbe des Anthocyanidins, des *Delphinidins*, ist infolge der größeren Zahl von Hydroxylen intensiver und viel bläustichiger, steht aber sonst dem Cyanidin nahe.

Delphinin läßt sich aus den Blüten des Rittersporns mit verd. A. in neutralem Zustande extrahieren und mit starkem A. ausfällen. Die Reinigung ist langwierig. Dunkles Pulver. In neutraler Lsg. beständig. Die Lsg. ist violett. Die Farbe

schlägt schon mit Bicarbonat in Blau, mit Essigsäure in Rot um, unl. in W. *Delphininchlorid*, $C_{41}H_{39}O_{21}Cl$. Gewinnung aus trockenen Ritterspornblüten durch Extraktion mit wasserhaltiger alkoh. Salzsäure. Aggregate dunkelbraunroter Täfelchen oder Prismen aus 3%ig. Salzsäure. Krystallisiert schwierig. Enthält 12 Mol. Krystallwasser, von denen 10 im Exsiccator abgegeben werden. Die letzten beiden Mol. W. konnten auch im Xylobad und Hochvakuum nicht entfernt werden. Verliert beim Trocknen etwas HCl. Die getrocknete Substanz beginnt bei 150–160° zu sintern. F. 200–203° unter starkem Aufblähen. Wird durch W. sofort hydrolytisch gespalten, zll. in k. Methylalkohol, wl. in absol. A. Die Farbe der alkoh. Lsg. ist intensiv blautichig rot, beim Verdünnen und Erhitzen mit W. blauer. Lagert sich nicht in eine farblose Pseudoverb. um. In mehr als $\frac{1}{2}$ %ig. Salzsäure nur in der Hitze l. Die Farbe der Lsgg. geht mit Soda in ein sehr beständiges Blau über, das beim Erwärmen über Grün in Gelb umschlägt. Mit Bleiacetat fallen indigblaue Flocken. $FeCl_3$ gibt in schwach salzsaurer wss. oder alkoh. Lsg. intensive Blaufärbung. Wird von Natriumbisulfat entfärbt. FEHLINGSche Lsg. wird in der Hitze deutlich reduziert. $[\alpha]$ für weißes Licht = –1231 bis –1439° ($c = 0,0528$ in 0,1%ig. Salzsäure), $[\alpha]_c = -1364^\circ$. $[\alpha]_{814} = -2273^\circ$ ($c = 0,0132$). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 2 Mol. Glucose, 2 Mol. p-Oxybenzoesäure und 1 Mol. *Delphinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_7Cl$ (VI). Metallglänzende, bräunlich schwarze Täfelchen aus 5%ig. Salzsäure. Enthält 2 Mol. Krystallwasser, von denen eines im Exsiccator, das andere erst im Hochvakuum bei 100° abgegeben wird. Bei 350° noch nicht geschm., ll. in W. Aus der Lsg. fällt nach einiger Zeit die violette Farbbase, beim Erwärmen tritt Isomerisation ein, ll. in A. und Methylalkohol mit purpurroter bis rotvioletter Farbbase, ll. in Salzsäure bis 5%ig., in stärkere nur beim Erwärmen, wl. in verd. Schwefelsäure. Mit Soda schlägt die Farbe in Violett, dann in Blau um. Gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ ein intensives beständiges Blau, in verd. A. oder W. unbeständiges Blauviolett. Reduziert FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte kräftig. Die Absorptionsspektren von Delphininchlorid und Delphinidinchlorid werden beschrieben. *Pseudobase des Delphinidins*, $C_{15}H_{12}O_8$. Aus Delphinidinchlorid beim Erwärmen mit W. unter Zusatz von primärem Natriumphosphat. Farblose Prismen aus W. Enthält wechselnde Mengen Krystallwasser, das im Exsiccator entweicht. Wird bei 120–130° violett, bei höherer Temperatur dunkler unter allmählichem Sintern, ll. in A., Eg., Aceton, zll. in Ä., unl. in Bzl. Gelb l. in Soda. Wird durch Mineralsäuren schon in der Kälte allmählich in die Farbsalze verwandelt. Liefert beim Kochen mit Alkali, Phloroglucin, Gallussäure und Pyrogallol.

VI. *Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere.* (Mitbearbeitet von Ernst H. Zollinger.) Die Isolierung des Anthocyans der Heidelbeere gelingt als Chlorid, während der Farbstoff der dunkelblauen Weintrauben über das Pikrat gereinigt wird. Die violetten Farbbasen beider Farbstoffe erleiden in neutraler Lsg. leicht Umwandlung in die farblosen Pseudobasen. Der Farbstoff der Weintraube, das *Önin*, ist ein Monoglucosid und besteht aus je einem Mol. Farbstoffkomponente (*Önidin*) und Glucose. Analog ist die Beziehung zwischen *Myrtillin*, dem Farbstoff der Heidelbeere, und *Myrtillidin*. Für diesen Fall ist die quantitative Best. und die Identifizierung des Zuckers noch nicht durchgeführt. *Önin* u. *Myrtillidin* stehen einander nahe, und ihre Anthocyanidine sind einander sehr ähnlich. Sie sind jedoch durch die Rk. mit Eisenchlorid oder Alaune leicht zu unterscheiden. Das *Myrtillidin* hat sich als Monomethyläther, das *Önidin* als Dimethyläther des Delphinidins erwiesen. Die Stellung der Methyle ist noch unsicher. Die frühere Annahme GAUTIERs, daß die verschiedenen Rebensorten eine ganze „isologe“ Reihe von Weinfarbstoffen enthalten, ist nicht wahrscheinlich, doch sind geringe Unterschiede in der Methylierung oder in der Bindung von Zucker möglich.

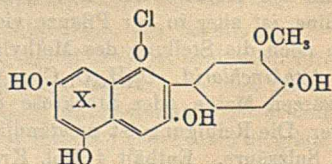
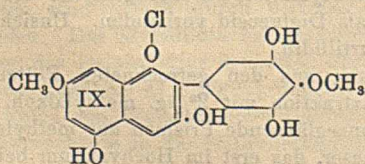
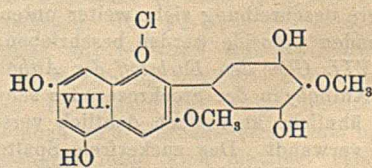
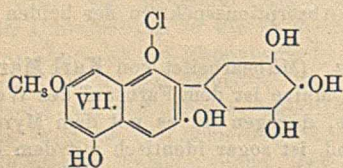
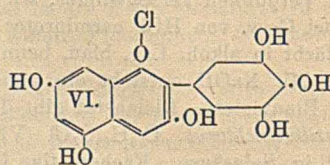
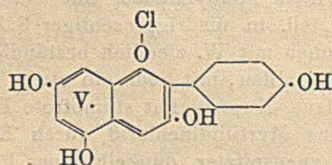
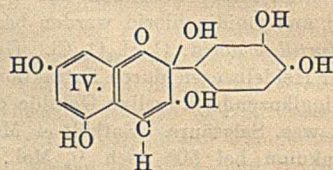
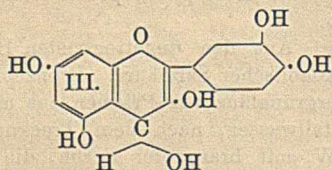
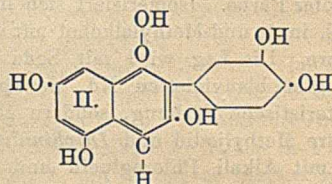
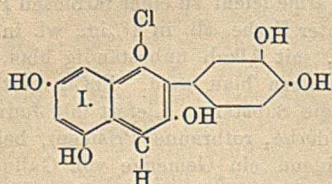
Önin. Gewinnung aus den ungetrockneten Beerenhäuten dunkelblauer norditalienischer Trauben. Ist in neutraler Lsg. unbeständig und verwandelt sich in eine farblose Pseudobase. *Öninpikrat.* Büschel carminroter Nadeln, ll. in h., wl. in k. W., ll. in A., sl. in Methylalkohol. — *Öninchlorid*, $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$. Aus dem Pikrat mit methylalkoh. Salzsäure. Käfergrünlänzende, dunkelrote oder braunrote Prismen aus einem Gemisch von Methylalkohol, A. und 10%ig. Salzsäure. Das feine Pulver ist violettrot. Enthält wechselnde Mengen Krystallwasser, das im Exsiccator fast vollständig abgegeben wird, ll. in k. W. mit braunroter, beim Verdünnen mit unbeständig violetter Farbe. In 5%ig. Salzsäure noch beträchtlich, in stärkerer wenig l., ll. in verd. H_2SO_4 bis zu 10%, ll. in Methylalkohol, zll. in absol. A. mit blautichig roter Farbe. Die wss. Lsg. wird mit Soda oder Alkali ziemlich beständig violettblau. Gibt mit Eisenchlorid oder Alaun keine charakteristische Rk. Im Rotwein ist kaum noch unverändertes Önin vorhanden. $[\alpha]_{D_{20}} = -542^\circ$ ($c = 0,0166$ für wasserfreie Substanz in 0,1%ig. Salzsäure) $[\alpha]_c = -421^\circ$ ($c = 0,0332$). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in je 1 Mol. Glucose u. *Önidinchlorid*, $C_{17}H_{15}O_7Cl$ (VIII). Dunkelbraune, mattbronzeglänzende Prismen oder Nadeln aus 3%ig. Salzsäure. Enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, nach dem Trocknen im Hochvakuum im Acetonbade noch $\frac{1}{2}$ Mol., zll. in k. W. mit braunroter Farbe. Isomerisiert sich in der Wärme leicht zu einer farblosen Pseudobase, ll. in A. und Methylalkohol mit violetter Farbe, zll. in 1%ig., wl. in 3%ig. Salzsäure. Die Lsg. wird mit Soda violett, mit Alkali unbeständig blau. Bleiacetat gibt blauvioletten Nd., der beim Erhitzen blau wird. $FeCl_3$ gibt keine charakteristische Färbung, sondern zerstört die Substanz. Liefert mit Jodwasserstoffsäure Methyljodid und *Delphinidinjodid* (derbe, rotbraune Prismen), beim Erhitzen mit Alkali Phloroglucin und anscheinend ein Gemenge von Gallussäure, einem Methyläther derselben und Pyrogallol. Die Absorptionsspektren von Öninchlorid und Önidinchlorid werden beschrieben.

Myrtillinchlorid, $C_{27}H_{23}O_{12}Cl$. Gewinnung. Aus den ungetrockneten Häuten frischer Heidelbeeren durch Extraktion mit alkoholischer Salzsäure. Bronzebraune, kupfergrünlänzende, kugelige Gebilde oder käfergrünlänzende Prismen aus methylalkoh., wss. Salzsäure. Enthält 4 Mol. Krystallwasser, nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 50° noch $\frac{1}{2}$ Mol., sl. in W. mit braunroter Farbe, die beim starken Verdünnen verschwindet, wl. in A., ll. in Methylalkohol mit blautichig-roter, bei Ggw. von HCl carminroter Farbe, sl. in niedrigprozentiger Salzsäure. $FeCl_3$ färbt in alkoh. Lsg. blau, beim Verdünnen mit W. ziemlich beständig blauviolett. Mit NaOH entsteht ein unbeständiges Blau, mit Soda ein etwas beständigeres Blauviolett. Bleiacetat gibt dunkelblaue, Kupfersulfat stumpfrohe Fällung. — *Myrtillidinchlorid*, $C_{16}H_{13}O_7Cl$ (VII). Aus Myrtillidinchlorid durch Erhitzen mit 20%ig. Salzsäure. Fächerartige Gebilde zugespitzter, dunkelbrauner Prismen. Nähere Beschreibung siehe weiter unten. Die Absorptionsspektren der beiden vstehenden Chloride werden beschrieben.

VII. Über den Farbstoff der *Althaea rosea*. (Mitarbeitet von Karl Martin.) Das Anthocyan der Stockrose oder schwarzen Malve ist dem Farbstoff des Weines sehr ähnlich, aber doch deutlich verschieden, dagegen ist es mit dem Myrtillin nahe verwandt. Das zuckerfreie Spaltungsprod. ist sogar identisch mit dem Myrtillidin der Heidelbeere. Das isolierte Anthocyan ist ein Monoglucosid des Myrtillidins, ist aber in der Pflanze vielleicht als Diglucosid vorhanden. Unsicher ist auch noch die Stellung des Methyls im Myrtillidin.

Althäinchlorid, $C_{22}H_{19}O_{12}Cl$. Gewinnung aus den getrockneten Blüten der schwarzen Malve oder Stockrose durch Extraktion mit 2%ig. methylalkoh. Salzsäure. Die Reinigung ist umständlich. Bronzeglänzende Prismen aus methylalkoh. wss. Salzsäure. Enthält 4 Mol. Krystallwasser, das erst im Hochvakuum bei 100°

vollständig abgegeben wird; ll. in k. W. mit braunroter Farbe, beim Verdünnen oder Erwärmen tritt Umlagerung in eine farblose Pseudobase ein, zll. noch in 5%ig. Salzsäure, ll. in 7%ig. Schwefelsäure mit bläulich braunroter Farbe, zll. in A., ll. in Methylalkohol mit violetter Farbe. Die Lsg. wird mit FeCl_3 intensiv violettblau bis blau, beim Verdünnen mit W. violett. Natronlauge und Soda im Überschuß geben eine blaue Lsg. $[\alpha]_{D20} = -655^\circ$, $[\alpha]_C = -545^\circ$, $[\alpha]_{D20} = -291^\circ$ ($c = 0,0275$ wasserfreies Chlorid in 0,1%ig. Salzsäure). — *Althäinpikrat*. Braune Nadelbüschel oder Prismen. In getrocknetem Zustand braunrot, ll. in k. A., l. in 500 Teilen k. oder 160 Teilen h. W. Althäinchlorid liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure einen noch nicht identifizierten Zucker und *Myrtilidinchlorid* (s. oben). Rotbraune bis braunschwarze Nadeln, lange, rhombische Blättchen oder Drusen von Prismen von metallischem Glanz. Enthält 2 Mol. Krystallwasser, das zum großen Teil im Exsiccator, vollständig erst im Hochvakuum bei 105° abgegeben wird; sl. in A. und Methylalkohol mit tief violetter Farbe, zll. in W. mit braunroter Farbe, aber unter Trübung infolge Hydrolyse. Beim Erwärmen tritt Aufhellung ein; ll. in 1%ig. Salzsäure, wl. in 3%ig. Natronlauge und Soda geben blaue Lsg., Bleiacetat blauen, Kupferacetat rotvioletten Nd. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 intensiv blaue, beim Verdünnen mit W. violette Färbung. Reduziert



FEHLINGSche Lsg. in der Hitze. Gibt bei der Spaltung mit Alkali Phloroglucin und anscheinend Gallussäure, mit Jodwasserstoffsäure Delphinidinjodid.

VIII. Über den Farbstoff der wilden Malve. (Mitbearbeitet von Walter Mieg.)

Das Anthocyan der violett blühenden wilden Malve oder Waldmalve wird als *Malvin*, seine Farbstoffkomponente als *Malvidin* bezeichnet. Das Malvin ist ein Diglucosid. Sein Anthocyanidin ist isomer mit dem Önidin und nahe verwandt mit ihm. Es liefert wie dieses mit Jodwasserstoffsäure Delphinidin und ist eine Dimethylverb. desselben, vom Önidin nur durch die Stellung eines Methyls unterschieden. Während Önidin beim Erhitzen mit Alkali Phloroglucin liefert, entsteht aus dem Malvidin ein Phloroglucinmonomethyläther.

Malvin. Gewinnung. Aus den getrockneten Blüten der Waldmalve durch Extraktion mit methylalkoh. Salzsäure. Die Reinigung geschieht über das Pikrat. — *Malvinpikrat*. Metallglänzende, haarfeine, rote Nadeln; wl. bei Ggw. von Pikrinsäure. — *Malvinchlorid*, $C_{29}H_{35}O_{17}Cl$. Aus dem Pikrat mit methylalkoh. Salzsäure. Braunrote, käfergrün glänzende Prismen oder Nadeln aus verd. Salzsäure, die in der Durchsicht purpurrot sind. Hat keinen F. Beginnt bei 165° sich stark aufzublähen. Enthält 8 Mol. Krystallwasser, die im Exsiccator vollständig abgegeben werden; zwl. in W. mit blautichig roter Farbe, wl. schon in k., 1%ig. Salzsäure, ll. in 7%ig. Schwefelsäure mit blautichig roter Farbe, ll. in Methylalkohol mit purpurroter Farbe, zll. in A. $FeCl_3$ u. Alaun bewirken keine Farbänderung. Bleiacetat gibt violette Fällung. Eine frisch bereitete wss. Lsg. gibt mit Soda schöne Blaufärbung. Isomerisiert sich in verd. Lsg. sehr leicht zur farblosen Pseudobase. Reduziert FEHLINGSche Lsg. bei kurzem Kochen. Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in 2 Mol. Glucose u. 1 Mol. *Malvidinchlorid*, $C_{17}H_{15}O_4Cl$ (IX.). Dunkelbraune, bronzeglänzende Prismen oder Nadeln aus 20%ig. Salzsäure. Enthält 2 Mol. Krystallwasser, von denen eines im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, das andere erst bei 105° entweicht; ll. in absol. A. mit violettstichig roter Farbe, die beim Verdünnen mit W. verschwindet. Vorübergehend in Methylalkohol mit purpurroter Farbe l.; nach kurzer Zeit Abscheidung blutroter, violett durchscheinender Krystalle. Selbst in 0,1%ig. Schwefelsäure nur vorübergehend l., swl. in Salzsäure, selbst bei geringer Konzentration, zll. in W. mit rötlichbrauner, beim Erwärmen purpurroter Farbe. Alkali und Soda geben bei Vermeidung eines Überschusses violette, dann beständige blaue Färbung. $FeCl_3$ und Alaun geben keine Farbrk. Bleiacetat liefert rotviolette Fällung. FEHLINGSche Lsg. wird beim Kochen reduziert. Liefert mit Jodwasserstoffsäure Delphinidinjodid u. bei der Spaltung mit Alkali Phloroglucin, Gallussäure und Monomethyläther dieser beiden Verb. *Malvidinpikrat*. Rotbraune Nadelchen; wl.

IX. Über den Farbstoff der Päonie. (Mitbearbeitet von Thomas J. Nolan.)

Die Päonienblüte enthält einen ähnlichen Farbstoff, wie die Rose und ähnliche Begleitstoffe. Das als *Päonin* bezeichnete Anthocyan ist nicht mit dem Cyanin identisch, aber nahe verwandt. Es ist ein Diglucosid, dessen zuckerfreie Farbstoffkomponente, das *Päonidin*, ein Monomethylderivat des Cyanidins ist. Die Methylgruppe steht nicht an einem Hydroxyl des Pyryliumkernes.

Päoninchlorid, $C_{28}H_{33}O_{16}Cl$. Gewinnung aus getrocknetem Päonienblüten durch Extraktion mit methylalkoh. Salzsäure. Reinigung mit HCl-haltigem Gemisch von Methylalkohol u. Eg. Glänzende, rotviolette Nadeln aus $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure. F. 165° unter Verkohlung. Enthält 5 Mol. Krystallwasser, das im Exsiccator fast vollständig abgegeben wird. Die Färbungen und Rkk. der Lsgg. ähneln sehr denjenigen des Cyanins. Die Farbe der alkoh. Lsg. ist mehr rot als beim Cyanin; sll. in k. W., zll. in absol. A. In beiden Lsgg. beginnt alsbald Isomerisation; wl. in verd. Salzsäure u. verd. Schwefelsäure. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ kaum verändert, beim Verdünnen mit W. wird die Farbe violettrot. Alaun gibt rotviolette Farbe.

$[\alpha] = -191^\circ$ für weißes Licht (0,0963 g wasserfreie Verb. in 20 ccm 0,05%ig. Salzsäure). Liefert bei Kochen mit verd. Salzsäure 2 Mol. Glucose u. 1 Mol. *Päonidinchlorid*, $C_{16}H_{18}O_6Cl$ (X.). Lange, in der Durchsicht rötlich graubraune Nadeln aus 20%ig. Salzsäure. Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das schon im Exsiccator vollständig abgegeben wird; ll. mit violetter Farbe in A., zll. mit braunroter Farbe in k. W. Beim Kochen rasch Entfärbung. Die alkoh. Lsg. wird mit W. bräunlichrot, mit Kaliumacetat violett. W. scheidet dann braune Flocken ab. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine intensive Farbrk. aber doch einen Umschlag in Violettrot; wl. in k., 1%ig. Salzsäure. — *Päonidinpikrat*. Braunrote Nadeln. Päonidinchlorid liefert mit Jodwasserstoffsäure Cyanidinjodid.

X. *Über Variationen der Blütenfarben*. (Mitbearbeitet von **Heinrich Mallison**.) Die Strukturformeln des Cyanidins u. Pelargonidins, die bisher nur mit Vorbehalt gegeben werden konnten, sind jetzt bewiesen worden. Die in der vorstehend referierten Arbeit III. als noch ausstehend erwähnte Reduktion des Quercetins zu *Cyanidin* ist jetzt gelungen (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 769; C. 1914. II. 1359) u. die Formel des *Pelargonidins* konnte durch dessen Synthese bestätigt werden (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 886; C. 1914. II. 1360). Von den in den Pflanzen vorkommenden Glucosiden sind besonders leicht und sicher Cyanin und Pelargonin zu erkennen. Die Vff. haben nun an Pflanzen, welche diese beiden Farbstoffe enthalten, Beobachtungen hinsichtlich der Variation der Blütenfarben gemacht. Die Veränderlichkeit der Farbe, welche die Blüte von Natur und unter der Hand des Züchters zeigt, beruht auf mehreren Umständen, nämlich auf der B. verschiedener Anthocyane in einer Pflanzenart und sogar in einer Blüte, ferner auf den großen Schwankungen im Farbstoffgehalt, auf der verschiedenen Rk. des Zellsaftes und auf der Mischung mit gelben Pigmenten, die ihrerseits sehr verschiedenartig sein können.

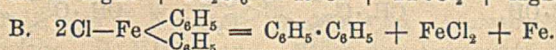
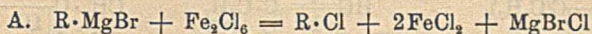
So wurde in rosenfarbigen Kornblumen, in denen Cyanin in saurer Bindung erwartet wurde, Pelargonin gefunden, in einer violettroten Pelargonie andererseits überwiegend Cyanin. In braunroten Gartendahlie wurde Cyanin, in scharlachroten Sorten hingegen Pelargonin gefunden. Die Feldkornblume enthält ca. 0,7% Cyanin, die dunkelpurpurrote, gefüllte Kornblume dagegen etwa 14%. Ferner geht aus den Eigenschaften der isolierten Anthocyane hervor, daß dieselben in roten Blüten an Pflanzensäuren gebunden, in violetten als neutrale Farbstoffe u. in den blauen Blüten als Salze mit den Alkalien oder anderen Metallen auftreten. Die Abhängigkeit von der Rk. des Zellsaftes bedingt daher, daß die Vorkommnisse eines einzigen Anthocyans vielfarbig sind, während die verschiedenen Anthocyane, nämlich die im Sauerstoffgehalt differierenden und die homologen, unter gleichen Umständen von Acidität oder Alkalinität ähnliche, sogar zum Verwechseln ähnliche Farbtöne zu erzeugen vermögen. Außerdem entstehen die verschiedensten Mischöne durch Kombination der Anthocyane mit den gelben Pigmenten. Unter den letzteren kann man 3 Gruppen unterscheiden: 1. Die indifferenten Carotinoide, hauptsächlich Carotin und Xanthophyll, 2. die mit Zuckern gepaarten Flavonfarbstoffe und 3. die noch nicht chemisch untersuchten, im Zellstoff gel. Farbstoffe, welche von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden. Der früher als Merkmal der Anthocyane angegebene Umschlag mit Alkalien in Grün rührt daher, daß manche neben den Anthocyanen vorhandene Farbstoffe in indifferenten oder saurer Fl. fast farblos erscheinen, mit Alkali aber intensiv gelb werden und so mit den Anthocyanen eine Mischfarbe liefern. Außerdem können aus reinen Anthocyanen grüne, alkal. Lsgg. entstehen, wenn ein Teil des Anthocyans zur Pseudobase isomerisiert ist, weil die farblosen Carbinole der Anthocyane intensiv gelbe Alkalisalze liefern.

Zum Schluß werden die verschiedenen Methoden zur Gewinnung der Antho-

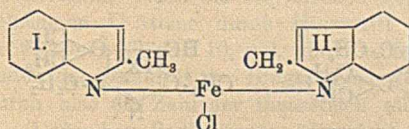
cyane nochmals zusammengestellt u. die Gewinnung von *Cyanin* aus der dunkelroten Dahlie und von *Pelargonin* aus der scharlachroten Dahlie beschrieben. (LIEBIGS Ann. 408. 1—162. 18/2. 1915. [5/11. 1914.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.)

POSNER.

Bernardo Oddo, *Untersuchungen über die Darstellung der Ferropyrrole*. I. Mitteilung. Nach Darlegung der Ansichten des Vfs. über die Natur der Bindung des Fe, bezw. Mg an den Pyrrolkern in den Verb. der Blutfarbstoff-, bezw. Chlorophyllreihe berichtet Vf. über die Einführung des Fe in organische Komplexe mittels der GRIGNARDSchen Verb. Bei aliphatischen Magnesiumhalogeniden wirkt Fe_2Cl_6 nur chlorierend (Überführung von Alkyljodid, bezw. -bromid in das entsprechende Chlorid) (Gleichung A.). Bei aromatischen u. fettaromatischen



Radikalen Zusammentreten je zweier organischen Radikale ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr} - \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgBr} - \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). Doch nimmt Vf. die intermediäre B. einer organischen Eisenchlorverb. (z. B. I.) an (Gleichung B.). Bei Derivaten



mit Pyrrolkernen ist die Haftung des Fe am heterocyclischen Kern fester. Die Mg-Verb. des α -Methylindols lieferte ein Prod. der Zus. II., feste, gelbe M., kann ihr Cl verlieren, besitzt weder

scharfen F., noch Zers.-Punkt; schwärzt sich unter Sintern von 130° ab, ist bei 230° zers., aber noch nicht vollständig geschm. Die Unters. wird fortgesetzt. (Gazz. chim. ital. 44. II. 268—78. 18/9. [August] 1914. Pavia. Allgem. Chem. Inst. der Univ.)

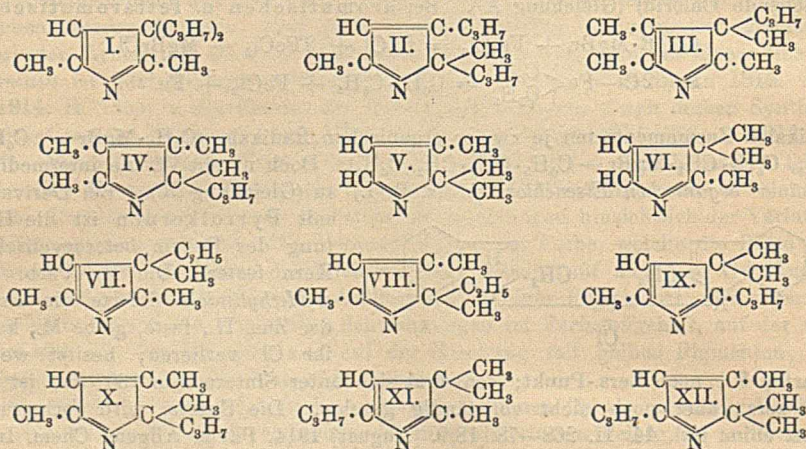
CZENSNY.

G. Plancher und Bruno Tanzi, *Über die Basen, welche sich bei der Alkylierung der Pyrrole bilden*. Die Methode der Alkylierung mittels der Pyrrolmagnesiumsalze wurde auf verschiedene andere Pyrrole ausgedehnt. Dabei wurde bei Wiederholung der Verss. von HESS und WISSING (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1420) gefunden, daß die bei der Einw. von Äthyljodid auf 2,3,5-Trimethylpyrrolmagnesiumbromid erhaltene Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ in Wirklichkeit die Zus. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ hat und sich in ihren Eigenschaften vollständig denen der früher beschriebenen und im Nachfolgenden erwähnten Verb. anschließt. Ebenfalls kann man aus dem Prod. der Rk. von ODDO und MAMELI (Gazz. chim. ital. 43. II. 504; C. 1914. I. 475) auf Pyrrol eine Base $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$ von analogen Eigenschaften isolieren.

Einw. von Isopropyljodid auf 2,5-Dimethylpyrrolmagnesiumjodid liefert 2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrrol, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$, fest, Kp. $216-217^\circ$, eine Base $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$, Kp. $86-110^\circ$, besitzt schwachen Nicotingeruch und erfrischenden Geruch, Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$, Krystalle aus A., F. $173-174^\circ$, u. eine dieser isomere Base, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$, Verb. von ziemlich ausgeprägtem Camphergeruch, Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$, F. 107° . Den letzten beiden Basen dürften wohl die beiden Formeln der Dimethyldiisopropylpyrrolenine (I. und II.) zukommen, wobei sich freilich die einzelnen Formeln noch nicht verteilen lassen. Die Konstitution des 2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrrols wurde durch seine Verschiedenheit von dem 2,5-Dimethyl-N-isopropylpyrrol bewiesen, das auf folgende Art bereitet wurde. Durch Kondensation von Diacethernsteinsäureester mit Isopropylamin in essigsaurer Lsg. wurde der Diäthyläther der N-Isopropyl-2,5-dimethyl-3,4-pyrroldicarbonsäure gewonnen, welcher beim Verseifen (mit verd.

KOH) die freie Säure, $C_{11}H_{15}O_4N$, Krystalle aus A., Zers.-Punkt ca. 200° , liefert. Diese Säure endlich gibt bei der Dest. α' -Dimethyl-N-isopropylpyrrol, welches eine Fl. vom Kp. $182-183^\circ$, also verschieden von dem 2,5-Dimethyl-3-isopropylpyrrol ist.

Einw. von Isopropyljodid auf Tetramethylpyrrylmagnesiumjodid führt zur B. eines *Tetramethylisopropylpyrrolanins*, $C_{11}H_{19}N$ (III. oder IV.), ölige, nach Pfefferminze riechende Base, liefert ein krystallinisches Chlorhydrat und ein *Pikrat*, $C_{17}H_{23}O_7N_4$, F. $152-153^\circ$. — Bei der durch Einw. von Methyljodid auf Pyrrylmagnesiumbromid erhaltenen Reaktionsflüssigkeit wurden die pyrrolischen Prodd. nicht weiter untersucht. Aus dem basischen Teil wurde eine *Verb.* $C_7H_{11}N$ isoliert mittels ihres *Pikrats*, $C_{13}H_{14}O_7N_4$, F. $218-219^\circ$ (gereinigt aus absol. A.). Die Base ist vielleicht ein Trimethylpyrrolenin (V. oder VI.). Äthyljodid +



2,3,5-Trimethylpyrrylmagnesiumjodid liefert eine *Base* $C_9H_{15}N$, Öl von erfrischendem Geruch, *Pikrat*, $C_{15}H_{19}O_7N_4$, F. $199-200^\circ$ (gereinigt aus absol. A.) (dagegen HESS und WISSING: F. 138°). Daneben scheint sich noch eine geringe Menge einer anderen Base zu bilden, da aus der Mutterlauge noch ein (roh) bei $148-149^\circ$ schm. *Pikrat* erhalten wurde. Der Base kann die Formel VII. oder VIII. zukommen. Einw. von Methyljodid auf α -Methyl- α' -isopropylpyrrylmagnesiumjodid liefert einen Pyrrolteil, der von $95-215^\circ$ sd., u. dessen oberhalb 200° übergelender Anteil beim Abkühlen erstarrt. Der Pyrrolenteil enthält eine Base, *Trimethylisopropylpyrrolenin*, $C_{10}H_{17}N$ (eine der Formeln IX—XII.), Geruch erfrischend; *Pikrat*, $C_{16}H_{20}O_7N_4$, F. $121-122^\circ$.

Aus ihren Ergebnissen leiten die Vff. die Regeln ab, daß bei Verwendung von Tetramethylpyrrol als organischer Magnesiumkomponente sowohl mit Methyl- wie mit Isopropyljodid eine Base mit nur einem Alkyl mehr entsteht. 2,3,5-Trimethylpyrrol gibt dementsprechend eine Base mit ebenfalls einem Alkyl mehr. α, α' -Dimethylpyrrol und α, α' -Methylisopropylpyrrol geben eine Base mit zwei Alkylen mehr, während endlich in das Pyrrol selber drei Alkyle eintreten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 412—17. 18/11. [28/10.] 1914. Parma. Allg. Chem. Lab. der Univ.)

CZENSNY.

Ad. Jolles und Erw. Schwenk, *Beitrag zur Darstellung des indoxylschwefelsauren Kaliums (Indican)*. Vorläufige Mitteilung. Die Darst. erfolgte nach dem Chlorsulfosäureverf. von VERLEY-CZAPEK (Monatshefte f. Chemie 35. 635; C. 1914. II. 830). Eine Lsg. von 3 g N-Acetylindoxyl wurde zu der von 20 g Chlorsulfo-

säure in viel gekühltem Pyridin gegeben, nach 2 Tagen vom Pyridinchlorhydrat abgesaugt, das Filtrat vom Pyridinüberschuß im Vakuum befreit, das noch gebundene Pyridin durch wss. KOH freigemacht und durch neuerliche Vakuumdest. entfernt. Der mit W. verd. Rückstand, mit Tierkohle, dann mit CO₂ behandelt, wurde nach Eindampfen bis fast zur Trockene u. Zusatz von wasserfreiem Na₂SO₄ mit starkem A. extrahiert, die nach starkem Einengen und Abkühlen filtrierte Lsg. mit Ä. gefällt, die Fällung nach Lösen in starkem A. wiederholt, schließlich mit W. aufgenommen und nach Behandlung mit Tierkohle eingedampft. Es wurden 0,35 g schön ausgebildete, aber noch leicht hellgelbe Blättchen von dem bekannten Verhalten des Indicans erhalten. Best. des S ergab 35,61 statt 38,2%. Weitere Reinigung war bei der geringen Menge nicht möglich. (Biochem. Ztschr. 68. 347 bis 349. 8/2. 1915. [19/11. 1914.] Wien. Chem.-mikrosk. Lab. von Dr. M. u. Prof. A. JOLLES.) SPIEGEL.

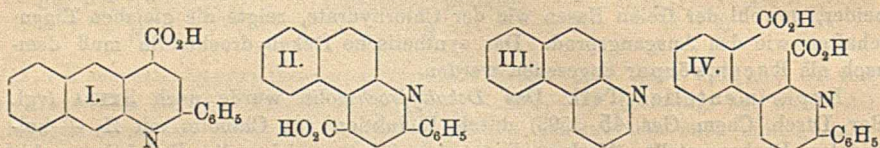
L. Mascarelli und F. Nigrisoli, *Spaltung des Dekahydrochinolins in seine optischen Antipoden*. II. Mitteilung. Außer dem Dekahydro-β-naphthol (vgl. I. Mitt., MASCARELLI, RECUSANI, Gazz. chim. ital. 42. II. 35; C. 1912. II. 1117) zeigen auch noch andere Verbb. die Eigentümlichkeit, in weniger stereoisomeren Formen vorzukommen, als theoretisch möglich sind. Dies geschieht nach Vff. stets dann, wenn bei bicyclischen Verbb. die zwei zentralen, beiden Kernen gemeinsamen C-Atome durch Hinzutritt von Substituenten as. werden. Denn beide C-Atome (9 und 10, vgl. die Bezifferung der ersten Mitt. I. c.) müssen aus Gründen der Stabilität der Ringsysteme stets entgegengesetzte Rotation aufweisen, wodurch also die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren um zwei vermindert wird. Denselben Bedingungen entspricht auch das Dekahydrochinolin. Die reine Verb., F. 48,5°, Kp. 203—205° wurde mittels der d-Bromcamphersulfonate in die beiden optischen Antipoden d- und l- zerlegt. Das Gemisch gleicher Teile beider, sowohl der freien Basen wie der Chlorhydrate, zeigte die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsprod. Das synthetische Dekahydrochinolin muß demnach als Racemkörper angesehen werden.

Experimenteller Teil. Das Dekahydrochinolin wurde nach SKITA (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3593) durch Reduktion von Chinolin mit H₂ + kolloidalem Pt hergestellt. Merkwürdigerweise führten nicht alle Reduktionen bis zum Dekahydroderivat (vgl. dazu auch SKITA, Chem.-Ztg. 1914. 605). — d-Bromcamphersulfonat des d-Dekahydrochinolins, Nadeln aus W., F. 239—240°, l. in der Wärme in A. und Methylalkohol, ll. in Essigsäure und Chlf., swl. in Bzl., Aceton u. Essigester; $[\alpha]_D^{25} = + 69,53$ (in 2,03% ig. wss. Lsg.) = + 72,26 (in 0,80% ig. wss. Lsg.) $[M]_D^{25} = 320,0$ (Mittelwert). — d-Dekahydrochinolin, C₉H₁₇N, Kp. 200 bis 202°, kompakte weiße M., F. 75—76°, schwaches Sintern bei 70°; $[\alpha]_D^{25} = + 4,57$ (in 2,84% ig. alkoh. Lsg.) = + 4,75 (in 4,00% ig. alkoh. Lsg.) $[M]_D^{25} = 6,69$ (Mittelwert). Der Geruch ähnelt dem der fetten Basen und erinnert flüchtig an Pfefferminze, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, sl. in Ä. u. A., swl. in W.; zieht Feuchtigkeit und CO₂ an. — Chlorhydrat, Krystalle aus W., F. 303 bis 304°, Rotationsvermögen in wss. Lsg. sehr schwach. — d-Bromcamphersulfonat des l-Dekahydrochinolins, bildet ein schwierig zu reinigendes Prod. von nicht ganz konstanten physikalischen Eigenschaften. Als am reinsten wurde das folgende Prod. betrachtet (vgl. auch folgendes Ref.), Krystalle, F. 192°; $[\alpha]_D^{25} = + 61,3$ (Mittel aus mehreren Bestt. in wss. Lsg. verschiedener Konz.); $[M]_D^{25} = + 276,0$ (Mittelwert). — l-Dekahydrochinolin, farbloses, stark brechendes Öl; Kp. 200—201°, erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen M., F. 74—75°, Erweichen bei 70°; $[\alpha]_D^{25} = - 4,58$ (in 7,31% ig. alkoh. Lsg.) $[M]_D^{25} = - 6,37$. — Chlorhydrat, Tafeln aus HCl-haltigem W., F. 305°, Schwärzen bei 300°, Drehungsvermögen in

wss. Lsg. sehr schwach. Außer den vorherbeschriebenen Salzen wurde in der Mutterlauge ein reichlicher, gummiartiger Rückstand beobachtet, dessen Reinigung und Identifizierung bis jetzt noch nicht gelungen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 276—81. 14/10. [23/9.] 1914. Bologna. Allg. Chem. Lab. der Univ.) CZENSZNY.

L. Mascarelli, *Spaltung des Dekahydrochinolins in seine optischen Antipoden*. III. Mitteilung. (II. Mitt. s. vorsteh. Ref.) Vf. bringt genaue Angaben über die bei der fraktionierten Zerlegung der aus dem d-Bromcamphersulfonat des l-Dekahydrochinolins erhaltenen Fraktionen. Die Fraktion vom F. 175° (s. vorhergeh. Ref.) wird für die eigentliche gehalten, zumal da auch die gefundene Mol.-Refr. mit der aus den Komponenten berechneten nahe übereinstimmt. Vf. schiebt die Schwierigkeiten der Reinigung des Prod. auf das eventuelle Vorhandensein zweier Formen der d-Bromcamphersulfosäure u. führt dazu Beobachtungen anderer Autoren an, die in Übereinstimmung mit seinen Vermutungen stehen. Die geringen absoluten Drehungswerte der beiden Dekahydrochinoline werden der nur geringen Asymmetrie der Verb. zugeschrieben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 281—83. 14/10. [23/9.] 1914. Cagliari. Chem.-Pharm. Lab. der Univ.) CZENSZNY.

R. Ciusa, *Untersuchungen über die Doebnersche Reaktion*. I. Mitteilung. Bei der Einw. eines Aldehyds, z. B. Benzaldehyd, auf Brenztraubensäure und β -Naphthylamin entsteht eine Phenyl-naphthocinchoninsäure, welcher sowohl Struktur I. wie Struktur II. zukommen kann. DOEBNER, der Entdecker der Rk., und andere (vergl. MARKWALD, LIEBIGS Ann. 272. 331; 279. 1) gaben der Verb. die Struktur II., ohne indessen einen Beweis dafür zu erbringen. Diesen hat jetzt Vf. erbracht durch Oxydation des aus der Cinchoninsäure entstehenden α -Phenyl- β -naphthochinolin (III.) zur Diphenylpyridindicarbonsäure (IV.). Gleichzeitig gelang

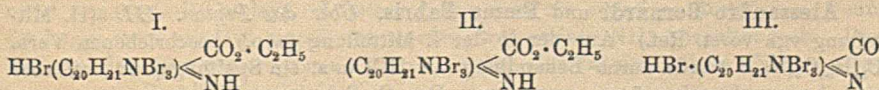


es Vf., bei der Rk., die die Abspaltung von 1 Mol. Wasserstoff verlangt, als sekundäres Prod. Hydrierungsprodd. der α -Phenyl- β -naphthocinchoninsäure aufzufinden, die wahrscheinlich ein isomorphes Gemisch von Dihydro- und Tetrahydro- α -phenyl- β -naphthocinchoninsäure darstellen, weil sie in Alkalien ll. sind, mit Methylsulfat in Alkali einen Methyl ester geben, bei der Oxydation mit Permanganat in Alkali in das nicht hydrierte Prod. übergehen und bei der Dest. mit Natronkalk, wie das nicht hydrierte Prod., α -Phenyl- β -naphthochinolin liefern. Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin ergab beim Hydrierungsprod. Tetrahydro- β -naphtho- α -phenylcinchoninsäure, doch nimmt Vf. an, daß dieselbe schon vorher in dem Ausgangsmaterial enthalten gewesen ist. Bei Benzoylierung des Methyl esters ergab sich das Benzoylderivat des Esters, welches beim Verseifen nur die Methylgruppe verlor und in Benzoyltetrahydro- β -naphtho- α -phenylcinchoninsäure, $C_{27}H_{21}O_3N$, überging. Man muß also auch beim Methyl ester annehmen, daß hier ein Gemisch aus Dihydro- und Tetrahydroprod. vorliegt. Auch bei der Darst. der α -(p)-Dimethylaminophenyl- β -naphthocinchoninsäure wurde als sekundäres Prod. eine Dihydro-säure erhalten, dagegen gelang es bis jetzt nicht, aus den Prodd. der Rk. mit α -Naphthylamin event. gebildete Hydrierungsstufen zu fassen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 262—65. 14/10. [4/9.] 1914. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

R. Ciusa und G. Buogo, *Untersuchungen über die Doebnersche Reaktion*. II. Mitteilung. Enthält im wesentlichen die experimentellen Daten zu den Angaben der I. Mitteilung (s. vorhergehendes Ref.) *Diphenylpyridindicarbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_4N$ (Formel s. vorsteh. Ref.), durch Kochen von α -Phenyl- β -naphthochinolin mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. am Rückflußkühler bis zur Entfärbung. Krystalle aus Bzl. mit 1 Mol. Bzl., F. 195°, wird bei 100° benzolfrei: weißes krystallinisches Pulver, F. 198°; Ag-Salz, weißes Pulver, schwärzt sich rasch. Hydrierungsprod. krystallisiert beim Abkühlen aus, nachdem man das Hauptprod. in der Wärme sich hat abscheiden lassen. Krystalle aus Xylol oder Essigsäure + Amylalkohol, F. 226°. *Methylester*, $C_{31}H_{17}O_2N$, bezw. $C_{21}H_{19}O_2N$, Krystallrosetten, F. 134°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, die Lsg. in Bzl. fluoresciert schwach. — *α -Phenyl- β -naphthocinchoninsäure*, $C_{20}H_{15}O_2N$, Schuppen, F. 294°. *Methylester*, $C_{21}H_{15}O_2N$, Nadeln, F. 125°. *Tetrahydronaphthophenylcinchoninsäure*, $C_{30}H_{17}O_2N$, Schuppen aus Eg., F. 232°, Na-Salz, Blättchen. — *Benzoylderivat des Tetrahydro- α -phenyl- β -naphthocinchoninsäuremethylesters*, $C_{28}H_{23}O_3N$, Schuppen aus A., F. 211°. Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht das *Benzoylderivat der Tetrahydro- α -phenyl- β -naphthocinchoninsäure*, $C_{27}H_{21}O_3N$, Nadeln aus A., F. 221°. — *Dihydro- β -naphtho- α (p)-dimethylaminophenylcinchoninsäure*, aus den Mutterlaugen der Einw. von Brenztraubensäure auf β -Naphthylamin und Benzaldehyd (N. B. gemeint ist wohl Dimethylaminobenzaldehyd, der Ref.), $C_{22}H_{20}O_2N_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, amorphe M. durch Fällen der Lsg. in NH_3 mit verd. Essigsäure, liefert bei der Dest. über Natronkalk die selbe Base vom F. 246° wie das nicht hydrierte Prod. (vgl. SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1743). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 265—70. 14/10. [4/9.] 1914. Bologna. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Virginio Lucchini, *Aristochinin und Euchinin*. Kritische Bemerkungen zur Arbeit BIGINELLIS (Boll. Chim. Farm. 53. 294; C. 1914. II. 1455). (Boll. Chim. Farm. 53. 731—32. 1/11. [15/10.] 1914. Mombello. Apotheke der Mailänder Provinzialirrenanstalt.) GRIMME.

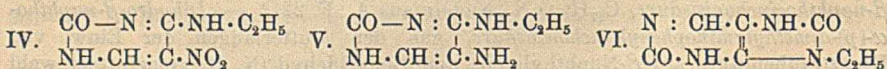
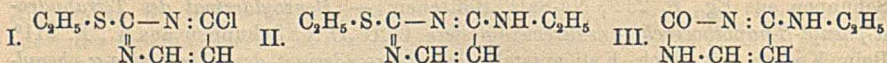
R. Ciusa und L. Vecchiotti, *Über Strychnin und Brucin*. Wie CIUSA und SCAGLIARINI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 84; C. 1912. II. 838, gezeigt haben, entsteht aus *Isostrychnin* durch Einw. von Br in Eg. und nachfolgende Behandlung mit sd. A. die Verb. I. Die Auffassung dieser Verb. als ein Bromhydrat ist jetzt dadurch bestätigt worden, daß aus ihr durch Behandeln mit verd. NH_3 die freie Base $C_{23}H_{27}O_2N_2Br_3$ (II) dargestellt wurde, farblose Nadeln, mäßig l. in A., unl. in Ä., ll. in Säuren. Das zugehörige Goldsalz, $C_{23}H_{27}O_2N_2Br_3 \cdot HAuCl_4$, bildet gelbe, in W. swl. Nadeln.



Wird das Bromhydrat (I.) zunächst mit verd. Sodalsg., dann mit verd. NH_3 behandelt, so erhält man ein Gemenge von bromhaltigen Verb., aus welchem durch Extraktion mit sd., verd. HBr das Bromhydrat (III.) isoliert werden kann. Es krystallisiert in gelblichen Schuppen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. — Durch Einw. von HNO_3 auf *Brucin* entsteht bekanntlich das Kakothelin, das Nitrat einer nitrierten Base, $C_{21}H_{21}(NO_2)O_5N_2$. Wird *Kakothelin* mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Soda behandelt, so erhält man ein *Dioxim*, $C_{21}H_{19}O_4N_2:(NOH)_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$, goldgelbe Nadeln, F. 319—320°, l. in Säuren und in Alkalien, unl. in organischen Solvenzien. Dieses Dioxim wird von den Vf. eingehender untersucht

werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 480—83. 2/12. [4/9.] 1914. Bologna. Univ.-Lab.) PRAGER.

Carl O. Johns und Byron M. Hendrix, *Untersuchungen über Purine. XV. Über 2-Oxy-5-amino-6-äthylaminopyrimidin und 2,8-Dioxy-9-äthylpurin.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 17. 1; C. 1914. I. 1174.) Durch Erhitzen von 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin (I.) mit wss. Äthylamin erhält man 2-Äthylmercapto-6-äthylaminopyrimidin (II.), Öl, Kp_{11} 199,5°. Wird diese Verb. mit konz. HCl erhitzt, so entsteht 2-Oxy-6-äthylaminopyrimidin (III.), Prismen aus A., F. 218°, ll. in h. W., A., unl. in Ä., Bzl. Nitrierung dieser Base mit rauchender $HNO_3 + H_2SO_4$ ergibt 2-Oxy-5-nitro-6-äthylaminopyrimidin (IV.), Prismen aus W., Zers.-Punkt 275°, unl. in Ä., wl. in h. A., zl. in h. W. Löst man die Nitroverb. in NH_3 -Lsg. u. versetzt mit $FeSO_4$, so erfolgt Reduktion zu 2-Oxy-5-amino-6-äthylaminopyrimidin (V.),



Prismen aus h. W., Zers.-Punkt 240°, unl. in Ä., ll. in h. W. Durch Erhitzen dieser Verb. mit Harnstoff auf 170—180° erhält man 2,8-Dioxy-9-äthylpurin (VI.), Prismen aus W., Zers.-Punkt oberhalb 300°, unl. in Ä., zl. in h. W. (Journ. of Biol. Chem. 19. 25—30. Sept. 1914. YALE University.) HENLE.

Alessandro Bernardi und Emma Fabris, *Über das Pepton. II.* (I. Mitt. vgl. Biochem. Ztschr. 60. 56; C. 1913. I. 1193.) Aus dem bei Behandlung d. wss. Lsg. von Wittepepton mit $Cu(OH)_2$ entstehenden unl. Rückstand wurden durch Lösen in verd. NH_3 , Entkupfern mit H_2S und Aussalzen des einen Bestandteils noch zwei Proteinderivate gewonnen. — Verb. $C_{67}H_{127}O_{37}N_{19}S_2$, gelbbraun, amorph, zl. in W. mit saurer Rk. und Dunkelgelbfärbung, fällt durch 20% $(NH_4)_2SO_4$ aus; Biuretrk. negativ, MILLONS, Xanthoproteink. positiv, mit Essigsäure Trübung, mit konz. HNO_3 gleichfalls, bei Überschub verschwindend. — Verb. $C_{44}H_{83}O_{24}N_{11}S$ gelblich, amorph, sl. in k. W., sich dabei dunkler färbend, mit sehr schwach alkal. Rk., Biuret-, MILLONS, Xanthoproteink. positiv, mit konz. HNO_3 und Essigsäure, auch bei Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ - oder konz. $NaCl$ -Lsg., keine Trübung. (Biochem. Ztschr. 68. 436—40. 8/3. 1915. [22/11. 1914.] Bologna. Institut für pharmazeutische und toxikologische Chemie der Univ.) SPIEGEL.

Alessandro Bernardi und Emma Fabris, *Über das Pepton. III.* (II. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Aus der in der I. Mitteilung (s. o.) beschriebenen Verb. $C_{51}H_{94}O_{34}N_{14}S$ wurde durch Behandlung mit HCl u. a. ein Spaltungsprod., offenbar eine Aminopolycarbonsäure, gewonnen. Das Cu-Salz kristallisiert aus konz. wss. Lsg. nach Zusatz von Aceton in schönen blauen Büscheln, beginnende Zers. bei 200°, F. 211° unter vollkommener Spaltung. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_{29}O_{30}N_5Cu_2$, worin aber vielleicht noch Krystallwasser ist. (Biochem. Ztschr. 68. 441—43. 8/3. 1915. [22/11. 1914.] Bologna. Inst. für pharmazeutische u. toxikolog. Chemie der Univ.) SPIEGEL.

Alfred W. Bosworth und Lucius L. van Slyke, *Der Phosphorgehalt des Cascins.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 14. 203; C. 1913. I. 2043.) Die Analyse von sorgfältig gereinigten Caseinpräparaten hat ergeben, daß Casein nur 0,7% P und

nicht, wie früher angenommen, 0,85% P enthält. (Journ. of Biol. Chem. 19. 67 bis 71. Sept. 1914. Geneva, New York. Agricultural Experiment Stat.) HENLE.

Physiologische Chemie.

J. L. Kritschewsky, *Über bakterielle Agglutinine und Präcipitine vegetabilischer Herkunft im Zusammenhange mit der Frage über die Fähigkeit der Pflanzen, Immunitätskörper zu produzieren.* Die Pflanzen besitzen keine Fähigkeit, Immunkörper zu erzeugen. Sie besitzen Stoffe, die Bakterien agglutinieren, mit Bakterienextrakten Niederschläge hervorrufen und tierisches Eiweiß präcipitieren. Die Agglutinine und Präcipitine sind wahrscheinlich im Zellsafte der Pflanzen enthalten. Der Gehalt an Antikörpern kann in verschiedenen Blättern derselben Pflanze verschieden sein. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 381—95. 29/7. [11/5. 1914.] Moskau. Bakteriologisches Institut. d. Univ.) BORINSKI.

Ciro Ravenna, *Über die Bildung von Blausäure bei der Keimung von Samen.* III. Mitteilung. Ausdehnung früherer Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 491; C. 1912. I. 423) auf keimende Samen der Mondbohne (*Phaseolus lunatus*). Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Im Anschluß bringt Vf. vergleichende HCN-Bestst. nach eigener Methode (Destillieren der zerquetschten Keime mit Wasserdampf, Titrieren des Destillats mit Silberlsg., Kaliumchromat als Indicator) und nach LIEBIG u. DENIGÈS. Alle 3 Methoden lieferten gut übereinstimmende Resultate. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 222—26. 20/9. [16/8.] 1914. Bologna. Landw.-chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Ciro Ravenna, *Über die Bildung von Cyanwasserstoffsäure bei der Keimung der Samen.* IV. Mitteilung. (III. Mitt. s. vorsteh. Ref.) Gegen die *Bosshardsche Methode der NH_3 -Best.* in den Pflanzen (Fällen des NH_3 mit Phosphorwolframsäure, Dest. des Nd. mit überschüssigem MgO und Auffangen des Destillates war von SELLIER der Einwand erhoben worden in titrierter H_2SO_4), daß die Fällung des NH_3 nicht vollständig sei, und daß in Ggw. eines großen Überschusses der S. die Gefahr vorliege, daß ein Teil der Aminosäuren unter Abspaltung von NH_3 zers. würde (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 20. 249). Vf. hat die *BOSSHARDSche Methode* mit der von SELLIER (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 21. 1115) empfohlenen Methode von LONGI verglichen u. kommt zu dem Schluß, daß beide genügend genau übereinstimmen. Untersucht wurden reine NH_4Cl -Lsgg. und solche mit Asparagin, bezw. Asparagin + Pepton, sowie reine Asparagin-Peptonlsgg. Letztere gaben stets ein negatives Resultat, u. wenn die Lsgg. stark mit HCl angesäuert wurden, trat geringe NH_3 -Abspaltung ein. Die Fällung des Phosphorwolframats wurde unter Zusatz von etwas Talkum vorgenommen. Resultate s. Original.

Samen im Ruhezustand und in der ersten Periode des Keimens wurden mit W. destilliert. Im Destillate konnte stets NH_3 , und zwar mit fortschreitender Keimung in steigender Menge nachgewiesen werden, dagegen niemals HCN. In den Samen von *Phaseolus lunatus* ergab die Best. der HCN nach früher (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 357) beschriebenen Methoden in den ersten Stadien der Keimung eine Zunahme, dann eine Abnahme des HCN-Gehaltes. Auf Verschiedenheit der Keimungszeit der einzelnen Samen sind vielleicht die verschiedenen Ergebnisse von GUIGNARD (Revue de viticulture 1906) zurückzuführen. Die Unterss. wurden in Gemeinschaft mit Severino Mazzanti u. Cesare Baron-

cini ausgeführt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 302—6. 14/10. [16/9.] 1914. Bologna. Chem.-landwirtsch. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

F. Plate, *Stereochemie und biologische Einwirkung der Ammoniumverbindungen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 598; C. 1914. I. 478.) Vf. untersucht die verschiedene Einw. gleichkonz. Lsgg. von *Ammoniumchlorid* und *-nitrat*. Während das zweite sich als giftig erweist, bewirkt das Chlorid in gewissem Sinne sogar eine Beschleunigung der *Entwicklung von Avena sativa*. Vf. glaubt, daß diese verschiedene Wrkg. nicht etwa dem höheren Stickstoffgehalt des Nitrates gegenüber dem Chlorid zuzuschreiben ist, sondern der Verschiedenheit des Dissoziationsgrade gleichkonz. Lsgg. der beiden Salze. Das stärker dissocierte Ammoniumchlorid spaltet in der Lsg. mehr HCl ab, deren H-Ionen das eigentlich wirksame Prinzip darzustellen scheinen. Außerdem werden Betrachtungen über die stereochemische Verschiedenheit beider Salze angestellt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 292—96. 14/10. [5/8.] 1914.) CZENSNY.

F. Plate, *Untersuchungen über die Einwirkung gewisser Chloride auf die Keimungsperiode von Avena sativa.* Verss. mit den Chloriden des Li, NH₄, Na, K, Cu, Rb, Cs und Au in verschiedenen Konzentrationen. CuCl₂ und AuCl₃ wurden nach einigen Vorverss. als giftig wirkend ausgeschieden. Die Ergebnisse der Verss. sind in sogen. Wirkungsreihen zusammengestellt. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 234—38. 20/9. [5/8.] 1914.) GRIMME.

Edmond Gain und A. Jungelson, *Über die Maissamen, hervorgegangen aus der Vegetation freier Embryonen.* Sorgfältig von ihren Eiweißreserven befreite Embryonen von Maissamen wurden in gute Gartenerde eingesät und die jungen Keimlinge nach 10 Tagen in üblicher Weise umgesetzt. Die aus diesen Embryonen gezogenen Maispflanzen waren völlig gesund und reiften normale Samen aus, die in bezug auf Trockengewicht und Eiweißgehalt den Samen der in gewöhnlicher Weise (aus ganzen Samen) gezogenen Pflanzen keineswegs nachstanden. Die Entfernung des Reserveeiweißes scheint also die Bedeutung des normalen Eiweißes für die kommende Generation herabzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 142—44. [25/1*].) DÜSTERBEHN.

E. Verschaffelt, *Die Giftigkeit von Saccharin.* Aus den Unterss. der Vfs. geht hervor, daß das Saccharin und dessen Na-Verb. für höhere Pflanzen giftig sind; sie übertreffen in der Toxität verwandte Sulfoderivate, namentlich *Natriumsulfobenzoeat*. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 37—46. 9/1.) SCHÖNFELD.

W. R. Bloor, *Studien über Blutfett. I. Schwankungen im Fettgehalt des Blutes unter annähernd normalen Bedingungen.* Mit Hilfe der nephelometrischen Methode (Journ. of Biol. Chem. 17. 384; C. 1914. I. 1854) wurde der Fettgehalt des Blutes von Hunden nach Fettverfütterung, nach intravenöser Injektion von Fettpräparaten, nach mehrtägigem Fasten und während der Narkose bestimmt. Fettverfütterung verursachte ein Ansteigen des Fettgehaltes des Blutes, welcher nach etwa 6 Stdn. sein Maximum erreichte. Intravenös injiziertes Fett verschwand außerordentlich schnell aus dem Blut, um anscheinend in der Leber gespeichert zu werden. Fasten steigerte zuweilen den Fettgehalt des Blutes; zuweilen war es ohne Einfluß. Während der Äthernarkose war der Fettgehalt des Blutes in der Regel erhöht. — Der Fettgehalt des Hundesblutes erwies sich als recht konstant und betrug im Durchschnitt 0,59%. (Journ. of Biol. Chem. 19. 1—24. Sept. 1914. St. Louis, Missouri. Washington University.) HENLE.

Franklin C. Mc Lean und Laurence Selling, *Harnstoff und Gesamt-Nichtprotein-N in normalem menschlichem Blut; Beziehungen zwischen ihrer Konzentration und der Geschwindigkeit ihrer Ausscheidung*. Es wurde der Gesamt-Nichtprotein-N-Gehalt u. der Harnstoffgehalt des Blutes u. Harnes gesunder Männer im Alter von 20—40 Jahren bestimmt. Der Gehalt des Blutes an Harnstoff-N betrug 0,01 bis 0,023 g, der an Gesamt-Nichtprotein-N 0,023—0,036 g pro 100 ccm Blut. Hoher Harnstoffgehalt des Blutes ging stets parallel mit entsprechend hohem Harnstoffgehalt des Harns. (Journ. of Biol. Chem. 19. 31—38. Sept. 1914. University of Oregon.) HENLE.

E. Friedberger und G. Joachimoglu, *Ein Beitrag zur Frage der Überempfindlichkeit durch Eiweißspaltprodukte*. Mit Protoalbumose und Heteroalbumose vorbehandelte Meerschweinchen besitzen, entgegen den Angaben von ZUNZ, gegenüber Rinderserum keine Überempfindlichkeit. Mit Heteroalbumose vorbehandelte Tiere sind nicht überempfindlich gegenüber Heteroalbumose und Protoalbumose. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 522—34. 29/7. [29/4.] 1914. Berlin. Pharmakolog. Instit. d. Univ.) BORINSKI.

Fritz Schiff und Henry F. Moore, *Versuche über Blutkörperchen-Anaphylaxie beim Meerschweinchen*. Die Annahme DVERRS, daß das Ausbleiben der aktiven u. passiven Anaphylaxie beim Meerschweinchen gegenüber Hammelblut auf den von FORSSMAN festgestellten Beziehungen zwischen Hammelblutkörperchen und Meerschweinchenorganen beruht, trifft nicht zu. Verss. unter Verwendung von Blutarten, bei denen derartige Beziehungen nicht bestehen, zeigten, daß das Meerschweinchen sich nur sehr selten gegenüber Blutkörperchen überempfindlich machen läßt unter Bedingungen, unter denen mit Serum regelmäßig Anaphylaxie entsteht. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 618—31. 12/8. [15/5.] 1914. Berlin. Pharmakolog. Instit. d. Univ.) BORINSKI.

W. G. Lyle und P. A. Kober, *Die Bedeutung der Enzyme und Enzymreaktionen in Medizin und Chirurgie*. Kurze Besprechung des V. von Enzymen in der Natur und ihrer Wrkgg. auf die Ernährung, Verdauung u. andere biologische Vorgänge. Vor allem besprochen werden Ptyalin (Amylase), Pepsin, Pankreatin und Urease. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 855—56. Okt. [5/6.*] 1914. New York City. HARRIMAN's Unters.-Lab. d. ROOSEVELT-Hospitals.) GRIMME.

Franz v. Groër und Karl Kassowitz, *Über die Natur des normalen menschlichen Diphtherieschutzkörpers (speziell bei Neugeborenen)*. Der Diphtherieschutzkörper des normalen Serums ist identisch mit dem Immuntantitoxin. Aus der Bindung Toxin-Antitoxin kann das Antitoxin wieder quantitativ durch Zerstörung des Toxins mittels Hitze gewonnen werden. Es wird auf die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Wirksamkeit des Diphtherieantitoxins und sein Verhalten gegenüber der Bindung mit dem Toxin hingewiesen. Durch Säure wird das Antitoxin in eine unwirksame Form übergeführt, die durch Neutralisation wieder wirksam wird. Kleine Mengen Lauge erhöhen die Wirksamkeit des Antitoxins, größere Mengen zerstören es. Eiweißarme Lsgg. des Antitoxins werden durch Hitze im Sinne einer monomolekularen Rk. zerstört. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 404—50. 29/7. 1914. [12/5.] Wien. k. k. Kinderklinik.) BORINSKI.

W. Kopaczewski und S. Mutermilch, *Über den Ursprung der Anaphylatoxine*. Es wurde gefunden, daß eine Verb. des Pektins mit Natronlauge dem normalen

Meerschweinchenserum toxische Eigenschaften verleiht. Zur Erklärung der Anaphylaxie ist darum die Zuhilfenahme artfremder stickstoffhaltiger Substanzen nicht nötig, sondern es genügen dazu rein physikalische Vorgänge. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 539—49. 29/7. [20/5.] 1914. Paris. Institut. PASTEUR.)

BORNSKI.

H. Gideon Wells und George T. Caldwell, *Die Hemmung der Autolyse durch Alkohol*. Frische Hundeleber wurde sorgfältig zerkleinert; Mengen von 5 bis 10 g wurden mit Gemischen von H_2O und C_2H_5OH versetzt, und nach Ablauf von 27—190 Tagen wurde durch Best. des N-Gehaltes von Lsg. und Nd. ermittelt, ob und in welchem Umfang Autolyse stattgehabt hatte. Die Verss. lehren, daß Behandlung des Gewebes mit 80%ig. A. noch keine Gewähr für völlige Verhinderung der Autolyse bietet. Will man Autolyse mit Sicherheit ausschließen, so muß man auf 1 g Gewebe 10—15 cem 95%ig. A. anwenden. Wenn die Verss. es erlauben, sollte man den das Gewebe enthaltenden A. für einige Zeit zum Sieden erhitzen und so die anwesenden Enzyme vollständig zerstören. (Journ. of Biol. Chem. 19. 57—65. September 1914.)

HENLE.

E. Herzfeld, *Beiträge zur Chemie der proteolytischen Fermente*. Die in einer vorläufigen Mitteilung (Biochem. Ztschr. 64. 103; C. 1914. II. 416) ausgesprochene Vermutung, daß die proteolytische Wrkg. von Pepsin u. Trypsin auf deren Gehalt an Peptonen und Aminosäuren beruhe, wurde durch weitere Vers. bekräftigt. Es zeigte sich nämlich, daß auch Peptone für sich die Hydrolyse der Eiweißkörper beschleunigen können; dabei zeigte sich gewisse Spezifität, da die Hydrolyse der einzelnen Eiweißkörper vornehmlich durch aus ihnen stammende Peptone beschleunigt wurde. Die katalysierende Fähigkeit fand sich ferner bei synthetischem *Leucylglycin* und auch bei reinen *Aminosäuren*, besonders bei Glykokoll, dann Leucin, Glutaminsäure und Alanin, schwächer bei Phenylalanin, nicht bei Asparaginsäure und Tryptophan. Die katalysierende Wrkg., schon bei verhältnismäßig kleinen Zusätzen deutlich, steigt mit deren Menge, aber nur bis zu einem Gleichgewicht, oberhalb dessen eine synthetisierende Wrkg. überwiegt. Unter bestimmten Bedingungen konnte auch bei diesen einfachen Katalysatoren eine Thermolabilität nachgewiesen werden, andererseits in einem wirksamen Trypsinpräparat ein auch beim Kochen beständiger Teil mit entsprechender Abbaufähigkeit. Man kann daher unter proteolytischen Fermenten Eiweißabbauprodukte verstehen, die unter günstigen physikalischen und chemischen Bedingungen (Rk., Konzentration, Ggw. von Salzen, Kolloiden, Temp. usw.) die Spaltung der Eiweißkörper beschleunigen und bis zu jener Grenze führen, an der sie sich selbst befinden. Manche schon bekannte Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich eine analoge Definition für andere Fermente geben, vielleicht auf alle ausdehnen läßt. (Biochem. Ztschr. 68. 402—35. 8/3. 1915. [12/11. 1914.] Zürich. Chem. Lab. der Med. Univ.-Klinik.)

SPIEGEL.

Th. von Fellenberg, *Über das Vorkommen von Methylalkohol im Harn bei verschiedener Ernährung*. Da das Pektin erhebliche Mengen Methylalkohol (etwa 9—12%) in leicht abspaltbarer Form enthält (vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 225; C. 1914. II. 942), müssen wir diesen Körper täglich mit Gemüsen und Früchten einnehmen. Vf. hat die Frage nach dem Verbleibe des Methylalkohols im Körper untersucht. Eine giftige Wrkg. der kleinen Mengen, die hier in Frage kommen, muß wohl verneint werden. Es kann sein, daß der Methylalkohol mit unverdaulichem Pektin oder einem Spaltstück des Pektins in den Fäkalien ausgeschieden wird, oder daß er im Magen oder Darm abgespalten und nun entweder verbrannt oder mit dem Harn abgeschieden wird. Nach den Unterss. des

Vfs. findet eine Abscheidung des Methylalkohols mit den Fäkalien nicht statt. Die Hauptmenge wird offenbar im Körper verbrannt; bei ausschließlicher Obstkost betrug die in den Harn gelangende Menge Methylalkohol noch nicht 1%. Aus allen Versuchen geht hervor, daß bei pektinfreier Kost nur eine sehr kleine Menge Methylalkohol im Harn ausgeschieden wird. Bei mäßig pektinhaltiger Kost steigt der Gehalt daran auf das Mehrfache an; es ist dabei ohne Bedeutung, ob das Pektin als Gemüse oder als Obst, und ob die Nahrung in rohem, pektasehaltigem oder in gekochtem, pektasefreiem Zustande genossen wird. Hieraus folgt, daß der Methylalkohol nicht nur durch die Pektase, sondern auch durch die Verdauungssäfte des Körpers selbst in Freiheit gesetzt wird. Es wurden gefunden: im Tag- und Nachtharn (1713 g) bei ausschließlicher Genüsse von Äpfeln (1625 g mit 960 mg Methylalkohol) 5,6 mg Methylalkohol (berechnet 8,7 mg); im Tag- und Nachtharn (1470 g) bei pektinfreier Nahrung 0,70 mg (berechnet 1,0 mg); im Tagesharn (817 g) bei pektinhaltiger Nahrung 0,71 mg (berechnet 1,1 mg). Durch den Genuß von Bier, Wein und Obsttresterbranntwein stiegen die abgeschiedenen Mengen Methylalkohol erheblich, am meisten durch den Genuß des letzteren (60 ccm), wobei im Tagesharn (1102 g) 5,53 mg (berechnet 8,6 mg) gefunden wurden. Von den bei diesen Vers. eingenommenen Nahrungsmitteln enthielten in je 100 g frischer Substanz: Rüben 205 mg, Blumenkohl 65 mg, Äpfel 59 mg Methylalkohol.

Die Verss. haben gezeigt, daß bei mäßiger Einnahme von Pektin nur äußerst geringe, hygienisch unbedenkliche Mengen Methylalkohol in den Harn gelangen, da nahezu aller Methylalkohol verbrannt wird. Bei Einnahme von A. als Wein oder Bier neben Pektin oder bei gleichzeitiger Einnahme von A. und Methylalkohol als Tresterbranntwein treten größere Mengen Methylalkohol im Harn auf, vermutlich weil durch die gleichzeitige, leichter vor sich gehende Verbrennung verhältnismäßig großer Mengen A. die Verbrennung des Methylalkohols erschwert wird. Während also der Genuß auch großer Mengen Obstes niemals auch nur zu leichten Methylalkoholvergiftungen führen wird, erscheint die Einnahme von Brantweinen mit verhältnismäßig hohem Gehalte an Methylalkohol bedenklich. Besonders kommt hier Obsttresterbranntwein in Frage, in dem Vf. 1,3—4,2% des Gesamtalkohols an Methylalkohol nachgewiesen hat (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 146; C. 1913. II. 310). In der Schweiz sind Erkrankungen der Sehorgane unzweifelhaft auf den Genuß von Obsttresterbranntwein, sogenannten „Träsch“, im besonderen Birnenträsch, zurückzuführen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 24—37. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

Vittorio Scaffidi, *Über die Fähigkeit der normalen und der der fettigen Degeneration verfallenen überlebenden Froschleber, Zucker zu bilden.* Im Gegensatz zur n. Leber vermag die des durch wiederholte kleine Gaben von P vergifteten Frosches, die infolge dieser Behandlung fettig degeneriert ist, für sich in RINGERscher Lsg. keinen Zucker zu bilden. Dies liegt aber nicht an mangelnder Fähigkeit, aus Glykogen Zucker zu bilden, sondern nur in dem auch von anderen Forschern festgestellten Mangel des Glykogens in solchen Lebern. Setzt man Glykogen dem Brei zu, so tritt B. von Zucker annähernd in demselben Grade wie sonst ein. (Biochem. Ztschr. 68. 320—36. 8/2. 1915. [4/11. 1914.] Neapel. Inst. für allgemeine Pathologie der K. Univ.) SPIEGEL.

Ferdinand Schenk, *Über die Giftigkeit von Organextrakten.* Es wird erneut gezeigt, daß die Giftwrkg. der intravenös injizierten Organpreßsäfte, bezw. -extrakte auf ihrem Gehalt an Fibrinferment beruhen. Die Giftwrkg. wird durch Vorinjektion von untödtlichen Dosen oder langsames Einfließenlassen (MATHES) oder durch Zusatz von normalem Serum (R. FREUND und Vf.) aufgehoben. (Ztschr.

f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 230—34. 18/7. [24/3.] 1914. Prag. Hygienisch Instit. d. Deutschen Univ.) BORINSKI.

H. Dold, *Über die Giftigkeit von Organextrakten*. Entgegen der Ansicht einiger Autoren, daß sich nur aus bestimmten Organen Gifte extrahieren lassen, wurde gefunden, daß man aus sämtlichen Organen Gifte von derselben Wirksamkeit gewinnen kann. Sie finden sich hauptsächlich in dem extracellulären Gewebesafte, also auch in der Lymphe. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 561—66. 29/7. 1914. Straßburg. Instit. f. Hyg. u. Bakt.) BORINSKI.

E. Friedberger und T. Kumagai, *Die Einwirkung von Anaphylatoxin auf den isolierten Darm, nebst einigen Versuchen des homologen Antigens auf den isolierten Uterus präparierter Meerschweinchen*. (Beiträge zur Wirkung von Eiweißgiften auf isolierte Organe.) Vers., die einerseits mit aus Bakterien gewonnenem Anaphylatoxin, andererseits mit Bakterienleibessubstanzen angestellt wurden, zeigten, daß letztere an sich nicht giftig wirken, sondern daß erst sekundär aus dem Bakterieneiweiß unter dem Einfluß aktiven Serums das wirksame Gift gebildet wird. Analoge Verhältnisse gelten für artfremdes Eiweiß überhaupt und für Blutkörperchen. Bakterienanaphylatoxin wirkt auf den isolierten Kaninchendarm wie auf das isolierte Froschherz in gleicher Weise giftig. Ein Antifrosch — Kaninchenserum erwies sich auf das isolierte Froschherz ohne Einfluß. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 269—305. 18/7. 1914. [3/3. 1915.] Berlin. Pharmakolog. Instit. d. Univ.) BORINSKI.

T. Kumagai, *Über die Wirkung von Cobragift, Crotin, Ricin, Hämoglobin und Serum auf das isolierte Froschherz und den isolierten Darm*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Cobragift wirkt auf das isolierte Froschherz außerordentlich heftig ein. Durch Cholestearin wird die Giftwrkg. neutralisiert. Dagegen wirkt das Cholestearin beim lebenden Tier nicht entgiftend. Tyrosin hat eine gewisse, Leucin nur eine minimale neutralisierende Wrkg. auf das Cobragift am isolierten Froschherz. Lecithin verlangsamt in größeren Mengen die Giftwrkg. Cobralecithid wirkt auf das isolierte Froschherz ähnlich wie das Cobragift. Die hämolytische Komponente des Cobragiftes ist in Ringerlsg. thermostabiler als in physiologischer NaCl-Lsg. Auch die Wrkg. des Cobragiftes auf den Darm wird durch Cholestearin aufgehoben. Aalserum wirkt auf den isolierten Kaninchendarm giftig, weniger auf das isolierte Froschherz. Die Giftwrkg. des Ricins wurde am Froschherzen, die des Crotins am Darm untersucht. Gelöstes Blut wirkt auf den Darm nicht giftig, dagegen Katzen serum auf den arteigenen Darm. Auch defibriniertes Katzenblut ist giftig, nicht aber mit Hirudin versetztes. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 22. 306—46. 18/7. [22/3.] 1914. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

M. I. Stutzer, *Über die Wirkung von Adrenalin auf Bakterien und Diphtherietoxin*. Das Adrenalin wirkt auf das Wachstum verschiedener Bakterien in verschiedenem Grade hemmend ein. Die im Handel befindlichen Adrenalinlsgg. bewirken infolge ihres Gehaltes an freier HCl in Tuscheaufschwemmungen u. Bakterien suspensionen eine Ausflockung. Auf derselben Ursache beruht die Neutralisation von Diphtherietoxin durch die käufliche Adrenalinlsg. Neutrale Lsgg. wirken auf Diphtherietoxin nicht ein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 22. I. 372—80. 29/7. [27/4.] 1914. Moskau. Bakter. Abteil. des Lab. W. K. FERREIN.) BORINSKI.

K. A. Hasselbalch und J. Lindhard, *Zur experimentellen Physiologie des Höhenklimas. II.* Vff. haben früher Beobachtungen über die Wrkgg. eines einzelnen Faktors des Höhenklimas, nämlich der ultravioletten Strahlung, im Hochgebirge angestellt. Um den Einfluß der anderen Faktoren zu prüfen, bedurften sie einer besonders eingerichteten *pneumatischen Kammer*, die sie nun unter Mitwirkung von **Aug. Krogh** von der Firma RECK in Kopenhagen anfertigen ließen, deren nähere Beschreibung im Original gegeben ist.

In den vorliegenden Versuchsreihen wurde nur der *Einfluß der Luftverdünnung* untersucht, zwei Verss. dienten zur Aufklärung der Frage, ob Körperarbeit die Akklimatisationszeit beeinflusst. Es ergab sich, daß die hauptsächlichlichen Wrkgg. des Höhenklimas, Atmung und Kreislauf betreffend, durch die Luftverdünnung (Herabsetzung des O_2 -Druckes) allein hervorgerufen werden. Dabei ist die Akklimatisierung, wenn die Erniedrigung der alveolaren CO_2 -Spannung als Maß genommen wird, ein je nach der Individualität mehr oder weniger allmählich verlaufender Prozeß, für dessen Geschwindigkeit Muskelarbeit ohne Bedeutung zu sein scheint. Die Größe des respiratorischen Stoffwechsels wird von der reinen Luftverdünnung nicht beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 68. 265—94. 8/2. 1915. [29/10. 1914.] Kopenhagen. Lab. d. Finseninstituts.) SPIEGEL.

K. A. Hasselbalch und J. Lindhard, *Zur experimentellen Physiologie des Höhenklimas. III.* (II. Mitteilung vgl. vorstehendes Ref.) In dem beschriebenen App. wurde ein 26 tägiger Dauervers. durchgeführt, die ersten 4 Tage bei Atmosphärendruck, der dann im Laufe von 4 Tagen auf 450 mm erniedrigt wurde, 14 Tage hierbei, die letzten 4 Tage wieder bei Atmosphärendruck. Es zeigte sich hierbei, daß der *O-Verbrauch* der Versuchsperson von dem O-Druck der Atmosphäre durchaus nicht beeinflusst wurde. Während der Druckverminderung zeigte sich bemerkenswerte Abnahme der Ausscheidung von NH_3 im Harn, während dessen Gehalt an *Aminosäuren* konstant blieb. (Biochem. Ztschr. 68. 295—310. 8/2. 1915. [5/11. 1914.] Kopenhagen. Lab. d. Finseninstituts.) SPIEGEL.

P. Schmidt und M. Liebers, *Zur Frage der Cobragiftinaktivierung des hämolytischen Komplements.* Es werden Verss. mitgeteilt, aus denen hervorgeht, daß die Cobragiftinaktivierung im wesentlichen als ein Adsorptionsphänomen aufzufassen ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 22. I. 220—26. 28/5. [9/4.] 1914. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Karl Zahn, *Über das Schicksal des Papaverins im tierischen Organismus.* Nach subcutaner Darreichung von Papaverin als HCl-Salz an Kaninchen, Katzen und Hunde ist das Alkaloid weder in den Organen, noch in den Ausscheidungsprodukten wiederzufinden, auch nicht in Form von Oxydations-, Spaltungs- und Umwandlungsprodukten. Der Harn der Versuchstiere wich nur insofern von der Norm ab, als er direkt sehr geringe, nach Kochen mit verd. H_2SO_4 sehr starke Reduktionsfähigkeit zeigte. — Über die Beteiligung spezieller Organe an der Verarbeitung des Papaverins ergaben verschiedene Verss. mit einzelnen Organen, Organbestandteilen und Ausscheidungsprodd. nichts bestimmtes. — Nach oraler Darreichung von mehr als tödlichen Mengen konnte ein großer Teil des Papaverins aus Magen und Darm der Tiere wieder isoliert werden.

Die toxische Wrkgg. des Papaverins ist bei Kaninchen, subcutan gebracht, sehr gering, erst 0,25 g für 1 kg rufen hier geringe Erscheinungen, wie etwas Atembeschleunigung, hervor; nach intravenöser Anwendung treten dagegen schon durch Zentigramme Atmungsstörungen und -jähmungen ein. Empfindlicher sind Fleischfresser, Katze und Hund, die schon nach 0,06 g für 1 kg subcutan

teilweise schwere Vergiftungserscheinungen — Zittern, unsicheren, taumelnden Gang, Krampf, Zuckungen, Lähmung, Salivation, fliegenden Atem usw. — zeigen und nach nicht viel größeren Mengen, Hunde nach 0,12 g für 1 kg stets innerhalb einiger Stunden, sterben. — *Papaverinsulfosäure* ist dagegen fast indifferent und kann nach subcutaner Darreichung aus den Ausscheidungsprodd. zu ca. 35% wieder isoliert werden.

Unter der Annahme, daß das Schicksal des Papaverins im menschlichen Körper dem im Tierkörper gleicht, würde das beim Menschen beobachtete rasche Abklingen der Wrkg. und die Abschwächung der Rk. bei rasch aufeinander folgenden Gaben sich durch die leicht eintretende Zerstörung des Alkaloids erklären. (Biochem. Ztschr. 68. 444—76. 8/3. 1915. [23/11. 1914.] Breslau. Pharmakologisches Institut der Univ.) SPIEGEL.

J. Voigt, *Über die Verteilung und das Schicksal des kolloiden Silbers im Säugtierkörper* III. Mitteilung. Nachdem in der II. Mitteilung (Biochem. Ztschr. 63. 409; C. 1914. II. 338) die Mengen des in den verschiedenen Organen abgelagerten Ag auf chemischem Wege quantitativ bestimmt waren, wurde jetzt durch mkr. Unters. die Art der Ablagerung eingehend geprüft. Die üblichen Methoden versagen dabei, weil einmal feinere, aber noch innerhalb des Auflösungsvermögens des App. liegende Metallnnd. durch die Körnelung des fixierten Protoplasmas verdeckt werden und ferner mit dem V. feinsten, unterhalb des Auflösungsvermögens liegender Metallteilchen gerechnet werden muß. Verss., den Einfluß des Protoplasmas durch KOH, Pepsin-HCl oder bei Dunkelfeldbeleuchtung durch Einbetten in Medien von möglichst gleichem Brechungsvermögen zu beseitigen, schlugen fehl. Zum Ziel führte Dunkelfeldbeleuchtung mittels des Paraboloidkondensors von ZEISS bei Verwendung wesentlich schwächerer, als der sonst üblichen, Lichtquellen, so daß das Protoplasma sich weniger hell abhebt. Am besten geeignet ist diffuses Tageslicht oder eine mattierte 50-kerzige Metallfadenlampe. Vorteilhaft für die direkte Beobachtung, für *Mikrophotographie im Dunkelfeld* unbedingt zu empfehlen, ist Zwischenschalten von Farbfiltern zwischen Lichtquelle und Kondensor. — Für die Unters. sind im allgemeinen ungefärbte Schnitte vorzuziehen, gefärbte aber zur Orientierung und zum Lokalisieren der einzelnen Ablagerungen nicht ganz zu entbehren; keinesfalls dürfen kolloidale Farbstoffe benutzt werden. Es ist ferner auf völlige Klarheit aller zu benutzenden Lsgg. und peinlichste Sauberkeit bei Herst. der Präparate zu achten. — Bezüglich der einzelnen Ergebnisse der an Kaninchen ausgeführten Unterss. muß auf das Original verwiesen werden, das auch einige Mikrophotographien enthält. (Biochem. Ztschr. 68. 477—509. 8/3. 1915. [23/9. 1914.] Göttingen. Pharmak. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Trillat, *Studie über den mikrobienhaltigen Wasserstaub der bewohnten Räume*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1441; C. 1914. II. 154.) Im weiteren Verlauf seiner Unterss. über den mikrobienhaltigen Wasserstaub kommt Vf. bezüglich der in bewohnten Räumen obwaltenden Verhältnisse zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Die Ergebnisse der ausgeführten Verss. bestätigen erneut die Ungesundheit der bewohnten, schlecht gelüfteten Räume und kennzeichnen das Verhalten des mikrobienhaltigen Wasserstaubes. Die von der Atmung der Menschen herrührende Feuchtigkeit, die von flüchtigen, den Mikroben zur Nahrung dienenden Stoffen begleitet ist, bildet eine für die Vermehrung der Mikroben günstige Umgebung. Die gleichen Ergebnisse zeigen außerdem, wie gefährlich die Verwendung

von Ventilatoren in geschlossenen oder ungenügend gelüfteten Räumen ist. Durch die kreisende Bewegung der Luft u. die sich vollziehende Auswahl der Mikroben rufen die Ventilatoren an gewissen Stellen Zonen hervor, in denen sich die mikrobenhaltigen Tröpfchen sammeln, und wo sich infolge ihrer Kleinheit die durch die Luft am leichtesten fortführbaren Krankheitskeime anhäufen müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 153—56. [25/1.*.] DÜSTERBEHN.

I. A. Arkwright, *Über das Vorkommen zweier durch Säuren agglutinierbarer Substanzen in einer Emulsion von Typhusbacillen und ihre Beziehung zur Serumagglutination.* In einer Aufschwemmung von Typhusbacillen wurden zwei säureagglutinierbare Körper gefunden, die zwei Optima zeigen. Der eine wird bei $[H^+] 3,6 \cdot 10^{-5}$, der andere bei $[H^+] 1,1 \cdot 10^{-3}$ agglutiniert. Der erste findet sich im wss., klaren Extrakt der Bakterien, den zweiten enthalten die Bacillenkörper. Bei dem Optimum der Agglutination für die gewaschenen Bacillen wird die zweite Substanz isoelektrisch und wandert in einem etwas stärker sauren Medium zur Kathode. Die durch Serum agglutinierbare Substanz findet sich vornehmlich in dem Extrakt. Sie steht in engem Verhältnis zu dem aus dem Extrakt darstellbaren säureagglutinierbaren Körper. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 396—403. 29/7. [11/5.] 1914. London. LISTER-Inst.) BORINSKI.

A. Amato, *Über die Lipide der Blastomyceten. Mikrochemische und chemische Untersuchungen.* Die Ggw. von histochemisch als Fett reagierenden Substanzen ist in Schizomyceten durch zahlreiche Unterss. festgestellt, für Blastomyceten aber noch bestritten. Vf. prüfte die Frage an *Saccharomyces ellipsoideus*. Die vitale Färbung mit Sudan III ließ im Innern der Zellen Fetttröpfchen erkennen, auch wenn das Wachstum auf fettfreiem Nährboden erfolgt war. Osmiumsäure wurde nur durch einige spärliche Granulationen bis zu Schwarz reduziert, durch die meisten nur bräunlich; da sie aber nach Behandlung der Zellen mit Fettlösungsmitteln überhaupt nicht mehr färbt, muß es sich um Fettstoffe handeln, die aber meist nur unvollständig reduzieren. Durch nachträgliches Einlegen der Präparate in A. kann die Reduktion bis zur Schwarzfärbung vervollständigt werden; die anfangs nur schwach gefärbten Granulationen sind durch Xylol entfernbare, die gleich geschwärzten nicht. Nach der Einteilung von BERNARD und BIGART handelt es sich demnach größtenteils um labile Fette, nach den Befunden von LOMBARDO um Lecithine.

Der echte Fettstoff (direkt reduzierend) nimmt in den in Vermehrung befindlichen Formen beträchtlich zu. Färbung mit Nilblausulfat ließ den größeren Teil der Fetttröpfchen den Estern (rosa), nur wenige und kleinere den Fettsäuren (blau) zuweisen. Rote Färbung nahm dabei auch das die Sporen der in Sporulation begriffenen Keime trennende Septum an, auch im Innern der Sporen fanden sich derartige Fettkörperchen.

Schließlich wurde, um die mikrochemischen Befunde auf rein chemischem Wege sicherzustellen, eine größere Menge des Materials mit A., dann mit Ä. extrahiert. Sowohl im Ätherextrakt der mit A. extrahierten M. als auch in dem Auszuge, der aus dem Rückstand des Alkoholextraktes mit Ä. hergestellt wurde, ließ sich P nachweisen. Es ist somit höchst wahrscheinlich, daß im Innern der Blastomyceten sich Fettsäuren und vorwiegend Lecithine finden. — In noch nicht geklärter Beziehung zu den Fetttröpfchen stehen Granulationen, die befähigt sind, das durch ein Alkali reduzierte Neutralrot wieder zu oxydieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 42. 639—98. 21/1. Palermo. Inst. für allgemeine Pathologie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Henri Coupin, *Über die organische Nahrung einer Meerwasserbakterie*. Die Unters. einer neuen Meerwassermikrobe. *Micrococcus spumaeformis*, welche wie die übrigen Meerwasserbakterien nicht auf Gelatine in Süßwasser, sondern nur auf solcher in Meerwasser oder 2,5%ig. Kochsalzlg. gedeiht, zeigt in bezug auf ihre organische Nahrung folgendes Verhalten. Die Mikrobe assimiliert Glucose, Lävulose, Galaktose, Saccharose, Maltose, Glycerin, Mannit, Glykogen, Pepton, Asparagin, weniger gut Glykokoll, Tyrosin, Fette. Sie assimiliert nicht Lactose, Stärke, Dextrin, Inulin, Eiweiß, Harnstoff, einwertige primäre Alkohole, Glykol, Erythrit, Formaldehyd, organische SS. Die Mikrobe vergärt *Glucose, Galaktose, Lävulose, Saccharose, Lactose, Alkohol, Glycerin, Mannit*. Im allgemeinen verlangt die Mikrobe in erster Linie eine pepton- und zuckerhaltige Nahrung. Bemerkenswert ist die Gärwrkg. der Mikrobe, die Erscheinungen von der Art der Alkoholgärung bis zu solchen von der Art der Essiggärung aufweist. (C. r. l'Acad. des sciences 160. 151—52. [25/1.*]) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Milton W. Franklin, *Luftozonisierung*. Die wichtigsten Arbeiten der neueren Literatur über Luftverbesserung durch Ozon, Zerstörung von üblen Gerüchen und die Wrkg. von Ozon in der Konservierungstechnik werden besprochen. Beigegeben sind eigene Verss. über die *Konservierung von Eiern durch Ozon*. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Ozon zerstört den Geruch gewisser Nährstoffe und anderer organischer Geruchsquellen, ist nicht eigentlich giftig, greift aber in höheren Konzentrationen die Schleimhäute an. Längere Ozonisierung reinigt die Luft von Lagerräumen und übt dadurch eine konservierende Wrkg. aus. Als Zusatz zur Ventilationsluft wirkt es luftverbessernd u. -reinigend. Eier halten sich in ozonisierter Luft bedeutend länger als bei der Behandlung mit anderen Konservierungsmitteln. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 850—55. Okt. [10/7.*] 1914. Bloomfield, N. J. SPRAGUE Electric Works.) GRIMME.

B. A. van Ketel, *Die Bedeutung der Verhältniszahlen einiger Milchbestandteile*. In einigen Milchproben aus der Umgebung von Amsterdam wurde das Verhältnis Fett: Eiweiß und Drehung: Cl festgestellt. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. Das Verhältnis Fett zu Eiweiß betrug in den meisten Fällen 1 oder mehr als 1, das Verhältnis Drehungsvermögen: Cl war nie unter 40. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 21—25. 2/1. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Vollmehle verschiedener Schweizer Mühlen Ende Dezember 1914 (vgl. S. 268). Die Zus. eines Typmusters und von 11 Vollmehlproben war (°/o):

	Typmuster	Vollmehlproben
Wasser	10,88	10,22—12,63
Protein (N-Substanz)	12,45	11,66—13,77
Fett	1,50	1,33—1,66
Kohlenhydrate (Stärke usw.)	73,75	71,96—74,42
Rohfaser	0,61	0,43—0,76
Mineralstoffe	0,81	0,70—0,85

Es hat sich durch das Aussehen der Mehle und durch Pekarisieren feststellen lassen, daß jetzt eine größere Übereinstimmung der Mahlprodd. der verschiedenen Mühlen erreicht ist. Bis zu einem gewissen Grade sind indes Unterschiede nicht

zu vermeiden. Die Zus. des Typmusters entspricht etwa dem Mittel derjenigen der Vollmehlproben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 40—41. Bern. Lab. des Schweizer. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER.]) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Margarethe Stern, *Zur Theorie und Praxis der Wassermannschen Reaktion.* Die hämolytischen Eigenschaften einzelner Meerschweinchen beruhen auf Komplementamboceptorwrkg. Die Verwendung stark hämolytischer Komplemente ist nicht ratsam, partiell hämolytische sind verwendbar. Durch Austitration des Antigens, des Komplements oder des Amboceptors sind die individuellen Beziehungen der Komplemente zu den Extrakten in einem Vorvers. festzustellen, da die Deviabilityt des Komplements allein und in Ggw. der Extrakte häufig stark differiert. Die Methodik der Rk. wird ausführlich beschrieben. Die Sera werden aktiv u. inaktiv unter Verwendung cholesterinierter Extrakte (vgl. H. SACHS, S. 565) untersucht und das Resultat aus den Ergebnissen beider Methoden gezogen. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 117—55. 28/5. [7/3.] 1914. Breslau. Kgl. dermatolog. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Christian Schöne, *Eine experimentelle Begründung der Dosierung des Diphtherieheilserums beim Menschen.* Die exakte Begründung der Dosierung des Diphtherieheilserums beim Menschen ist nur dann möglich, wenn der Grad der Diphtheriegiftempfindlichkeit des Menschen mit dem von Versuchstieren verglichen werden kann. Es wurde festgestellt, daß die minimal tödliche Dosis bei Meerschweinchen, Hunden und Katzen das 150—200-fache der intracutanen beträgt, berechnet auf 100 g Körpergewicht. Bei dem Menschen ist die Hautempfindlichkeit je nach dem Lebensalter verschieden. Bei Kindern ist sie 10 mal so gering als bei den erwählten Tieren, bei älteren Personen noch geringer. Die minimal tödliche Dosis läßt sich für den Menschen berechnen, wenn man die bei den Tieren gefundene feste Proportion zwischen Haut- und Allgemeinempfindlichkeit als allgemeingültig annimmt. Aus der zur Neutralisation der intracutanen Dosis erforderlichen Menge Antitoxin ist die zur Neutralisation der einfach tödlichen Dosis erforderliche Serummenge zu berechnen. Es ist anzunehmen, daß bei den rein toxischen Formen nicht mehr als die minimal tödliche Dosis zur Resorption kommt. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 156—69. 28/5. [2/4.] 1914. Greifswald. Med. Klinik der Univ.) BORINSKI.

E. Friedberger, Fritz Schiff und Henry F. Moore, *Über passive Präparierung mit verschiedenen Fraktionen von Antiseris.* Es wird folgende Zusammenfassung der Versuchsergebnisse gegeben: Bei Trennung von Antiserum mittels Dialyse und Kohlensäure geht nicht nur die primäre Antiserumgiftigkeit (vgl. FRIEDBERGER und GORETTI, S. 698), sondern auch das passive Präparierungsvermögen so gut wie völlig in den Albuminteil über. Bei Aussalzen des Serums mit Magnesiumsulfat erleidet das passive Präparierungsvermögen eine erhebliche Schädigung. Hierbei bleibt ein Rest des Reaktionskörpers lediglich in dem Nd. nachweisbar. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 609—17. 12/8. [15/5.] 1914. Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Frank P. Underhill und Norman B. Blatherwick, *Die Ausscheidung des Phenolsulfophthaleins bei akuter und chronischer Weinsäurenephritis.* Von Kaninchen, die durch Injektion von Na-Tartrat nephritisch gemacht worden waren, wurde

subcutan injiziertes Phenolsulfophthalein langsamer im Harn ausgeschieden als von normalen Kaninchen. Bei Kaninchen, denen man durch wiederholte Weinsäureinjektion eine chronische Nephritis beigebracht hatte, erfolgte die Ausscheidung des Phenolsulfophthaleins rascher als bei den akut erkrankten, aber langsamer als bei gesunden Tieren. (Journ. of Biol. Chem. 19. 39—56. September 1914. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

J. Danysz, *Behandlung der Wunden im Kriege durch Silbernitratlösungen 1:200000 bis 1:500000*. Nach den Beobachtungen des Vf. hemmen die reizend wirkenden Substanzen in ziemlich konzentrierten, die Zellen der verletzten Gewebe abtötenden Lsgg. nicht nur nicht die Infektion, sondern verlängern sie und verzögern die Heilung der Wunden. Bei der Auswahl der Antiseptica muß man denjenigen den Vorzug geben, welche in einer bestimmten Dosis noch antiseptisch wirken, aber andererseits die Zellen nicht mehr töten, und vor allem die Verteidigung des Organismus stärken, indem sie die Vermehrung der Zellen und die Wiederherstellung des Gewebes anregen. Eine Vereinigung dieser beiden Wrkgg. wird am besten durch den Gebrauch von wss. AgNO_3 -Lsgg. 1:200000 bis 1:500000 erreicht. Man muß die Behandlung stets mit der Lsg. 1:200000 beginnen u. die Verdünnung allmählich steigern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 107—10. [18/1.*]) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Wunschendorff, *Der Bockshornsamen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 345; C. 1914. I. 1676.) Vf. hat festgestellt, daß der unangenehme Geruch u. bittere Geschmack der getrockneten Bockshornsamen das Werk von Enzymen ist, u. daß die frischen oder wieder in Keimung versetzten Samen den bekannten Geschmack frischer Leguminosen besitzen. Es wird empfohlen, die frischen Samen der Stabilisierung nach BOURQUELOT, modifiziert von PERROT und GORIS, zu unterwerfen, um sie auf diese Weise genießbar zu machen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 152—57. 16/8. 1914. Algier.) DÜSTERBEHN.

G. Siboni, *Isotonische Flüssigkeiten*. Vf. bespricht die Anwendung isotonischer Fll. in der Medizin und gibt Vorschriften zur Herst. solcher Fll., welche die verschiedensten Arzneimittel enthalten. Zu ihrer Berechnung ist folgende Formel allgemein gültig: $a : b = c : x$, wobei a = Mol.-Gew. des einzuverleibenden Arzneimittels, b = Mol.-Gew. des in isotonischer Lsg. vorliegenden Salzes, c = ‰-Gehalt des Arzneimittels; das Resultat x ist gleich der Menge Salz, welche dem Arzneimittel entspricht, u. die von dem Salzgehalt abzuziehen ist, um die Isotonie nicht zu stören. (Boll. Chim. Farm. 53. 729—31. 1/11. 1914.) GRIMME.

C. Mannich, *Radacyl „Merz“*. Eine erneute Unters. des Präparates (S. 391) ergab, daß das erste Untersuchungsergebnis dahin abzuändern ist, daß das Radacyl „Merz“ aus aromatisierten Acetylsalicylsäuretablettchen besteht, die sehr geringe Mengen (nachweisbar erst bei Unters. von 4 Tablettchen auf einmal) einer radioaktiven Substanz enthalten. (Apoth.-Ztg. 30. 91—92. 20/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Heffter, *Die Verwendung des künstlichen Camphers zu arzneilichen Zwecken*. Gegen die Verwendung des künstlichen Camphers zur Herst. von Campherspiritus und ähnlichen zur äußerlichen Anwendung bestimmten Mitteln bestehen keine Bedenken. Dagegen kann die allgemeine innerliche oder subcutane Anwendung

des künstlichen Camphers nicht empfohlen werden, solange diesbezügliche klinische Erfahrungen nicht vorliegen. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 49. 5 Seiten. Gutachten der Kgl. wiss. Deputation f. d. Medizinalwesen vom 7. Oktober 1914. Sep.)

HENLE.

Agrikulturchemie.

H. J. Waterman, *Umsetzungen in Kartoffeln während des Trocknens II.* (Vgl. Chemisch Weekblad 11. 344; C. 1914. I. 2018.) Während der Saccharosegehalt der Kartoffeln durch das Trocknen beeinflusst wird, ist der Gehalt an I. N und an Gesamt-N unabhängig vom Saccharosegehalt. (Chemisch Weekblad 12. 48—49. 16/1.)

SCHÖNFELD.

E. Riehm, *Getreidekrankheiten und Getreideschädlinge. Eine Zusammenstellung der wichtigsten im Jahre 1913 veröffentlichten Arbeiten.* Die Übersicht berücksichtigt sowohl die nichtparasitären Krankheiten u. Schädigungen, als auch die durch pflanzliche und tierische Schädlinge verursachten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 43. 177—218. 8/3.)

SPIEGEL.

E. G. Parker, *Selective Adsorption.* Mit verschiedenen Bodenarten angestellte Verss. ergaben, daß der Boden nicht nur allgemein adsorbierend auf Salzlsgg. wirkt, sondern daß auch eine selektve Adsorption stattfindet, und zwar werden Kationen stärker adsorbiert als Anionen. Die Ggw. von gel. Erdbasen (Ca, Mg) nach Berührung gewisser Salzlsgg. mit Boden beruht nicht auf einer direkten Rk. der Salze der Lsg. mit den Bodensilicaten, sondern auf einer sekundären Rk. der freien S., die durch selektive Adsorption des Kations entstanden ist, mit mineralischen Bodenbestandteilen. Allgemein kann angenommen werden, daß die selektive Kationenadsorption mit der Feinheit des Bodens zunimmt. Sie wächst mit der Konzentration der angewandten Lsg. und wird allmählich konstant bedingt durch die Gestalt der einzelnen Bodenpartikel. Bei sehr kleinen Konzentrationen ist sie praktisch vollständig. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 831—35. Okt. [15/6.] 1914. Washington. Bureau of soils.)

GRIMME.

C. R. Moulton und B. F. Trowbridge, *Die Bestimmung des Kalkbedürfnisses von Böden mittels Hydroxyden der alkalischen Erden.* Vergleichende Bestst. nach den verschiedenen Methoden der Literatur. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 835—37. Oktober. [16/3.*] 1914. Columbia. Abt. f. landwirtsch. Chem. d. Univ. f. Missouri.)

GRIMME.

P. Ehrenberg und K. Schultze, *Die „Unbenetzbarkeit“ von Böden und feinen Pulvern überhaupt.* Vff. geben zunächst eine zusammenfassende Darst. der bisherigen Anschauungen über die Unbenetzbarkeiten der Böden und teilen Verss. an Torf, Kienruß, Rußaufschwemmungen mit. Die Unbenetzbarkeit wird durch die Adsorption von Luft verursacht. Durch wiederholtes Auspressen unter W. kann die Luft entfernt und Benetzbarkeit erzielt werden. Durch Behandlung von Kienruß mit Bzl. wird kein Fett, Öl oder dergleichen entfernt, sondern Luft verdrängt. Durch Verrühren von Ruß mit W. gelang es, Rußlsgg. herzustellen, die beim Filtrieren durch Papier nicht geklärt wurden. Durch Zusatz von Seifenlsg. wird die Stabilität der Rußlsgg. erhöht, indem die Teilchen durch die Seife noch mehr verfeinert werden. Dadurch erklärt sich auch die Beobachtung von SPRING, daß eine Rußsuspension, die beim Filtrieren durch Papier geklärt wurde, schwarz durchlief, als das Papier mit Seife verleimt war. Lsg. von Seife, Saponin, ferner Schwefelsäure, CS₂, Glycerin benetzen den Ruß schnell und leicht, KJ-Lsg., konz.

KOH erst nach langem Schütteln. Mit Bzl. angefeuchteter Ruß erscheint unter W. als eine zähe, plastische, von W. nicht benetzbare M. (Kolloid-Zeitschrift 15. 183—92. November [30/10.] 1914. Göttingen. Agrikulturchem. Inst. der Univ.)
GROSCHUFF.

P. Rohland, *Die technische Verwertung unserer Abfallprodukte*. Vf. bespricht die Verwertung der Küchenabfälle als Futtermittel, der Heferückstände in Brauereien durch Verarbeitung zu Trockenhefe, der eiweißhaltigen Rückstände der Preßhefefabriken und Brennereien, ferner der Melasse als Futtermittel, sowie den Ersatz des Kartoffelmehls, das in verschiedenen gewerblichen Betriebszweigen als Hilfsstoff verwendet wird, durch andere, nicht als Nahrungsmittel verwertbare Stoffe, wie durch Talk als Füllmittel in der Papier- u. der Seifenfabrikation. Als Ersatzmittel für Bzn. kommen Bzl., Rohnaphthalin und A. in Betracht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 33—38. 15/2. [1/2.] Stuttgart.)
RÜHLE.

Alfred Lühning, *Versuche einer Diagnostik von Schweinerassen mit Hilfe der biologischen Eiweißdifferenzierungsmethoden*. Der Vf. versuchte mit Hilfe der Fremdimmunsierung mit Kaninchen, der gekreuzten Immunsierung und der Anaphylaxierkk. die *Eiweißverwandtschaftsbeziehungen der Schweinerassen* festzustellen. Die Rkk. lassen sich mit Erfolg zur Rassendiagnostik verwenden. Im Hinblick auf die quantitativen Differenzen in dem Ausfall der Rkk. kann man sagen, daß die Rkk. annähernd quantitativ proportional dem Grade der Verwandtschaft verliefen. (Landw. Jahrb. 47. 443—75. 22/1.)
SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Beutell und K. Blaschke, *Der Basenaustausch beim Desmin*. Versuchsreihen, bei denen feingepulverter Desmin von Striegau teils mit neutraler, teils mit ammoniakalischer Chlorammoniumlsg. geschüttelt wurde, ergaben, daß sich tatsächlich, wie schon LEMBERG gefunden hat, das Calcium vollständig durch Ammonium ersetzen läßt, daß der Prozeß in ammoniakalischer Lsg. rascher verläuft, daß aber nur so viel NH_4 eintritt, als dem Ca entspricht, eine Anlagerung von NH_3 an die Hydroxylgruppen mithin nicht stattfindet. Während frischer Desmin in 15 Tagen sein gesamtes Ca gegen Ammonium austauschte, hatte sich in völlig entwässertem nur der zehnte Teil des Ca ersetzt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 142—44. 1/3. Breslau.)
ETZOLD.

Richard Lang, *Besteht die Möglichkeit gleichzeitiger lateritischer und nicht-lateritischer Verwitterung in den Tropen?* Vf. konnte feststellen, daß der Laterit in Indien erst unter Braun- u. Humuserden anzustehen pflegt. Alle Beobachtungen und theoretischen Erwägungen führen ihn darauf, daß der dort beobachtete Laterit fossil ist, einer vergangenen trockeneren Klimaperiode angehört, und daß bei dem derzeitigen sehr feuchten Klima nur noch Braun- und Humuserden entstehen. Es ergibt sich daraus eine Klimaänderung seit der Diluvialzeit. In einem Nachtrag wendet sich Vf. gegen STREMMER (Geologische Rundschau 1914. 480) und führt aus, daß bei der Unterlagerung von Laterit unter Humusboden beide nicht gleichalterig sein können, und daß der Laterit nicht ein Prod. optimaler Befeuchtung ist, wie STREMMER und GLINKA annehmen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 148—60. 1/3. Tübingen.)
ETZOLD.

Samuel H. Salisbury jr. und George C. Beck, *Untersuchungen über die dolomitischen Kalksteine des Allentown Vierecks*. Die Vff. fassen das Ergebnis ihrer

Unterss. wie folgt zusammen: In den dolomitischen Kalksteinen der ganzen Region schwankt der MgO-Gehalt nur gering. Stellenweise kommen Nester absolut reinen Kalksteins vor, dann wieder oolitische Schichten. Wasserhaltige Carbonate des Ca und Mg finden sich in gleichen Verhältnissen wie in den Felsen der Region. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 837—43. Okt. [16/6.] 1914. South Bethlehem. Pa. LEHIGH Univ.) GRIMME.

Otto Wendel, *Untersuchung des Magdeburger Leitungswassers*. (Vergl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 48; Ztschr. f. angew. Ch. 27. 119; C. 1914. I. 1121.) Zusammenstellung der Ergebnisse für das Jahr 1914. Im Jahresmittel bei wöchentlicher Probenahme wurden gefunden in 100000 Tln. filtriertem W.:

		Höchster Niedrigster	
		Wert	
Gesamtrückstand	30,07	46,60	16,20
Glühverlust	4,93	8,20	2,80
Chlor	8,33	14,18	2,84
NaCl (berechnet)	13,73	23,38	4,68
Sauerstoffverbrauch	0,61	0,88	0,46
Keimzahl in 1 cem nach 5 Tagen . . .	63	210	4
Wasserstand am Magdeburger Pegel . .	+1,34	+3,90	+0,33

Die Gehalte an Salzen und organischen Stoffen entsprechen — abgesehen von den Kriegsmonaten — bei gleichen Pegelständen etwa denen der Jahre 1904 bis 1913. In den Kriegsmonaten August bis Dezember sind infolge der Arbeitseinschränkungen in der Kaliindustrie unter Berücksichtigung der betreffenden Pegelstände durchweg niedrigere Gehalte an Gesamtrückstand festzustellen, größtenteils infolge Mindergehaltes an Cl und MgO. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 38—42. 15/2. [25/1.]; Ztschr. f. angew. Ch. 28. 91—92. 2/3. [25/1.] Magdeburg. Chem. Lab. DR. HUGO SCHULZ.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

W. B. Hicks, *Die Wirkung von Tonfiltern auf verschiedene Salzlösungen*. Eingehende Unterss. ergaben, daß Filtrieren durch Tonfilter bei Boraxlsgg. kaum eine Wrkg. auf die Konzentration des Filtrats ausübt, Lsgg. von Alkalisulfaten und -chloriden gehen sehr wenig, $\frac{1}{10}$ -n. Carbonatlsgg. mehr u. am meisten $\frac{1}{1000}$ -n. Carbonatlsgg. im Gehalte zurück. Die Filter speichern also unter gewissen Umständen Salz auf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 829—31. Oktober. [5/6.] 1914. Washington. U. S. Geological Survey.) GRIMME.

Samuel H. Regester, *Oxydation von Schwefelverbindungen der Kohle und von Stickstoff in der Calorimeterbombe, und die nötige Korrektur bei der Bestimmung des Heizwertes von Kohle*. Hoher Druck allein bewirkt nicht die vollständige Oxydation von SO_2 zu SO_3 in einer O-Atmosphäre. Wird schwefelhaltige Kohle oder Pyrit mit einem stickstofffreien Heizmaterial in der Bombe unter Druck in O verbrannt, so erhält man meist gut übereinstimmende Werte. Der N der Kohle wird viel leichter oxydiert als der N der Bombengase. Steigerung des N-Gehaltes durch Zusätze zum N-freien Brennstoff bewirkt keine weitere Oxydation des Schwefels als bis SO_2 , unabhängig von der Konzentration der N-Quelle. Umfassende Unterss. ergaben, daß für die Oxydation von S als Pyrit in der Bombe im Mittel der Werte von 4975 cal. zu rechnen ist. Hierauf ist bei Heizwertbestat. von Brennstoffen

Rücksicht zu nehmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 812—22. Oktober. [16/7.] 1914. Ann. Arbor. Michigan. Univ.) GRIMME.

P. Rohland, *Die Bodenkolloide und ihre Adsorptionsfähigkeit*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 63. 87; C. 1914. II. 159. 1063.) Der Vf. verteidigt die Brauchbarkeit seiner Methode zur colorimetrischen Best. der Kolloide in Böden. Die Behauptung von SUIDA, daß *Kaoline*, *Tone* usw. mit den Farbstoffen chemische Verbb. eingehen, ist unrichtig. Der Vorgang beruht auf Adsorption. Es wird ferner auf die praktische Bedeutung der Adsorptionsfähigkeit der Bodenkolloide hingewiesen. Die *Methode zur Bestimmung der Kolloide* läßt sich auch auf Roterde anwenden. Das Vorhandensein der Kolloide erklärt die wichtigsten Eigenschaften der Roterde. (Landw. Jahrb. 47. 239—47. 23/12. 1914.) SCHÖNFELD.

J. D. Filippo und H. J. Backer, *Die Bestimmung der organischen Stoffe im Trinkwasser*. Bei der Oxydation von Kohlenhydraten und der organischen Stoffe des *Trinkwassers* mit alkal. Permanganatlg. entsteht *Oxalsäure*. Bei der *Bestimmung der Permanganatzahl des Wassers* in alkal. Lsg. wird bei Anwendung der „*Oxalsäuremethode*“ die gebildete Oxalsäure bei Ansäuern der warmen Fl. oxydiert, während bei Gebrauch der „*jodometrischen Methode*“ (Codex Alim. 113. I) die Oxalsäure nicht angegriffen wird. Letztere Methode lieferte infolgedessen niedrigere Zahlen. Bei Anwendung einer kleinen Modifikation — und zwar Ansäuern der warmen Fl. nach Ablauf der alkal. Oxydation — erhält man bei der jodometrischen Methode praktisch mit der Oxalsäuremethode übereinstimmende Resultate. (Chemisch Weekblad 12. 73—78. 23/1. [13/1.] Grevenhage Gemeinde-Lab.) SCHÖNFELD.

Romijn, *Die colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure*. (Vgl. Pharmaceutisch Weekblad 48. 753; C. 1911. II. 721). Für die *colorimetrische Bestimmung von HNO₂ in Trinkwasser* verwendet der Vf. ein Gemisch von 1 Teil α -Naphthylaminchlorid, 10 Tln. Sulfanilsäure und 89 Tln. Weinsäure. Bei stärkeren Nitritkonzentrationen entsteht jedoch ein Farbstoffniederschlag. Man verfährt dann folgendermaßen: Man macht die Lsg. ammoniakalisch, wobei das ll. NH₄-Salz entsteht, verd. die Fl., säuert mit Essigsäure an und gibt noch etwas α -Naphthylamin-Sulfanilsäuregemisch hinzu. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 1576—78. 26/12. 1914. Vortrag auf der 6. Sitzung der Nahrungsmittelchemiker vom 8/7. 1914. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

B. M. Margosches, *Zur Stickstoffbestimmung im Koks*. Der Vf. bespricht die in der Literatur beschriebenen Methoden zur *Bestimmung von N in Koksen* und weist auf die Bedeutung der N-Best. im Koks im Zusammenhang mit der Frage der Konstitution der in Koksen, bezw. Kohlen enthaltenen N-Verbb. hin. (Chem.-Ztg. 39. 167—68. 3/3. Brünn.) JUNG.

Wm. Brady, *Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl durch direkte Verbrennung*. Der benutzte App. wird an der Hand von 2 Bildern (siehe Original) beschrieben. Als Absorptionsgefäß dient eine Vereinigung eines Erlenmeyerkolbens mit einem Kugelrohr mit 6 Kugeln. Als Auffangfl. dient Ba(OH)₂-Lsg. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 843—45. Oktober. [27/7.] 1914. South Chicago. Ill. Chem. Lab. d. Illinois Steel Co.) GRIMME.

Walter Theel, *Elektrolytische Schnellbestimmung des Kupfers*. Eine beträchtliche Abkürzung der Elektrolysendauer erreicht man durch Steigerung der Konzentration des Elektrolyten. Man kommt dabei mit Stromstärken von 1,2 Amp.

aus und kann 72–73% Cu aus 1 g Messing bei gewöhnlicher Temp. in etwa 45–60 Min. quantitativ abscheiden. Eine weitere geringe Zeitersparnis tritt ein, wenn die Elektrolyse lauwarm angesetzt wird. Man löst 1 g Messing in 8,5 ccm H_2SO_4 (1 : 4) und 1,5 ccm konz. HNO_3 (D. 1,45), läßt die Lsg. auf kleiner Flamme bis zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe sieden, läßt erkalten und verd. auf 25 ccm. Die Lsg. wird dann mit Netzelektroden elektrolysiert. (Chem.-Ztg. 39. 179. 6/3.)

JUNG.

Th. von Fellenberg, Über den Nachweis des Methylalkohols nach Dénigès und seine Verwertung zur quantitativen Bestimmung in wässriger Lösung. Es ist festgestellt worden, unter welchen Bedingungen die Rk. nach DÉNIGÈS ausgeführt werden muß, um ihre Anwendung zur quantitativen Best. zu ermöglichen. Die dazu angestellten Verss. werden eingehend besprochen, wobei auch die ungünstigen Erfahrungen, die SALKOWSKI mit dieser Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 225; C. 1914. II. 1476) gemacht hat, berücksichtigt werden. Bei dem Vorliegen verd. Lsgg. von Methylalkohol, um die es sich hier handelt, ist zum Teil eine Anreicherung nötig. Durch besondere Verss. wurde zunächst festgestellt, daß die Destst. ungefähr gleich verlaufen, daß bei einer Konzentration von 50–25 mg in 100 ccm 60%, bei einer solchen von 10 mg in 100 ccm 50%, und bei noch geringeren Gehalten unter Umständen nur 40% der Lsg. abdestilliert werden müssen, um allen Methylalkohol in das Destillat zu bekommen.

Bei der Analyse einer verd. Methylalkohollsg. destilliert man zunächst 60% ab und verwendet 3 ccm oder weniger des Destillates zur Rk., bei sehr verd. Lsgg. reichert man an, indem man wiederholt 50–60% abdestilliert. Bei Ggw. von flüchtigen SS. oder von Basen setzt man vor der Dest. etwas NaOH oder H_2SO_4 zu, bei Ggw. von Aldehyden, Terpenen oder sonstigen flüchtigen, ungesättigten Verb. fügt man außer NaOH noch etwas $AgNO_3$ zu. Handelt es sich um die Best. von als Pektin gebundenem Methylalkohol (vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 225; C. 1914. II. 942), so werden die flüchtigen Stoffe zunächst durch Destillation der Substanz mit viel W. abdestilliert, dann der Rückstand mit NaOH versetzt u. der gebildete Methylalkohol nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 abdestilliert. Zur Ausführung der Rk. sind folgende Lsgg. erforderlich: 1. Alkohol-Schwefelsäure (Lösen von 20 ccm absol. A. oder 21 ccm A. von 95% in W., Zusetzen von 40 ccm konz. H_2SO_4 u. Auffüllen mit W. auf 200 ccm). — 2. $KMnO_4$ -Lsg. (5 g in 100 ccm). — 3. Oxalsäurelsg. (8 g in 100 ccm). — 4. Konz. H_2SO_4 . — 5. Fuchsinchweflige S. (Lösen von 5 g Fuchsin, 12 g Na-Sulfit und 100 ccm n. H_2SO_4 zum Liter). — 6. Methylalkohollsgg. (Lösen von 12,67 ccm [= 10 g] Methylalkohol „KAHLBAUM“ zum Liter; verd. dieser Lsg. von 1 g in 100 ccm auf das 10-fache [0,1 g in 100 ccm]).

Zur Ausführung der quantitativen Best. versetzt man 3 ccm des Destillates in einem Reagensglase von 40–50 ccm Inhalt mit 1 ccm Lsg. 1. und 1 ccm Lsg. 2., schüttelt und läßt 2 Min. stehen. Ebenso behandelt man 2 Typen, deren einer 0,5 ccm 1%ig. Methylalkohollsg. (= 5 mg) und 2,5 ccm W., der andere 1 ccm 1%ig. Lsg. (= 1 mg) u. 2 ccm W. enthält. Dann gibt man 1 ccm Lsg. 3. zu und, nachdem die Lsg. Madeirafarbe angenommen hat, 1 ccm konz. H_2SO_4 u. sofort 5 ccm Lsg. 5. und mischt. Nach 1 Stde. vergleicht man mit den Typen. Ist die Lsg. schwächer oder nur wenig stärker als der Typ von 1 mg, so setzt man ihr u. dem Typ je 25 ccm W. zu und vergleicht die Farbstärken im Colorimeter. Ist die Lsg. aber bedeutend stärker gefärbt als der Typ von 1 mg, so verd. man sie und den Typ von 5 mg mit 100 ccm W. u. vergleicht im Colorimeter. Aus der gefundenen Farbstärke ergibt sich nach Tabellen. (vgl. Original) der Gehalt an Methylalkohol in den verwendeten 3 ccm Lsg. Ist größte Genauigkeit erforderlich, so wiederholt man die Bestst., wobei man die Konzentration der zu prüfenden Lsg. derart wählt,

daß nahezu gleichstarke und somit gleichgefärbte Lsgg. miteinander verglichen werden. Beträgt der Gehalt nach der ersten Best. wesentlich weniger als 1 mg, so verwendet man neuerdings einen Typ, der der jeweiligen Konzentration gleichkommt, oder mehrere Typen zwischen 0 und 1 mg. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 1—24. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis einiger Formaldehydreaktionen*. Gelegentlich der Unterss. über B. von Aldehyden durch KMnO_4 (S. 707) wurden die Farbenreaktionen des CH_2O eingehender geprüft. Reaktion nach LEACH geht ebenso gut, wie mit Milch, mit irgendeiner Albumose. Es empfiehlt sich folgende Ausführung, die sich der Rk. von HEHNER-LEONARD nähert: In ca. 8 ccm der zu prüfenden Fl. löst man eine kleine Spatelspitze Wittepepton unter Schütteln und Erwärmen, setzt dazu 3—4 Tropfen 3%ige FeCl_3 -Lsg. und ca. $\frac{1}{2}$ Volumen HCl , D. 1,19, u. erhitzt zum Sieden; es tritt bald eine allmählich zunehmende gesättigte Violettfärbung auf, später mehr in Blau übergehend. Statt FeCl_3 kann man H_2O_2 verwenden, dessen Überschuß aber den Farbstoff leicht zerstört. Die Rk. ist in dieser Ausführung empfindlicher, als die von RIMINI und von SCHRYWER, in reinen Lsgg. bis 1:1000000 deutlich. Verwechslung mit Acetaldehyd, der bräunlich färbt, ist ausgeschlossen, doch kann bei stärkerem Gehalt an diesem die Rk. verdeckt werden. Wie CH_2O reagiert auch ω -Oxymethylfurfurol, das bei Oxydation von Rohrzucker, nicht aber von Traubenzucker, mit KMnO_4 in saurer Lsg. entsteht.

Die Reaktion nach RIMINI gelingt mit H_2O_2 ebenso gut wie mit FeCl_3 , mit dem Vorteil, daß die Rotfärbung haltbar ist. Das H_2O_2 ist erst am Schlusse, nach dem salzsauren Phenylhydrazin und der HCl , zuzufügen. Es empfiehlt sich, zunächst weniger als das gleiche Volumen HCl anzuwenden. Empfindlichkeit bis gegen 1:500000. Acetaldehyd stört nicht, Oxymethylfurfurol gibt Orangefärbung. — Bei der Reaktion nach SCHRYWER ist es besser, das salzsaure Phenylhydrazin nicht in der Fl. zu lösen, sondern fertige Lsg. zuzusetzen. Acetaldehyd stört nicht, Oxymethylfurfurol gibt eine nach Gelb ziehende Rotfärbung. Die Empfindlichkeit ist ein wenig größer als bei der RIMINISCHEN Rk. — Die Reaktion nach BONO ist viel weniger empfindlich, bis ca. 1:100000, sie fällt stärker aus, wenn mehr Nitroprussidnatrium zugegeben wird. Dann verhalten sich aber auch stärkere Lsgg. von Acetaldehyd nicht ganz negativ. Oxymethylfurfurol gibt bei stärkerem Gehalt blaurote Färbung und Trübung, bei schwächerem nur rote Färbung. — Bei allen Rkk. schwanken die Färbungsnuancen etwas mit dem Gehalte an CH_2O . (Biochem. Ztschr. 68. 337—46. 8/2. 1915. [16/11. 1914.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

G. J. van Meurs, *Zur Bestimmung des Weizenmehlgehaltes des Brotes*. (Vgl. KONING u. MOOIJ, S. 274.) Die von KONING verwendete Formel zur Berechnung des Weizenmehlgehaltes ist unrichtig. Der Vf. hat unter Berücksichtigung des Materialverlustes beim Backen usw. eine neue Formel abgeleitet. (Chemisch Weekblad 12. 20—24. 9/1. Gorinchem.) SCHÖNFELD.

K. Scheringa, *Über Brotuntersuchung*. Erwiderung an VAN MEURS. (Vgl. vorst. Ref.) (Chemisch Weekblad 12. 49—50. 16/1.) SCHÖNFELD.

G. Schütz und L. Wein, *Mikroskopischer Nachweis von Kartoffelstärke im Brot*. Der mikroskopische Nachweis der Kartoffelstärke im Brot gelingt leicht mittels einer geeigneten Färbemethode. Hierfür kommen wasserl. Teerfarbstoff in Betracht. Geeignet sind Neutralrot und Methylenblau. Mit Neutralrot bleiben Roggen- und Weizenstärkekörner farblos, Kartoffelstärkekörner werden rosenrot, sämtliche Ge-

websteile tiefrot gefärbt. Mit Methylenblau bleiben Roggen- und Weizenstärke farblos oder werden ganz schwach bläulich, während Kartoffelstärke lebhaft hellblau gefärbt wird, die Gewebsteile sind dunkelblau. Malachitgrün und Vesuvin differenzieren nicht so gut. Kombiniert man aber Vesuvin mit Methylenblau indem man zuerst mit Vesuvin und dann mit Methylenblau färbt, so erscheinen Roggen- und Weizenstärke farblos, während Kartoffelstärke und die Gewebsteile olivgrün gefärbt sind. Am deutlichsten wird jedoch der Nachweis mit *Thionin*. Roggen- u. Weizenstärkekörner bleiben farblos, Kartoffelstärkekörner hingegen lila. Das Parenchymgewebe der Kartoffel wird tiefrotviolett, ebenso das Nährgewebe des Roggens und Weizens. Blau hingegen werden die Gewebelemente der Frucht und Samenschale des Roggens und Weizens, das Korkgewebe, die Netzgefäße und verdickten Zellen aus der Rindenschicht der Kartoffel. Praktisch aber kann man sämtliche blau gefärbten Gewebelemente als zum Roggen und Weizen gehörig bezeichnen. (Chem.-Ztg. 39. 143. 20/2. Kgl. Hygien. Institut. Beuthen O.-S.) JUNG.

A. Zade, *Die Antigen-Mischmethode*. Mit Hilfe der Präcipitinreaktion lassen sich alle „genetisch identischen“ Sorten von Saatgut serologisch sicher identifizieren, während aus derselben Sorte durch „Formentrennung“ hervorgegangene selbständige Typen sich gleich verhalten. Für die praktische Anwendung dieses Verf. zur Best. des Saatguts entstehen Schwierigkeiten durch die große Zahl der Sorten bei den Getreidearten und anderen Kulturpflanzen. Es wurden deshalb Samenkörner von etwa 6 der zu diagnostierenden Sorten vermischt und der NaCl-Extrakt des daraus gewonnenen Mehles zur Impfung von Tieren verwendet. Deren Serum liefert dann Präcipitierung mit den Antigenen aller 6 benutzten Sorten, bei weitem am stärksten aber mit dem „vollhomologen“ Extrakt, dem aus allen 6 Sorten. Man kann nun das Serum so verdünnen, daß innerhalb einer größeren Beobachtungszeit nur noch vollhomologes Antigen deutliche Trübung erzeugt, nicht aber solches, in dem der Extrakt auch nur einer der 6 Sorten fehlt. Indem nun Extrakt aus je 5 Sorten mit dem aller 6 verglichen wird, läßt sich durch Variationen die „Minussorte“ ermitteln, also auch deren Ggw. in einem zu untersuchenden Saatgut mit einer beschränkten Anzahl von Seren feststellen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 42. 712—18. 21/1. Jena.) SPIEGEL.

Lucius L. van Slyke und Alfred W. Bosworth, *Die Ursache der Acidität frischer Kuhmilch und eine Methode zur Bestimmung der Acidität*. Die Acidität frischer Milch beruht auf der Ggw. saurer Phosphate. Die Titration von Phosphorsäure mit Alkali in Ggw. von Ca-Salzen hat Hydrolyse des bei der Titration gebildeten Di-Ca-Phosphats zur Folge; dabei bilden sich zunächst Ca(OH)_2 und H_3PO_4 , und sodann verbindet sich Ca(OH)_2 mit mehr Di-Ca-Phosphat zu unl. Tri-Ca-Phosphat. Vor der Titration von Milch muß man das anwesende Ca durch Behandlung mit gesättigter K-Oxalatlg. (2 ccm auf 100 ccm Milch) entfernen. (Journ. of Biol. Chem. 19. 73—76. September 1914. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

W. C. de Graaff, *Die Bedeutung der Formaldehydzahl der Milch*. Der Vf. beschäftigte sich mit der Frage, ob die Ermittlung der Formaldehydzahl der Milch nach STEINEGGER eine für die Praxis geeignete Methode zur Best. des Eiweißgehaltes der Milch darstellt. Die Methode kann als Schnellmethode anempfohlen werden. Pasteurisierte und sterilisierte Milch zeigen das gleiche Verhältnis zwischen der Formaldehydzahl und dem Eiweißgehalt wie rohe Milch (0,495). Als mittlere Formaldehydzahl kann 7,2 angenommen werden. Die Formaldehydzahl der Buttermilch beträgt ca. 10,4, was dadurch erklärt werden kann, daß das Milcheiweiß

durch die Buttermilchmikroorganismen zum Teil peptonisiert worden ist. Das Verhältnis Formaldehyd : Eiweißgehalt beträgt bei Frauenmilch 0,443. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 1561—69. 26/12. 1914. Vortrag auf der 6. Sitzung der Nahrungsmittelchemiker vom 8/7. 1914. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Max Bürger, *Studien über die praktische Verwertbarkeit der Anaphylaxie bei Sensibilisierung mit denaturiertem Eiweiß*. Aminosäuren, reine Albumosen, Protamine, Acidalbumine erwiesen sich im anaphylaktischen Versuch zur Sensibilisierung als ungeeignet. Die anaphylaktische Methode ist demnach zur Best. der Artprovenienz aller derjenigen Stoffe, die durch Säurehydrolyse, sowie durch peptische und tryptische Verdauung aus pflanzlichem und tierischem Eiweiß entstehen, nicht geeignet. — Es wurde bestätigt, daß höhere Temperaturen den Artcharakter der Anaphylatogene aufzuheben vermögen. In der *Nahrungsmittelunters.* läßt sich darum die Anaphylaxie zur *Artbestimmung von Fleisch-, bzw. Eiweißproben*, die längere Zeit Koagulationstemperaturen ausgesetzt waren, nicht verwenden. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 199—219. 28/5. [23/3.] 1914. Straßburg i. E. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie d. Univ.) BORINSKI.

G. Knigge, *Ein Beitrag zur Bestimmung der „Trübstoffe“*. Nach STADLINGER und LORENZ besitzt Ä. ein größeres Lösungsvermögen als PAe. für die Trübstoffe. Bei der Unters. eines dunklen Fettes hat der Vf. das Gegenteil festgestellt. Auch ist es durchaus nicht gleichgültig, welche Sorte PAe. zur Best. der Trübstoffe benutzt wird. Es genügt daher nicht, wenn die „Einheitsmethoden“ schlechtweg PAe. vorschreiben. (Seifenfabrikant 34. 1275. 9/12. Dresden-N.) SCHÖNFELD.

Hans Kreis und Emil Roth, *Zum Nachweis des Rüböles*. Vf. beschreiben das früher bereits angegebene Verf. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 201; C. 1913. II. 1338) noch etwas genauer, da nur bei Beachtung aller Fehlerquellen einwandfreie Ergebnisse gesichert sind. Bei einer größeren Zahl von Ölen wurden die Fraktionsschmelzpunkte nicht mehr auf dem Block THIELE, sondern im Capillarrohr bestimmt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 38—40. Basel-Stadt. Lab. d. Kantonchemikers.) RÜHLE.

P. A. Meerburg, *Physikalisch-chemische Untersuchung des Rüböles*. Für die Unters. von Rüböl empfiehlt der Vf., die Löslichkeit des Öles zu bestimmen. Der Vf. bestimmte den *kritischen Meng- und Entmischungspunkt* des Systems *Rüböl-Anilin*. Der kritische Mengpunkt für ca. 80% Anilin liegt bei 37,6°. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 1572—76. 26/12. 1914. Vortrag auf der 6. Sitzung der Nahrungsmittelchemiker vom 8/7. 1914. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Franz Erban, *Beiträge zur Frage der Bestimmung der Ricinussäure in Ölpräparaten*. (Vgl. Seifenfabrikant 34. 493; C. 1914. II. 358.) Die Methode des Vfs. zur Best. der Ricinusölsäure wird an einigen Beispielen erläutert. (Seifenfabrikant 34. 1038—41. 30/9. 1062—66. 7/10. 1914.) SCHÖNFELD.

H. Schnegg und W. Wöllmer, *Farbestimmung von Würze, Bier, Caramel- und Farbmalzauszügen mit dem Authenrieth-Königsbergerschen Colorimeter*. (Vgl. Münch. med. Webschr. 57. 998; C. 1910. I. 2032.) Der App. läßt sich mit Erfolg zur Best. der Farbe von Würze, Bieren usw. verwenden. Die nach den geltenden Vorschriften für die Malzanalyse verlangte Angabe der Würzefarbe in Intervallen kann mit dem Keilcolorimeter genauer u. rascher erfolgen, als mit den BRANDSchen Farbgläsern. Der gleiche App. kann, mit entsprechenden Keilen ausgerüstet, für

die Wasseranalyse usw. verwendet werden. Die von der Fa. F. HELLIGE & Co. in Freiburg i. B. hergestellten Vergleichsflüssigkeiten (anorganische Salzlsgg.) sind unbegrenzt haltbar. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 33—35. 30/1. 41—43. 6/2. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

Henri de Waele, *Die Abderhaldensche Reaktion ist eine Globulinolyse*. Das Serum mit Eiereiweiß vorbehandelter Tiere baut in METTSCHE Röhren eingeschlossenes Eiereiweiß nicht ab. Der Zusatz von Ammoniumsulfat u. Magnesiumsulfat bis zur Globulinfällung, bzw. bis zur leichten Trübung des Serums, veranlaßte deutliche Proteolyse. Fibrin- und Globulinzusatz bewirkte im Gegensatz zu Albumin eine starke Vermehrung der Abbauprodukte. Die ABDERHALDENSCHER Reaktion stimmt mit den antithrombotischen Phasen überein, auch für den Fall, daß diese durch einfache chemische Körper erzeugt werden. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 170—80. 28/5. [7/4.] 1914. Gand.) BORINSKI.

Ernst Fränkel, *Zur Diagnose der Gravidität mit Abderhaldens Dialysierverfahren*. Das ABDERHALDENSCHER Verfahren ergab bei etwa 22% von Fällen mit sicherer Gravidität negative Ergebnisse. Normale Sera von Männern und Frauen zeigten mitunter, pathologische Sera, speziell Tumorsera zeigten sehr häufig positive Reaktion. (Ztschr. f. Immun. u. exper. Therapie 22. I. 549—59. 29/7. [25/5.] 1914. Heidelberg. Inst. f. Krebsforschung.) BORINSKI.

Technische Chemie.

H. Grossmann, *Zur Kenntnis der chemischen Industrie in Schweden*. Bericht über die Entw. der chemischen Industrie in Schweden. (Chem. Ind. 38. 55—58. Februar.) JUNG.

Badermann, *Das Lebensalter der Arbeiter in der chemischen Industrie*. Statistische Feststellungen über das Lebensalter der in der chemischen Industrie beschäftigten Arbeiter. Bemerkenswert ist gegenüber anderen Industrien der hohe Prozentsatz älterer Arbeiter. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 111—12. 9/3. [30/1.]) JUNG.

R. W. Pryer, *Wasserreinigung durch Ozon*. Mit besonderer Berücksichtigung der Anlage von Ann Arbor. Nähere Beschreibung der Wasserreinigungsanlage in Ann Arbor und die Wirkung des dort in Anwendung gebrachten Ozonisierungsverfahren. Merkwürdiger Weise enthielt das filtrierte Wasser durchschnittlich weniger Keime als das ozonisierte Wasser. Für die Klärung letzterer Tatsache werden theoretische Erwägungen gemacht. Dieserhalb siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 797—800. Okt. [13/6.] 1914. Ann Arbor. Abt. f. Med. u. Chirurgie d. Michigan-Universität.) GRIMME.

Konrad W. Jurisch, *Aus der Entwicklungsgeschichte der Ammoniaksofabrikation*. System Striebeck. Ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens und der Apparatur mit schematischer Darstellung des Systems. (Chem. Ind. 38. 9—22. Januar und 61—71. Februar.) JUNG.

Paul J. Fox, *Alkohol bei der Herstellung von Phosphorsäure und Phosphaten*. Vergleichende Versuche mit 95%ig. und 50%ig. A. ergaben, daß der Verwendung des ersteren bei der Herstellung und Reinigung von Phosphorsäure und Phosphaten der Vorzug zu geben ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 828—29. Oktober. [1/6.] 1914. Washington. Bureau of soils.) GRIMME.

Hermann W. Mahr, *Untersuchungen über die Absorption von Wasser durch Backsteine*. Die Unters. des Vfs. hatten folgende Ergebnisse: Innerhalb 48 Stdn. saugen sich gewöhnliche Backsteine vollständig voll W., und zwar durchfeuchtet sich der ganze Stein gleichmäßig. Bei glasig gebranntem Klinkern dringt das W. nur in die Poren ein, selbst bei längerem Kochen war die Durchfeuchtung nicht gleichmäßig. Es besteht ein regelmäßiges Verhältnis zwischen Porosität und Absorption von W. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 800—3. Okt. [2/7.] 1914. New York City. Standard Testing. Lab. d. Board of Estimate and Apportionment.)

GRIMME.

H. Büeler-de Florin, *Salpetersäure als Erzlaugemittel*. (Vortrag vor der Hauptvers. der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute, Goslar, 5/7. 1914.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der vorgeschlagenen Auslageverff. für Erze mittels HNO_3 (Verff. von KINGSLEY, RANKIN, der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, von BÜELER). (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 19—31. 22/1. Aussig a/Elbe.)

GROSCHUFF.

H. Leberle und H. Lüers, *Vergleichende Studien an Sudversuchen*. Die Vff. verfolgten die Veränderungen im P_2O_5 -Gehalt, die H-Ionenkonzentration, die Acidität und den Eiweißabbau bei drei Sudverss. Die H-Ionenkonzentration wurde auf elektrometrischem Wege, die Acidität nach der colorimetrischen Methode der Vff. bestimmt (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 177; C. 1914. I. 2017). Der Eiweißabbau wurde durch Ausführung von Formoltitrationen nach ADLER (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 105; C. 1914. I. 1529) verfolgt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Die drei Sude wiesen analytisch sicher feststellbare Unterschiede auf, die für die Eigenschaften der Biere sicherlich verantwortlich gemacht werden können. Die angewandten analytischen Methoden erwiesen sich als gut brauchbar. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 1—4. 2/1. 9—12. 9/1. Lab. zur Förderung des Braugewerbes, Weihenstephan.)

SCHÖNFELD.

Emil Heuser, *Die deutsche Zellstoff- und Papierindustrie im Kriege*. Bericht über die geschäftliche Lage der Zellstoff- und Papierindustrie im Laufe der ersten fünf Kriegsmonate. (Chem.-Ztg. 39. 141—43. 20/2. Darmstadt.)

JUNG.

L. H. Hamburger, *Das Verhalten von Halb-Watt-Lampen gegenüber Stickstoff-Gasfüllungen unter Zusatz kleiner Mengen Methan und Kohlenoxyd*. Zweck der Unters. war 1. die Feststellung des Höchstgehaltes der indifferenten Gasfüllungen an CH_4 und CO , bei welchen die Lampen unbrauchbar werden; 2. Unters. der durch die Gasfüllung mit CH_4 und CO hervorgerufenen Erscheinungen. Bei Zugabe kleiner Methanmengen wird letzteres durch die glühende W-Spirale zersetzt; der C vereinigt sich mit dem Wolframmetall. Um festzustellen, durch welche CH_4 -Mengen die Lampen noch schädlich beeinflusst werden, wurde mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit das Verhalten von Glühkörpern gegen N- CH_4 -Füllungen mit wechselndem CH_4 -Gehalt untersucht. 0,5—10% CH_4 waren sehr schädlich. Aber selbst bei einem Gehalt von 0,14% CH_4 schmolzen die untersuchten Spiralen durch, als die Lampen plötzlich auf volle Betriebsspannung eingeschaltet wurden. Letzteres trat bei 0,09% CH_4 nicht mehr ein, die mechanische Stärke der Spirale hat jedoch auch hier stark gelitten. Neben der Rk. $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ und der nachträglichen Carbidbildung findet beim Glühen von Wolframspiralen in N- CH_4 -Gemischen HCN -Bildung statt. — Über 2% CO machen den Wolframdraht zerbrechlich. Obwohl sich CO bei hoher Temp. beinahe wie N verhält, so ist jedoch die Ggw. von CO im Füllungsgas unerwünscht. (Chemisch Weekblad 12. 62—73. 23/1. Eindhoven. N. V. PHILIPS Glühlampenfabriken.)

SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 283061 vom 30/5. 1913. [27/3. 1915].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 23/5. 1913 ist beansprucht.)

Isidor Pollak, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Diastasepräparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion und Konzentration in Ggw. reduzierend wirkender Stoffe vorgenommen wird. Es wird hierdurch eine Steigerung der diastatischen Wrkg. erzielt.

Kl. 8m. Nr. 282947 vom 15/5. 1913. [22/3. 1915].

Ludwig Schreiner, Darmstadt, *Verfahren zum Färben von Alizarin und dergleichen Farbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man *Alizarin* auf nicht geölter Baumwolle ausfärben kann, wenn man es verküpt. Das verküpte *Alizarin* hat an und für sich keine Affinität zur Baumwolle, diese erhält es erst bei Ggw. von Tonerde-, Eisen-, Chrom- usw. Salzen. Setzt man diese Salze dem Färbebade zu oder besser behandelt man die Baumwolle damit vorher, so nimmt das verküpte *Alizarin* den Charakter eines substantiven Küpenfarbstoffes an, und die Bäder werden ausgezogen. Die angeführten Metallverbindungen scheinen dabei zunächst nicht als Beize zu dienen. Denn z. B. völlig reines, auf der Faser niedergeschlagenes Aluminiumhydroxyd bewirkt kein Aufziehen des Farbstoffes, dagegen saure Salze, wie Alaun, essigsäure Tonerde usw., auch deren unl. basische Verbb., sowie auch phosphorsaure, gerbsäure und andere unl. Tonerdeverbb., die man auf der Faser niedergeschlagen hat, sofern sie nur noch einen ganz schwach sauren Charakter haben. Von den verschiedenen Reduktionsprodd. des *Alizarins* eignet sich nur das zur Küpe, das in verd. kalter Sodalsg. mit rotgelber Farbe l. und sich bei Ggw. einer hinreichenden Menge Soda an der Luft leicht wieder oxydiert.

Kl. 12i. Nr. 282913 vom 5/8. 1913. [22/3. 1915].

Frhr. v. Girsewald, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Darstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure unter Erhitzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man in das Gemisch Wasserdampf einleitet. Die Menge des zuzuführenden Dampfes richtet sich nach der Konzentration der angewandten Schwefelsäure und nach der gewünschten Stärke der zu bildenden Flußsäure. Da das zugeführte Wasser größtenteils wieder überdestilliert, so wird in den Vorlagen entsprechend weniger Wasser wie sonst vorgelegt. Für hochkonzentrierte S. ist überhaupt kein W. in den Kondensationsvorlagen notwendig.

Kl. 12i. Nr. 282986 vom 28/2. 1913. [23/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278868; C. 1914. II. 1011.)

Henkel & Co., Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von Zinkperborat*, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung von *Zinkperborat* an Stelle der Magnesiumsalze geeignete Zinksalze mit Alkaliperborat zusammenschmilzt. Die M. erstarrt nach dem Abkühlen ziemlich rasch, zeigt ein gleichmäßiges, bröckeliges Aussehen und läßt sich nach dem völligen Austrocknen sehr leicht pulverisieren. Das Prod. ist ein weißes, amorphes Pulver von gleichmäßiger Zus.

Kl. 12i. Nr. 282952 vom 15/3. 1913. [24/3. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Reinigung von Steinsalz*, darin bestehend, daß man dasselbe mit einer für Chlornatrium gesättigten Salzlsg., die frei von Schwefelsäure oder ihren Salzen ist, behandelt. Man erhält so beispielsweise aus einem rohen, gemahlener

Steinsalz, das der Analyse zufolge 1,21% Unlösliches, 0,497% durch Soda fällbare Beimengungen enthält, ein gereinigtes Kochsalz, das nur noch 0,104% Unlösliches und 0,0046% durch Soda fällbare Beimengungen enthält.

Kl. 12o. Nr. 282817 vom 3/1. 1912. [22/3. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Erythren, seinen Homologen und Analogem*, darin bestehend, daß man Dimolekulare dieser KW-stoffe in unverd. Zustände, mit Ausnahme des Dipentens, durch Hitze, eventuell unter Zusatz von Katalysatoren, zersetzt. Das dimolekulare α, α -Dimethylethyren, farbloses, aromatisch riechendes Öl, Kp.₁₈ 92–93,5°, gibt α, α -Dimethylethyren. So zerfällt beispielsweise das Dimolekulare des Erythrens, ein bei 126–127° sd. farbloses, intensiv riechendes Öl, wieder in *Erythren*, wenn man die vergaste Substanz durch ein erhitztes Rohr (Temp. etwa 500°) leitet. Das Dimolekulare des α -Methylbutadiens (ein farbloses Öl, Kp.₁₅ 60°) liefert α -Methylbutadien, Kp. 43–44°.

Kl. 12o. Nr. 282818 vom 24/12. 1913. [22/3. 1915].

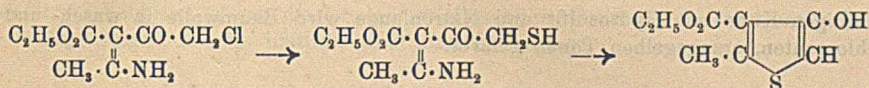
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polychloranthracenen*. Es wurde gefunden, daß man wss. Kalilauge oder Natronlauge zur Rk. mit Dichloranthracentetrachlorid bringen kann, nämlich durch Zusatz von geringen Mengen benzylsulfanilsaurer Salze. Man erhält so das 1,3,9,10-Tetrachloranthracen in fast theoretischer Ausbeute. Auf entsprechende Weise lassen sich auch aus anderen Chloradditionsprodd. des 9,10-Dichloranthracens ganz allgemein Polychloranthracene darstellen, z. B. aus Dichloranthracenhexachlorid (C₁₄H₈Cl₈, F. 90°, erhalten durch Chlorieren von Anthracen in Tetrachlorkohlenstoff bei Ggw. von Jod, als ll. Anteil) ein Pentachloranthracen (C₁₄H₆Cl₅, F. 170–180°, Lsg. in konz. Schwefelsäure und in k., 20%ig. Oleum intensiv violettgrün), aus Dichloranthracenochlorid (C₁₄H₈Cl₁₀, F. etwa 280°, erhalten durch Chlorieren von Anthracen in Tetrachlorkohlenstoff bei Ggw. von Jod als wl. Anteil) ein Hexachloranthracen (gelbe Krystalle, F. 225°; in konz. Schwefelsäure in der Kälte unl., bei schwachem Erwärmen mit flauer, bei stärkerem Erhitzen mit violetter Farbe l.; in 20%ig. Oleum l. bei gewöhnlicher Temp. mit violetter Farbe). Die gelben Polychloranthracene können als Pigmentfarbstoffe verwendet werden und dienen als Ausgangsmaterial für Zwischenprodd., z. B. gechlorte Anthrachinone u. Farbstoffe.

Kl. 12o. Nr. 282819 vom 21/11. 1913. [19/3. 1915].

Chemische Fabrik H. Weitz, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Borameisensäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man Borsäure und Ameisensäure, sei es in freiem Zustande oder in Form ihrer Alkalisalze, in Ggw. von Alkalien oder Alkalicarbonaten aufeinander wirken läßt. Natriumborformiat bildet große Krystalle, F. 110–111°, von der Zus. CBO₂H₂Na, bzw. CBO₂H₄Na + 2H₂O; in W. sl., in k. Methylalkohol wl., in Aceton swl., in A. u. Lg. unl. Bei 100° verliert die Verb. 3 Mol. W. unter B. des Natriumsalzes der Metaborameisensäure, CBO₂H₂Na.

Kl. 12o. Nr. 282914 vom 20/6. 1913. [22/3. 1915].

Erich Benary, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Thiopenderivaten*, darin bestehend, daß man auf Halogenacylaminocrotonsäureester und Halogenacylalkylaminocrotonsäureester Alkalisulfhydrat einwirken läßt. Der aus Aminocrotonsäureäthylester dargestellte Chloracylaminocrotonester liefert mit A. und wss. Kaliumsulfhydrat 5-Thiolen-3-oxyl-4-carbonsäureäthylester (s. folgende Formel).



Der Ester bildet weiße Nadeln (aus A.), F. 64,5—66°; er gibt bei vorsichtiger Verseifung mit Normalnatronlauge die entsprechende S., F. 135°.

Kl. 12o. Nr. 283107 vom 19/7. 1913. [26/3. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Aceton und Alkohol durch Vergärung von Zucker und zuckerhaltigen Materialien*. Im Gegensatz zu Stärke wird Zucker oder zuckerhaltiges Material, wie Melasse, durch den *Bacillus macerans* nur schwer und unvollständig vergoren. Es wurde gefunden, daß die Gärung auch bei zuckerhaltigem Material beschleunigt und vervollständigt werden kann, wenn der Gärmasse indifferente Stoffe, wie Asbest, Filtrierpapier, Birtreber usw. zugesetzt werden.

Kl. 16. Nr. 282915 vom 20/1. 1914. [22/3. 1915].

Max Gerlach, Bromberg, *Verfahren zur Darstellung ammoniak- und phosphorsäurehaltigen Düngemittel*, dadurch gekennzeichnet, daß man gasförmiges Ammoniak auf durch Schwefelsäure aufgeschlossene Kalkphosphate wirken läßt. Hierbei nimmt 1 Mol. des Monocalciumphosphats 4 Mol. Ammoniak auf und es entstehen durch weitere Umsetzungen bei gleichzeitiger Einw. des im Superphosphat enthaltenen Gipses Ammoniumsulfat und Tricalciumphosphat. Die so dargestellten Düngemittel besitzen denselben Düngewert gleichprozentiger Ammoniaksuperphosphate, welche nach dem bisherigen Verf. durch Zusatz von Ammoniumsulfat zum Superphosphat gewonnen werden, denn das wiedergebildete Tricalciumphosphat ist im amorphen, äußerst fein verteilten Zustande in der Ware vorhanden, so daß seine Phosphorsäure den Pflanzen leicht zugänglich bleibt.

Kl. 22a. Nr. 282957 vom 15/7. 1913. [23/3. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Wollfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Diazoverb. des *p*-Chlor-*o*-anisidins, Cl : NH₂ : OCH₃ = 4 : 2 : 1, mit Alkylaralkylanilinsulfosäuren zu gelben Wollfarbstoffen gelangt, die sich dadurch auszeichnen, daß sie gut egalisieren und eine gute Walkechtheit besitzen.

Kl. 22b. Nr. 282920 vom 14/10. 1913. [22/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281010; C. 1915. I. 32.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Thioharnstoffen der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß sich die Thioharnstoffe der 3-Aminobenzoyl-*o*-benzoesäuren, ohne vorher verseift zu werden, in die entsprechenden Thioharnstoffe der Anthrachinonreihe überführen lassen. Während aber die nach dem Verf. des Hauptpatentes zuerst entstehenden Harnstoffe leicht verseift werden, so daß man selbst bei vorsichtigem Arbeiten neben den Harnstoffen stets beträchtliche Mengen von Aminoanthrachinonen erhält, lassen sich die Thioharnstoffe in guter Reinheit und Ausbeute isolieren. Die als Ausgangsmaterial benutzten Thioharnstoffe der 3-Aminobenzoyl-*o*-benzoesäuren kann man durch Kochen dieser Säuren mit Schwefelkohlenstoff, z. B. in Pyridinlösung erhalten. — Der Thioharnstoff der 3-Amino-4-methylbenzol-*o*-benzoesäure, (CO₂H)·C₆H₄·CO·C₆H₃(CH₃)·NH·CS·NH·C₆H₃(CH₃)·CO·C₆H₄·CO₂H, gibt mit konz. Schwefelsäure oder schwachem Oleum bei 110° den entsprechenden Thioharnstoff der Anthrachinonreihe; Lsg. in konz. Schwefelsäure orangebraun; aus seiner orange-

farbigen Küpe mit Hydrosulfit und Natronlauge wird Baumwolle in wasch- und chlorechten, orangegelben Tönen gefärbt.

Kl. 22c. Nr. 282958 vom 20/7. 1913. [24/3. 1915].

Hugo Weil, München, *Verfahren zur Darstellung roter Wollfarbstoffe aus Aminoaryl-p-sulfaminsäuren*. Während beim Zusammenoxydieren der genannten Sulfaminsäuren mit N-alkylierten m-Aminophenolen blaue Lsgg. entstehen, bilden sich bei Anwendung N-arylierter m-Aminophenole prachtvoll rotgefärbte Lsgg., aus denen je nach der Konzentration die neuen Oxydationsprodukte in schönen bronzeglänzenden Krystallen sich teilweise ausscheiden, während der Rest durch Kochsalz gefällt werden kann. Spaltet man die am Stickstoff sitzende Sulfogruppe der Prodd. durch Kochen mit verd. SS. ab, so erhält man Substanzen, die sich bisher nicht als identisch mit Safraninonen erwiesen haben. Die Oxydationsprodd. lassen sich auf Wolle aus schwach saurem Bade ausfärben; sie sollen aber hauptsächlich als Zwischenprodd. für Darstellung von Schwefelfarbstoffen dienen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Acetanilid-p-sulfaminsäure*, *Anilin-o-sulfaminsäure* und *Acetylamino-o-tolylsulfaminsäure* (1:2:4) einerseits und von *m-Oxydiphenylamin*, *m-Oxyphenyl-o-tolylamin*, *m-Oxyphenyl-p-tolylamin*, *m-Oxyphenyl-p-chlorphenylamin* andererseits.

Kl. 22f. Nr. 282891 vom 14/2. 1914. [24/3. 1915].

Diedrich Peter Schröder, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Ruß aus bituminöser Rohkohle aller Art*. Es wird die auf Zementfeinheit zerkleinerte Rohkohle zunächst durch Auslaugen mit w. W. von l. Bestandteilen befreit, unter Zusatz von zunächst stark verd., dann 10—30% ig. Ätznatron- oder Ätzalkalilsgg. in sogenannten Schlagkreuz-, Schlagstiftmühlen o. dgl. der Einw. schnellen Schlagens unterworfen oder in sogenannten Mörsermühlen, Kollergänge unter Druck zerrieben und schließlich in geeigneter Weise von anhaftendem Alkali befreit und getrocknet.

Kl. 22h. Nr. 282959 vom 8/7. 1913. [25/3. 1915].

Reichhold, Flügger & Boecking, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Ölacken aus Kopalharz und fetten Ölen*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Harz mit dem Öl mischt u. bei niedriger Temp. Schwefel, Selen oder eine schwefel- oder selenhaltige Verb. oder Mischung hinzusetzt, worauf die Temp. so weit gesteigert wird, als zur Lackbildung erforderlich ist.

Kl. 30h. Nr. 282790 vom 22/11. 1913. [20/3. 1915].

Carl Bückel, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Salben, Schmiermitteln u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß Acidylarylsulfonimide, z. B. *Stearylbenzolsulfonimid* und *Palmityl-p-toluolsulfonimid*, oder ihre Alkalisalze für sich allein oder in Ggw. von Seife mit KW-stoffen, Ölen, Fetten oder fettartigen Substanzen vermenget werden.

Kl. 30h. Nr. 282791 vom 13/12. 1913. [20/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 282790; s. vorst. Ref.)

Carl Bückel, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Salben, Schmiermitteln u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der Acidylarylsulfonimide oder ihrer Alkalisalze die entsprechenden Erdalkali- oder Schwermetallsalze zur Anwendung kommen. *Palmityl-p-toluolsulfonimidnatrium* setzt sich beispielsweise mit Chlorcalcium, Silbernitrat, Quecksilberchlorid zu weiß gefärbten Salzen, mit Kupfersulfat zu einem schwach grünlich und mit Eisenchlorid zu einem hellgelb

gefärbten Salz um. Auch diese Salze verleihen Ölen, Fetten und fettartigen Stoffen die Eigenschaft, mit W. haltbare Emulsionen zu liefern.

Kl. 30 h. Nr. 282792 vom 5/5. 1914. [19/3. 1915].

Jean Scheidig, Fürth i. B., *Verfahren zur Herstellung eines keimfreien Klebplasters aus tierischer Haut*, dadurch gekennzeichnet, daß tierische Haut aus billigen Darmarten nach Abwaschen und Abschaben zwecks gründlicher Fettbefreiung mit gepulvertem, gebranntem Braunstein behandelt, unter Zuhilfenahme von Bimssteinpulver abgerieben und schließlich mit einem Desinfektionsmittel, zweckmäßig Sublimatlg., gereinigt wird, worauf die getrocknete Haut einen Klebstoffauftrag erhält.

Kl. 40 a. Nr. 282894 vom 18/10. 1913. [22/3. 1915].

Gebrüder Seyboth, Chemische Fabrik, München, *Verfahren zum Filtrieren von Metallen im feurigen Flusse durch Materialien von verschiedener Durchlässigkeit*, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Boden der Schmelzvorrichtung lose oder in Preßstücken geformte Materialien von verschiedenen Körnungen geschichtet werden, von welchen ein Teil in der Hitze unveränderlich, der andere Teil zersetzbar ist, zu dem Zweck, die Metalle durch Desoxydation und gründliche Filtration von den Oxyden vollständig zu befreien.

Kl. 40 a. Nr. 283075 vom 6/8. 1912. [27/3. 1915].

Evalena Olive Legget, Niagara Falls, New York, *Verfahren zur Verfeinerung von Aluminium*, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium in Ggw. einer solchen Menge von Schwefelsäure und Kaliumchlorat zum Schmelzen erhitzt wird, daß nach der B. der an sich als Reinigungsmittel bekannten Gase genügend Kaliumsulfat entsteht.

Kl. 40 c. Nr. 282795 vom 6/2. 1914. [19/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254029; C. 1913. I. 136).

H. Specketer, Griesheim a/M., *Verfahren zur Darstellung von Zink und anderen ähnlich sich verhaltenden Metallen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entzinkung im ersten Ofen nur zum Teil, z. B. bis etwa 70% treibt und darauf die völlige Entzinkung in einem kleineren Ofen vornimmt, oder daß man zwei und mehr bis zu 70% entzinkte Chargen vereinigt und diese vereinigten Chargen in einem großen Ofen völlig entzinkt.

Kl. 42 h. Nr. 282756 vom 14/12. 1913. [15/3. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276962.)

Carl Zeiss, Jena, *Vorrichtung zur feinen Einstellung für Mikroskope*. Das mehrfache Zahnrädervorgelege besitzt eine Anzahl ein- und ausschalbarer Räder, um das Übersetzungsverhältnis verändern zu können.

Kl. 48 b. Nr. 282899 vom 20/12. 1910. [22/3. 1915].

Emil Fritsch, Magdeburg-S., *Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen*. Es wird Aluminiumpulver und Lötmittelpulver (Zinn) mechanisch gemengt, mit einem Bindemittel zu einer auftragbaren M. verarbeitet, diese auf die zu überziehenden Gegenstände aufgetragen, und die Gegenstände werden hierauf einer Temp. ausgesetzt, die der Schmelztemp. des Lötmittelzuschlages entspricht.

Kl. 53 k. Nr. 282973 vom 3/7. 1913. [25/3. 1915].

Katharina Magdalena Spengler, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung eines*

Kolapräparates, dadurch gekennzeichnet, daß man Kolanüsse in frischem Zustande zerkleinert, dann fermentiert und die Masse hierauf in bekannter Weise röstet.

Kl. 55b. Nr. 282950 vom 22/12. 1912. [27/3. 1915].

Ernst Lehmann, Königsberg i. Pr., *Verfahren und Vorrichtung zur Konzentrierung von Laugen, insbesondere von Sulfitablaugen, die kochend und unter Druck aus Kochern abgelassen werden*, dadurch gekennzeichnet, daß die Laugen in geschlossenen Behältern unter B. von Abdämpfen zunächst entspannt und dann der Einw. von Injektoren unterworfen werden, welche die mit Dampf vermischten Laugen innerhalb des geschlossenen Behälters zerstäuben.

Kl. 55r. Nr. 282592 vom 19/10. 1913. [17/3. 1915].

Aflenzer Graphit- und Talksteingewerkschaft, G. m. b. H., Wien, *Verfahren zum Grau-, bezw. Schwarzfärben von Papier, Pappen, Textilstoffen u. dgl.*, unter gleichzeitiger Fällung dieser Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ausgangsstoffen Graphitpulver einverleibt.

Kl. 57b. Nr. 283085 vom 26/2. 1914. [27/3. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder im Sepia- und Röteltön*. Das *Oxyisocarbestyryl*,

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{C(OH)} : \text{CH} \end{cases}$$
 besitzt die Fähigkeit, in alkal. Lsg. das latente Lichtbild zu entwickeln. Wird das mittels Oxyisocarbestyryl entwickelte Bild in gewöhnlicher Weise mit Natriumthiosulfatlsg. fixiert, so zeigt es eine schöne Sepiafarbe; wird es während des Fixierens oder nach demselben mit einem silberlösenden Agens behandelt, so erscheint es im Röteltön. Als silberlösende Agenzien kommen in erster Linie jene in Betracht, welche allgemein als photographische „Abschwächer“ verwendet werden, so z. B. der sogenannte **FARMERSche** Abschwächer, d. h. eine mit Ferricyankalium versetzte Lsg. von Natriumthiosulfat, ferner Cyankalium.

Kl. 80b. Nr. 282368 vom 14/1. 1914. [27/3. 1915].

Christian Fleisch, Saarbrücken, *Verfahren der Herstellung eines gleichmäßigen, mittels Rindertalg gefetteten Löschkalkes unter Zusatz von Kohlenhydrat*, dadurch gekennzeichnet, daß der Kalk durch kochend zugesetztes W. gelöst und unter Zusatz von Krystallzucker in heißem Zustande mit Rindertalg innig gemischt wird.

Kl. 85b. Nr. 282731 vom 8/10. 1913. [17/3. 1915].

Ölwerke Stern-Sonneborn, Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zum Verhindern des Kesselsteinansatzes aus enthärtetem Wasser*, dadurch gekennzeichnet, daß man das in bekannter Weise enthärtete und möglichst geklärte Speisewasser vor dem Eintritt in den Kessel oder in diesem selbst mit einem das Festsetzen des Kesselsteins verhindernden organischen Extrakt versetzt. Einen besonders guten Effekt liefert dagegen die Kombination der Vorenthärtung mit Natriumphosphat, verbunden mit dem Zusatz organischer Extrakte. In dieser Kombination wirken die organischen Extrakte derart, daß die geringen Mengen noch vorhandener Kesselsteinbildner als Schlamm ausgeschieden werden, und die dabei entstehenden Schlammengen sind so gering, daß sie auch bei längerem, ununterbrochenem Betrieb nicht störend wirken.